

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**И.В. Соколова, О.Н. Чайковская,
Н.О. Вершинин**

Фотореакторы

Учебно-методическое
пособие

Томск
2014

И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, Н.О. Вершинин
Фотореакторы : учеб.- метод. пособие. – Томск: Томский
государственный университет, 2014. – 68 с.

В пособии изложены теоретические основы протекания фотохимических процессов, характеристики различных источников света, типы фотореакторов, описание их возможностей в изучении кинетики и механизмов фотохимических процессов, а также использование фотореакторов при решении различных прикладных задач. Пособие адресовано студентам старших курсов физических и химических специальностей в рамках курсов "Фотохимия", "Охрана окружающей среды и рациональное природопользование" «Межмолекулярные взаимодействия» и «Физико-химические методы анализа» (в том числе для специализаций "Фотохимия" и "Охрана окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность").

Рассмотрено и утверждено методической комиссией химического факультета, протокол № 16 от « 16 » апреля 2014 г.

Председатель методической комиссии,

доцент

В.В. Хасанов

Учебное пособие подготовлено с частичным использованием средств гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-1305.2014.2 и Минобрнауки России (задание №2014/223, код проекта 1766).

© Томский государственный университет, 2014

© И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, Н.О. Вершинин, 2014

Содержание

Предисловие	4
Природа и свойства электронно-возбужденных состояний	6
Источники света	17
Фотолиз	28
Типы фотореакторов	37
Фотохимические иммерсионные реакторы	39
Проточные реакторы	42
Фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки	44
Низкотемпературные иммерсионные фотохимические реакторы	47
Применение фотореакторов к решению различных прикладных задач	50
Фотохимия в химическом синтезе	50
Применение фотореакторов для решения задач, связанных с загрязнением окружающей среды	56
Заключение	64
Контрольные вопросы	66

Предисловие

Современная фотохимия представляет собой быстро развивающуюся область физической химии. Фотохимия - это химия возбужденных частиц, и её предметом является изучение различных превращений возбужденной частицы: ее химические реакции либо излучательный или безызлучательный распад. Фотохимические процессы имеют огромное значение для жизни на Земле. И человек использует фотоактивацию светом в различных областях химии и физики: от создания новых сложных соединений и различных супрамолекулярных систем до накопления солнечной энергии. Элементарные процессы в возбужденных состояниях, химические реакции, диссоциация, изомеризация при воздействии естественных и искусственных источников возбуждения, а также излучение света электронно-возбужденными молекулами составляют основное содержание фотохимии. Исследуется кинетика фотохимических реакций и зависимость квантовых выходов фотопроцессов от различных условий, перенос энергии электронного возбуждения, сенсibilизированные фотопревращения. С использованием современных методов квантовой химии исследуются проблемы связи строения молекул с реакционной способностью возбужденных состояний. Изучается лазерно-индуцированная флуоресценция и низкотемпературный фотолиз. Проводится идентификация и количественное определение промежуточных продуктов фотохимических реакций. Разрабатываются новые типы сенсibilизаторов для фототехнологических и фотомедицинских

задач, а также процессы эффективного фоторазложения веществ, загрязняющих окружающую среду.

Фотохимия является частью химии высоких энергий - области науки, которая объединяет радиационную химию, фотохимию и плазмохимию. Важным для химии высоких энергий является то, что в систему вводится энергия, превышающая тепловую. В результате появляются термодинамически неравновесные концентрации высокоактивных интермедиатов - электронов, радикалов, ионов и возбужденных молекул. Экспериментальные методы, используемые в этих дисциплинах, позволяют выявлять структуру этих интермедиатов, изучать кинетику и устанавливать механизмы процессов с их участием.

К фотохимии очень близко подходит и фотофизика, фактически фотохимия и фотофизика представляют собой взаимопроникающие науки, в которых используются похожие методики, подходы и оборудование. Происходит постоянное совершенствование техники фотохимических и фотофизических исследований. Каждый фотохимик должен быть знаком с основными типами источников излучения, с устройством фотореакторов. В настоящем пособии дан обзор большинства известных на сегодняшний день фотореакторов, изложены принципы их работы и конструктивные особенности, а также их применение для решения прикладных фотохимических задач. Данное пособие может быть полезно для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области фотохимии и фотофизики, физической химии и спектроскопии, фотобиологии, фотомедицины и химии окружающей среды.

Природа и свойства электронно-возбужденных состояний

Фотохимические реакции вызываются поглощением видимого или ультрафиолетового (УФ) света. Возможно поглощение и в инфракрасной (ИК) области. При поглощении кванта света прежде всего изменяется распределение и энергетические состояния электронов в молекуле [1]. Энергии высшего занятого и низшего свободного электронных уровней в молекуле обычно настолько сильно отличаются, что вызвать возбуждение термически нельзя. Согласно фотохимическому закону Гротгуса (1817) и Дрепера (1843) фотохимические превращения вызывает лишь поглощенный веществом свет. Этот закон определяет необходимое, но недостаточное для протекания фотохимической реакции условие. Требуется сформулировать ещё два закона [2]:

Закон Вант-Гоффа (1904). Количество превратившегося в фотохимической реакции вещества пропорционально количеству поглощенной энергии света.

Закон Штарка-Эйнштейна (закон фотохимической эквивалентности) (1912). Каждый поглощенный квант света в первичном акте вызывает активацию только одной молекулы.

Поэтому для планирования фотохимических экспериментов необходимо знать области поглощения (максимумы поглощения) и молярные коэффициенты экстинкции соответствующих веществ, чтобы можно было выбрать подходящие источники излучения, материал реактора, фильтр, растворитель и т. д. Протекание фотохимических реакций зависит и от типа реакционноспособного возбужденного состояния молекулы. Поэтому при выяснении

механизмов фотохимических реакций прежде всего следует установить, протекают они через синглетное или через триплетное состояние. Электронно-возбужденные состояния содержат два неспаренных электрона на различных орбиталях, причем спины этих электронов могут быть одинаковы (параллельны) или различны (антипараллельны). Такие состояния будут соответственно триплетными и синглетными и будут отличаться друг от друга, имея различные физические и химические свойства.

Первоначально образованные при поглощении фотона возбужденные состояния почти всегда являются синглетными, поскольку практически все молекулы, встречающиеся, по крайней мере, в органической химии, имеют синглетное основное состояние (т. е. состояние с полностью спаренными электронами), а правила отбора требуют строгого сохранения спина при процессах поглощения. Полосы синглет- триплетного поглощения в спектрах поглощения некоторых соединений можно зарегистрировать на чувствительных спектрофотометрах. Эти полосы обычно усиливаются в присутствии парамагнитных частиц, таких, как молекулярный кислород, или при наличии тяжелых атомов, но в основном они намного слабее полос синглет-синглетного поглощения. То, что синглет-триплетные переходы вообще происходят, обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Влияние спин-орбитального взаимодействия проявляется в примешивании небольшого количества состояний синглетного характера к триплетным состояниям и наоборот, так что в этом случае уже не будет существовать "чисто" синглетных и триплетных состояний.

Согласно правилу Гунда [3], триплетные уровни лежат ниже, чем соответствующие им синглетные уровни. Излучательный переход между состояниями разной мультиплетности называется фосфоресценцией. Молекулы в триплетном состоянии в твердых растворах имеют большое время жизни, но в жидких растворах легко теряют свою энергию в различных безызлучательных процессах. Они могут дезактивироваться молекулами с неспаренными электронами, например кислородом, или в столкновениях с другими окружающими молекулами. Поэтому фосфоресценция в жидких растворах при комнатной температуре наблюдается чрезвычайно редко. Как правило, фосфоресценцию наблюдают в жестких средах или при пониженных температурах. Синглет-триплетное поглощение, как отмечено выше, очень слабо, поэтому заселение триплетного уровня происходит не через прямое поглощение света в полосе синглет-триплетного перехода, а путем интеркомбинационной конверсии через синглетное состояние (рис. 1). Важное значение для установления механизма имеет не только мультиплетность, но и орбитальная природа возбужденного состояния [4]. Если состояния S_1 и T_1 молекулы имеют сходные электронные распределения, то можно ожидать, что они будут обладать близкой химической активностью. Однако, синглет-триплетное расщепление, т. е. разность энергий синглета и соответствующего триплета, и отражает различие электронных распределений. Таким образом, в состояниях (n, π^*), в которых синглет-триплетное расщепление мало, распределения зарядов должны быть очень похожи. При этом оба состояния будут иметь сходные фотохимические свойства. Напротив, в случае большого

синглет-триплетного расщепления, как, например, для состояния (π , π^*) бензола, следует ожидать различия в фотохимических свойствах синглетов и триплетов.

За энергию синглетного или триплетного возбужденных состояний (E_S или E_T) обычно принимают разность энергий уровней $v=0$ возбужденного и соответствующего основного состояний. Поэтому спектроскопическими методами величину этих энергий определяют по положению 0,0-перехода. При наличии колебательной тонкой структуры легко провести измерения для состояний S_1 и T_1 , записывая спектры поглощения и (или) испускания, соответствующие переходам $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow T_1$. В отсутствие колебательной структуры энергии состояний грубо можно оценить из положения длинноволнового хвоста спектра поглощения, полученного при низкой температуре во избежание "горячих" полос.

Значительно сложнее определить энергии высших синглетов и триплетов. В этом случае нельзя использовать спектры испускания, поскольку молекулы обычно (если не наблюдается исключений) люминесцируют с нижних возбужденных состояний (правило Каша [5]). В переходах $S_0 \rightarrow S_n$ тонкая структура, как правило, отсутствует, и, кроме того, такие переходы сливаются с коротковолновым поглощением, соответствующим $S_0 \rightarrow S_1$. То же самое справедливо для высших триплетов. Однако, для многих целей достаточно знать энергию только нижних возбужденных состояний, представляющих наибольший интерес для фотохимиков.

При увеличении полярности растворителя длина волны λ_{\max} спектра поглощения некоторых систем сдвигается в сторону

больших длин волн (красный или батохромный сдвиг), а для других систем - в обратную сторону (голубой или гипсохромный сдвиг). Такие сдвиги дают информацию о природе переходов и позволяют оценить дипольные моменты возбужденных состояний. Это довольно трудная задача, и для правильной интерпретации необходимо учитывать взаимодействие растворенного вещества с растворителем (диполь-диполь, диполь-наведенный диполь, водородная связь), а также принцип Франка-Кондона [2, 6].

Этот принцип состоит в том, что электронные переходы являются настолько быстрыми (10^{-14} - 10^{-15} с) по сравнению с движением ядер в молекуле (10^{-12} - 10^{-13} с), что за время электронного перехода относительное расположение ядер и их кинетическая энергия практически не изменяются. Отсюда следует, что переход можно представить вертикальной линией, соединяющей различные поверхности потенциальной энергии, причем наиболее вероятным окажется переход на тот колебательный уровень, который имеет то же значение межъядерного расстояния в точке поворота колебаний. Только в том случае, если равновесные межъядерные расстояния в основном и возбужденных состояниях равны, наиболее интенсивным является переход 0-0.

В конденсированной фазе релаксация электронной и колебательной энергий возбужденных состояний является быстрым по сравнению с излучением процессом. Поэтому излучательный переход осуществляется с нулевого колебательного уровня самых нижних возбужденных состояний. Поскольку с увеличением энергии колебательные уровни сближаются вплоть до достижения континуума и, кроме того, в многоатомной молекуле кривая

потенциальной энергии переходит в многомерную поверхность, то данному электронному переходу соответствует множество колебательных переходов, расположенных достаточно близко и перекрывающихся с образованием широкой полосы поглощения. Несмотря на это, общая форма полосы поглощения определяется принципом Франка-Кондона, ее огибающая называется огибающей Франка-Кондона. Таким образом, принцип Франка-Кондона - "основной принцип внутримолекулярной энергетики" по А.Н. Теренину [7] - позволяет объяснить куполообразную форму полос электронного поглощения. Если учесть, что минимум потенциальной поверхности верхнего электронного состояния обычно находится при больших расстояниях, чем нижнего, то отсюда следует, что при электронном возбуждении верхнее состояние приобретает большой запас колебательной энергии [8]. Эта энергия приводит к неравновесным заселенностям колебательных уровней верхнего электронного состояния. Поэтому электронное возбуждение всегда сопровождается последующими процессами колебательной релаксацией.

Рассмотрим теперь колебательную релаксацию и другие безызлучательные переходы более подробно. Если возбужденные состояния возникают не в результате (0-0) перехода, то в момент образования помимо энергии электронного возбуждения они получают также избыточную колебательную и вращательную энергию. Поскольку скорость спонтанного испускания пропорциональна кубу частоты перехода, то испускание в инфракрасной области в результате перехода между колебательными состояниями имеет малую вероятность.

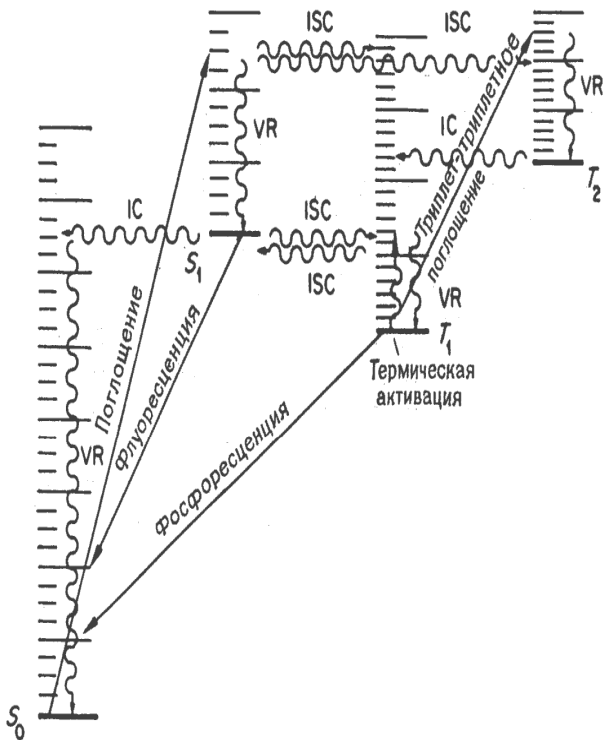


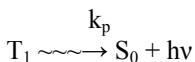
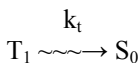
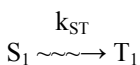
Рис. 1. Диаграмма Яблонского, показывающая излучательные и безызлучательные переходы в молекулах (VR – колебательная релаксация, IC – внутренняя конверсия, ISC – интеркомбинационная конверсия)

В конденсированной среде избыточная колебательная энергия молекул быстро теряется при столкновениях с окружающими молекулами, приводя к колебательной релаксации. При нормальных температурах процесс колебательной релаксации протекает за 10^{-12} - 10^{-14} с. В случае возбужденных молекул, слабо обменивающихся колебательной энергией со средой, или в парах низкого давления

может наблюдаться флуоресценция с колебательных уровней возбужденного синглетного состояния.

Внутренняя конверсия представляет собой разрешенный по спину безызлучательный переход между двумя состояниями одной мультиплетности. При этом переходы между верхними возбужденными состояниями являются очень быстрыми (константа скорости для этих процессов имеет величину порядка $10^{11} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$) и являются причиной крайне редкого испускания из верхних состояний. Вследствие высокой плотности возбужденных состояний S_n ($n > 1$) соответствующие поверхности потенциальной энергии расположены близко друг к другу или перекрываются, что заметно увеличивает скорость внутренней конверсии. Внутренняя конверсия $S_1 \rightsquigarrow S_0$ происходит достаточно медленно, в том числе и из-за большой разницы в энергиях состояний S_0 и S_1 , и с ней может конкурировать флуоресценция.

Спин-орбитальное взаимодействие оказывает влияние на следующие интеркомбинационные процессы:



Увеличение спин-орбитального взаимодействия приводит к:

1) росту заселенности состояния T_1 вследствие увеличения константы k_{ST} ;

- 2) росту выхода флюоресценции по сравнению с выходом флуоресценции;
- 3) уменьшению времени жизни флюоресценции.

Запрет интеркомбинационных переходов основан на предположении о том, что спиновый и орбитальный моменты валентных электронов не взаимодействуют друг с другом (квантуются раздельно). Это приближение выполняется для легких атомов и молекул, содержащих такие атомы (например, атомы водорода и углерода). В действительности спиновый и орбитальный магнитные моменты электрона взаимодействуют и эффективность этого взаимодействия можно охарактеризовать величиной константы спин-орбитального взаимодействия ζ , которая возрастает с увеличением заряда ядра (эффект тяжелого атома). Кроме того, величина спин-орбитального взаимодействия обратно пропорциональна величине синглет-триплетного расщепления. Спин-орбитальное взаимодействие проявляется уже в соединениях, содержащих такие гетероатомы, как O, N, S. Поскольку p-орбитали в этих соединениях локализованы на относительно тяжелых атомах и обладают повышенной по сравнению, например, с π -орбиталями электронной плотностью вблизи ядра, то процессы интеркомбинационной конверсии заметно облегчаются. Парамагнитные вещества, в частности, кислород и закись азота также существенно увеличивают спин-орбитальное взаимодействие и делают возможным при достаточно высоких их парциальных давлениях наблюдение спектров синглет-триплетного поглощения для некоторых веществ.

При фотовозбуждении в отличие от термической активации, заключающейся в молекулярных столкновениях, молекула, поглощая квант световой энергии в ИК-, видимом или УФ-диапазонах, переходит из основного в одно из электронно-возбужденных состояний. Энергии, при которых происходит такой переход, соответствуют интервалу длин волн от 100 до 1000 нм, или 120-1200 кДж/моль и вплоть до величин энергий, соответствующих их ионизации. Так, для молекул H_2 и CH_4 – это 15 и 13 эВ, соответственно ($1 \text{ эВ} = 96,47 \text{ кДж/моль}$). Таким образом, в результате фотовозбуждения молекула получает на порядок больше энергии, чем при термической активации [9]. При поглощении кванта света увеличивается потенциальная энергия электронов в молекуле, а вращательно-колебательная энергия ядер может, вообще говоря, и не измениться. С другой стороны возбужденное состояние может оказаться разрыхляющим, т.е. не имеющим минимума потенциальной энергии, и потому неустойчивым, сразу же приводящим к разрыву связи. Кроме того, в электронно-возбужденной молекуле энергия связи часто оказывается более низкой, а равновесное межъядерное расстояние – более длинным, чем в основном состоянии. Все эти факторы способствуют повышению реакционной способности молекулы в электронно-возбужденном состоянии по сравнению с основным, поэтому фотохимические реакции часто позволяют получать вещества, которые невозможно получить при помощи методов темновой химии. Человек использует такие процессы в различных областях: от создания новых сложных соединений до накопления солнечной энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976. 384 с.
2. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Учебное пособие / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
3. Applied Photochemistry. R. C. Evans, P. Douglas, H. D. Burrows. Eds. Springer Netherlands, 2013. 598 p.
4. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 446 с.
5. Takao I. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules // Chem. Rev. 2012. V.112. P. 4541–4568.
6. Imhof P., Kleinermanns K. Dispersed fluorescence spectra of chlorobenzene // Chem. Phys. 2001. V. 270. P. 227-236.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Изд-во Наука, Л., 1967. 616 с.
8. Наберухин Ю.И. Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосибирск: НГУ, 1973. 293 с.
9. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Изд-во "Экзамен", 2006. 415 с.

Источники света

При подборе подходящего источника оптического излучения для фотохимических исследований необходимо учитывать спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения) и спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность [1]. Для повышения точности и чувствительности фотохимических и люминесцентных измерений большое значение имеет стабильность работы источника. Источники оптического излучения обычно классифицируют на группы согласно природе используемого в них явления излучения [2] (рис. 2).

Прежде всего необходимо охарактеризовать естественное излучение. Спектральное распределение излучения солнца очень близко к распределению излучения черного тела при температуре $T_v = 6200$ К. Энергия солнечного излучения, достигающая верхних слоев атмосферы Земли, составляет приблизительно $0,135$ Вт см⁻². Поверхности земли на уровне моря в ясный день достигает около 75% этой величины на ширине экватора. Свет, достигающий поверхности земли, состоит из двух компонентов:

- 1) собственно солнечного света, т.е. излучения, поступающего непосредственно от солнца;
- 2) света небосвода, т.е. солнечного света, рассеянного в атмосфере Земли молекулами газов, каплями воды, частицами пыли, дыма, солей.

Облака очень эффективно отражают и рассеивают излучение солнца и излучение от поверхности земли.

Спектр дневного света у поверхности земли из-за влияния аэрозолей и облаков очень переменчив. Он также сильно различается для разных мест и разных времен года. Ультрафиолетовая часть спектра дневного света является переменной ввиду того, что солнечное излучение в атмосфере в определенных диапазонах спектра поглощается молекулами озона, углекислого газа и воды. Ультрафиолетовая граница спектра дневного света находится около 290 нм.

Иногда УФ-излучение разделяют на три диапазона: ближнее УФ-излучение 310 -380 нм; дальнее УФ-излучение 200 - 310 нм; вакуумное УФ-излучение 10 - 200 нм. Природное УФ-излучение и УФ-излучение, получаемое от искусственных источников, вызывают многообразные фотобиологические явления.

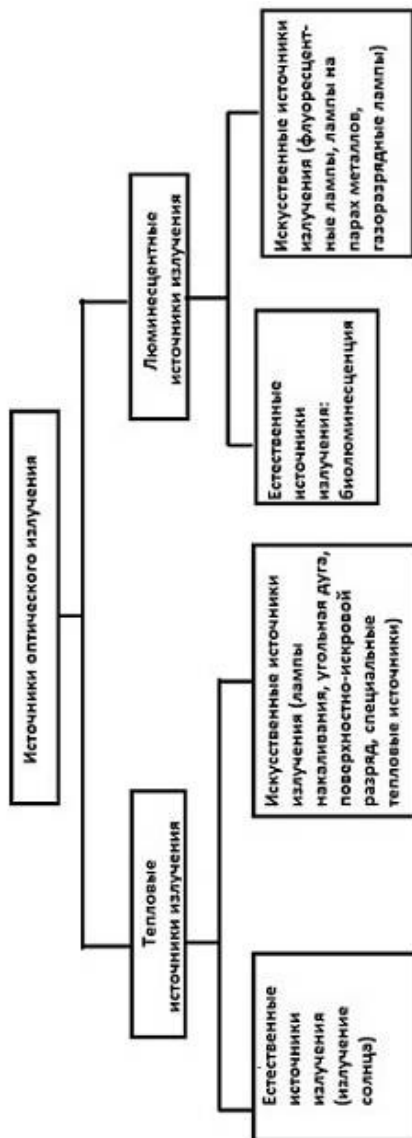


Рис. 2. Общая классификация источников оптического излучения [2]

В основе этих явлений лежат фотопревращения белков, липидов, нуклеиновых кислот и других соединений [3]. В биологических и медицинских исследованиях УФ-излучение по биологическому критерию (по различию в способности вызывать эритему - покраснение кожи) разделяют на три диапазона:

1) УФ-А – диапазон 315 - 400 нм; в него включают часть видимого фиолетового спектра;

2) УФ-В – диапазон 280 - 315 нм;

3) УФ-С – длины волн меньше 280 нм.

Одним из наиболее широко используемых источников ультрафиолетового и видимого света для проведения фотохимических экспериментов являются ртутные лампы. Излучение, возникающее при работе ртутных ламп, связано с переходами между соответствующими энергетическими уровнями возбужденного атома ртути. В зависимости от давления паров ртути, развивающегося при работе, различают лампы низкого давления – 0.1 – 100 Па (БУВ), среднего давления – 0.01 – 0.1 МПа и высокого давления – более 0.1 МПа (ДРШ и ПРК). Распределение энергии по спектру для разных ртутных ламп приведено в таблице 1. Кроме ртутных ламп широкое применение в фотохимических исследованиях находят ксеноновые лампы. Ксеноновые лампы в отличие от ртутных ламп излучают непрерывный спектр в ультрафиолетовой и видимой области (рис. 3). В качестве источников света в видимой области могут быть использованы лампы накаливания. Для фотохимических исследований в видимой области наиболее удобными являются галогенные лампы, спектр сравнению с обычными лампами накаливания.

Таблица 1

Спектральное распределение энергии излучения ртутных ламп

λ , нм	Относительная энергия, %	
	Ртутная лампа низкого давления	Ртутная лампа высокого давления
254	100	36
265	0,9	14
297	0,6	17
302	0,4	30
313	2,8	60
365	2,2	100
405	1,6	42
436	1,1	61
546	1,6	89
578	0,5	87

Таблица 2

Длины волн излучения некоторых эксимеров

Эксимер	Длина волны (нм)	Эксимер	Длина волны (нм)
Хе ₂ *	172	ХеВr*	283
КгСl*	222	ХеСl*	308
Сl ₂ *	259	l ₂ *	342

В качестве источников света можно использовать светодиоды, которые излучают в узкой части спектра с перекрытием области от ближнего УФ до ИК [4]. Светодиоды имеют высокий квантовый выход по свету - 55% в красной области и 35% в синей. Они механически прочны, срок их службы может достигать 100 тысяч часов. Светодиоды разных конструкций излучают в телесном угле от 4 до 140 градусов. Параметры светодиодов сильно зависят от тока, поэтому его необходимо стабилизировать.

При фотохимических методах чрезвычайно большое значение имеют характеристики источников излучения.

Наряду с исследованиями выше описанных источников и лазеров изучались также условия получения спонтанного УФ-излучения или вакуумного УФ-излучения (ВУФ) эксимерных и эксиплексных молекул. Было обнаружено, что часто способы и режимы возбуждения эксимерных и эксиплексных сред, имеющие ограниченные возможности для получения лазерной генерации, пригодны для формирования спонтанного излучения различных длин волн (таблица 2).

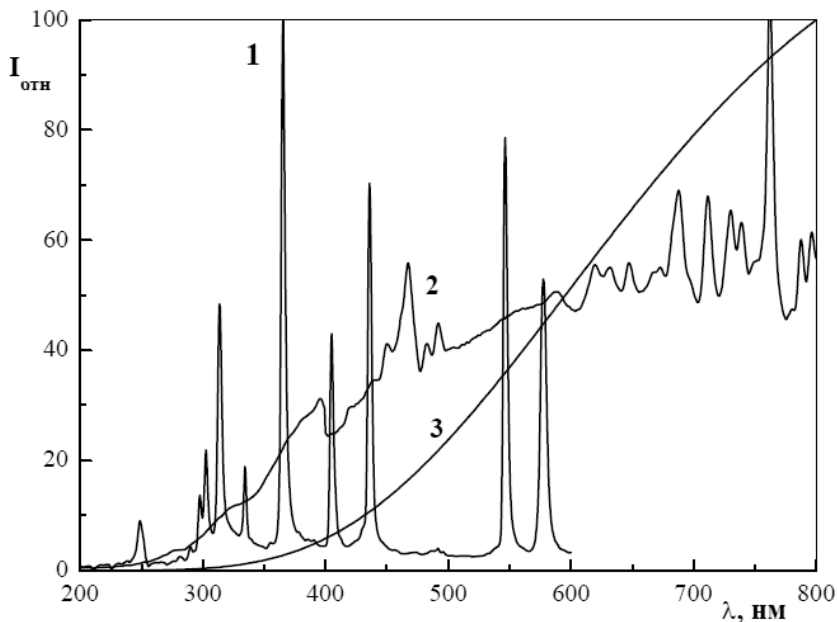


Рис. 3. Относительное излучение источников света: 1 – ртутная лампа высокого давления ДРШ-250, 2 – ксеноновая лампа (150 Вт), 3 – галогенная лампа накаливания КГМ-100

В последнее время все больше внимания уделяется эксилампам в качестве источников света. Эксилампы как источники спонтанного излучения, являются сравнительно молодым семейством источников света. Они оказались достаточно недорогими источниками излучения (цена эксилампы, по крайней мере, на порядок меньше цены УФ- или ВУФ-лазера). Значительных успехов в исследовании и разработке эксиламп достигли ученые Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) [5]. Получать эксимерную и эксиплексную люминесценцию можно различными способами (электроразрядное возбуждение в сверхзвуковом потоке плазмы, возбуждение мощными рентгеновскими вспышками, пучком электронов в тлеющем и коронном разрядах). Для эксиламп с рабочими средами на основе смесей инертных газов с галогенами наибольшие ресурсы достигнуты в случае безэлектродных типов разряда - емкостного и барьерного [6]. При этом рабочая смесь находится в замкнутой кварцевой колбе, форма которой зависит от типа разряда.

Эксиплексы и эксимеры, излучающие в лампах, являются неустойчивыми химическими соединениями, имеющими прочную химическую связь в электронно-возбужденных состояниях и легко диссоциирующими в основном состоянии. Их спонтанный распад на отдельные атомы сопровождается высвечиванием характерного для данной молекулы кванта света с энергией от 3 до 10 эВ. Свет излучается за счет распада эксимерных молекул (эксимеров) - от англ. *excited dimer; eximer* - возбужденный димер, если речь идет о молекуле, состоящей из двух одинаковых атомов (например, Xe_2^*)

или эксиплексных молекул (эксиплексов, - от англ. *excited complex*; *exciplex* - возбужденный комплекс), если речь идет о гетероатомной молекуле (например, XeCl^*). В зависимости от сорта газа и условий возбуждения рабочей среды и эксимеры, и эксиплексы могут образовываться по различным механизмам, а характерное время жизни возбужденных молекул составляет 10^{-7} - 10^{-9} с [6]. Природа химической связи в эксимерной или эксиплексной молекуле может быть различной: ковалентной (димеры атомов II группы), ридберговской (димеры инертных газов) или связью с переносом заряда (галогениды инертных газов).

Физическими и техническими предпосылками для фотохимических применений являются следующие свойства эксиламп:

- узкополосный спектр излучения (за исключением многополосных эксиламп);
- высокая энергетическая светимость в областях длин волн, где отсутствуют эффективные источники излучения других типов;
- отсутствие ртути в составе газовой смеси, что лучше соответствует экологическим стандартам (исключая эксилампы на галогенидах ртути HgX^*);
- широкие возможности в конструктивном исполнении, так как эксилампы обладают определенной геометрической гибкостью, обеспечивая возможность облучения различных объектов и сред;
- энергии фотонов от 3 до 10.5 эВ, достаточные для применения практически во всех известных фотопроцессах, в которых необходимо УФ или ВУФ-излучение;

- значительные полезные сроки службы (от 1000 до 10000 часов).

Общий вид одной из конструкций эксилампы изображен на рис. 4.

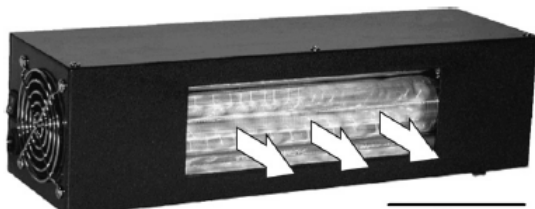


Рис. 4. Общий вид портативного облучателя

Осуществление формирования излучения эксимерных и эксиплексных молекул, используемых в эксилампах, возможно различными путями. Это может быть фотовозбуждение (люминесценция), возбуждение электронным и ионным пучком, возбуждение электрическим полем (электролюминесценция) и другими способами. Электролюминесцентный способ возбуждения выгодно отличается относительной простотой, технологичностью и широкой временной модуляцией импульсов возбуждения. Большинство других способов возбуждения эксиламп не позволяют обеспечить импульсно-периодический режим работы с высокой частотой повторения импульсов излучения. Поэтому сегодня на практике наиболее часто применяется электроразрядное возбуждение. В зависимости от требуемых выходных параметров эксилампы используется тот или иной тип электрического разряда, соответствующая рабочая среда и источник питания [5].

Применение эксиламп в фотохимии, микроэлектронике, фотобиологии, фотомедицине и аналитической химии постоянно расширяется (рис. 5). Во всём мире наблюдается экспоненциальный рост числа патентов на эксилампы и их использование [8]. Ежегодно появляются новые фирмы и группы, занятые исследованием или выпуском эксиламп или использующие их в качестве компонентов для различного оборудования. Как мы увидим ниже, такие лампы часто используются и в современных типах фотореакторов.



Рис. 5. Общая картина применения эксиламп [7]

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа: Учебное пособие для вузов. СПб.: ОАО "Издательство Химиздат", 2003. 226 с.

2. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике: Т. 1. М.: Мир, 1985. 608 с.
3. Рощупкин Д.И., Артюхов В.Г. Основы фотобиофизики: Учеб. пособие. Воронеж: ВГУ, 1997. 116 с.
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Учебное пособие / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. М.:Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
5. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. – Томск : СТТ,2011. 512 с.
6. Соснин Э.А. Эксилампы и новое семейство излучателей на их основе // Светотехника. 2006. № 6. С. 25-31.
7. <http://www.hcei.tsc.ru/index.html>
8. Соснин Э.А. Закономерности развития газоразрядных источников спонтанного излучения: руководство для разработчика. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. 106 с.

Фотолиз

Термин *фотолиз* используется в фотохимии двояко: с одной стороны - для обозначения процесса, при котором поглощение света приводит к разрыву химической связи. Продуктами фотолиза могут молекулы и атомы (фотодиссоциация), свободные радикалы и ионы (фотоионизация). С другой стороны, под фотолизом понимается метод исследования фотопревращений. В этом случае различают прямой и сенсibilизированный фотолиз, а также импульсный фотолиз. Некоторые возможные химические превращения при прямом фотолизе приведены на рис. 6.

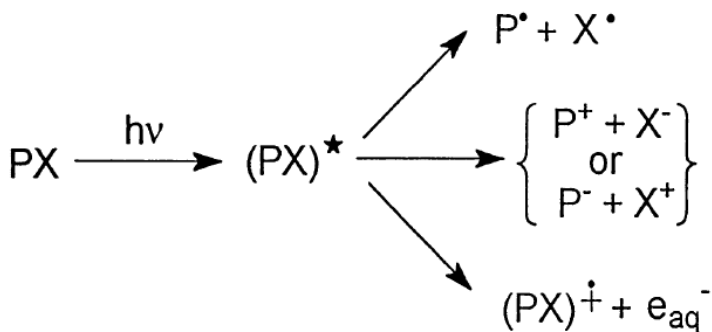


Рис. 6. Возможные фотопревращения при прямом фотолизе [1]

При люминесцентных измерениях возникают ситуации, когда необходимо предупредить возможное фоторазложение (фотолиз) образца. В таком случае рекомендуется облучать анализируемый объект лишь в течение короткого периода времени, необходимого для измерения. Фотолиз можно также уменьшить путем подбора длины волны возбуждающего света и понижения его интенсивности

в результате использования более узких щелей монохроматора или введения нейтрального оптического светофильтра [2].

Кроме *прямого фотолиза* во многих случаях возможно протекание *сенсibilизированного фотолиза*. Фотосенсibilизаторы - соединения, которые поглощают свет и переходят в возбужденное состояние, а затем переносят энергию возбуждения на другие молекулы или на кислород (с образованием синглетного кислорода).

Сенсibilизированный фотолиз (сенсibilизированная реакция) имеет важное значение из-за высокой эффективности процессов переноса энергии и относительно большого времени жизни триплетных состояний. Приступая к изучению таких процессов, исследователь должен задать себе следующие вопросы [3]:

- Что представляют собой спектры поглощения донора и акцептора энергии?
- Какую энергию имеют триплетные уровни донора и акцептора энергии?
- Каков выход интеркомбинационной конверсии из состояния S_1 в молекуле сенсibilизатора?
- Какие химические реакции могут претерпевать триплетные молекулы сенсibilизатора и акцептора?
- Могут ли продукты реакции поглощать свет или тушить триплетные состояния?

Очень важно знать спектры поглощения, так как желательно, чтобы весь возбуждающий свет или по крайней мере большая его часть поглощалась сенсibilизатором. Если же акцептор имеет значительное поглощение в той же области, что и сенсibilизатор, то может доминировать прямая фотохимическая реакция акцептора.

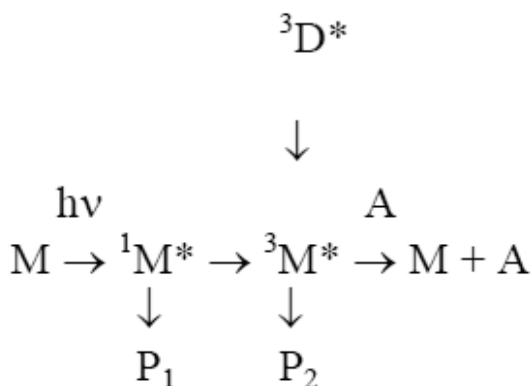
Информация о положении триплетных уровней донора и акцептора энергии имеет большое значение потому, что триплет-триплетный перенос идет с диффузионной константой скорости только тогда, когда триплетный уровень донора лежит выше триплетного уровня акцептора. Величину триплетной энергии можно найти по спектрам фосфоресценции, по спектрам поглощения (синглет-триплетный переход, усиленный влиянием возмущения), а также из закономерностей протекания фотосенсибилизированных реакций. Необходимо также, чтобы у предполагаемого сенсibilизатора был велик выход триплетов.

Перечисленным требованиям хорошо удовлетворяют карбонильные соединения, имеющие высокий триплетный уровень, длинноволновую полосу поглощения и высокий выход триплетов. Данные по характеристикам триплетных сенсibilизаторов можно найти в работах [3–5].

Различают химическую и физическую сенсibilизацию [6]. Суть химической сенсibilизации заключается в том, что возбужденные молекулы сенсibilизатора вступают в химическую реакцию с каким-либо реагентом, например, растворителем, образуя при этом активную промежуточную частицу (чаще всего радикал). Затем в результате термических реакций эта промежуточная частица приводит к образованию продуктов и регенерации сенсibilизатора, т.е. при химической сенсibilизации не происходит образования возбужденных молекул реагентов. Примером такого процесса может служить сенсibilизированное бензофеноном фотоокисление спиртов.

Физическая сенсбилизация – перенос электронной энергии от возбужденной молекулы сенсбилизатора (донора) к невозбужденным молекулам реагента (акцептора). Поскольку молекулы в состояниях S_1 и T_1 могут вступать в разные реакции, возникает необходимость преимущественного заселения того или иного состояния с использованием процессов переноса энергии (тушения возбужденных состояний), т.е. осуществления фотосенсбилизированных процессов. В частности, в случае протекания процесса по схеме, приведенной ниже, можно либо подавить образование продукта P_2 , используя тушитель A с энергией триплетного состояния меньше чем у ${}^3M^*$, или наоборот получить только этот продукт, используя фотосенсбилизатор D с большей энергией триплетного состояния.

Достаточно подробная сводка данных об энергиях синглетных и триплетных состояний соединений, используемых в качестве сенсбилизаторов, приведена в монографии [4].



Импульсный фотолиз является наиболее типичным методом проведения экспериментов с временным разрешением в фотохимии. Метод был первоначально разработан Дж. Портером в конце 1940-х годов с целью идентификации промежуточных продуктов реакции в фотохимических системах. Стационарные концентрации промежуточных продуктов - атомов, радикалов или возбужденных соединений - обычно слишком малы для того, чтобы зарегистрировать их по спектрам поглощения. Однако при использовании импульсного источника света высокой интенсивности удается получить концентрации короткоживущих промежуточных соединений, достаточные для спектроскопического наблюдения [7]. По спектру оптического поглощения можно следить за изменением концентрации промежуточного соединения в зависимости от времени и получать кинетические данные, например, времена жизни радикалов. С помощью информации, полученной в экспериментах по импульсному фотолизу и касающейся природы и химической активности промежуточных продуктов, устанавливаются механизмы фотохимических реакций. Возможности этого метода, с помощью которого можно регистрировать образование короткоживущих возбужденных состояний молекул, радикалов, ион-радикалов, ионов, комплексов и других нестабильных частиц, были высоко оценены и Дж. Портер получил Нобелевскую премию в 1967 г. В настоящее время импульсный фотолиз является основным и наиболее популярным методом изучения быстрых и сверхбыстрых фотохимических и фотофизических процессов. Он используется для исследования реакций в газовой фазе, в молекулярных пучках, в растворах, в

замороженных средах и твердых полимерных пленках [6]. За пятьдесят лет развития временное разрешение импульсного фотолиза увеличилось на 12 порядков: с миллисекунд до фемтосекунд.

Принципиальная схема импульсного фотолиза приведена на рис. 7. Конденсатор (6) заряжается до определенного напряжения, а затем разряжается через импульсную лампу (5), свет которой поглощается реакционной системой, находящейся в кювете (4). Образующиеся короткоживущие продукты регистрируются обычно спектральным методом, хотя могут использоваться и другие методы, например, кондуктометрия, ЭПР. Для этого используется свет спектроскопической лампы (1). Свет, прошедший через кювету, регистрируется после прохождения через монохроматор (7) фотоумножителем (8), выход которого соединен с осциллографом (9).

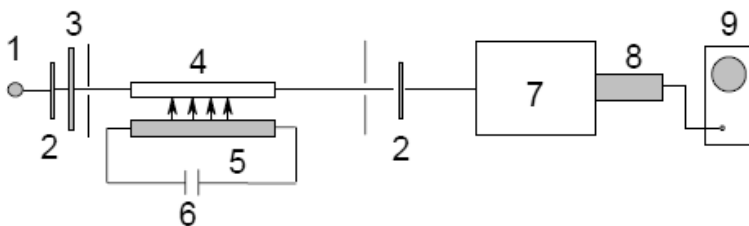


Рис. 7. Принципиальная схема лампового импульсного фотолиза [8]:

1 – спектроскопическая лампа, 2 – линза, 3 – фильтр, 4 – кювета с образцом, 5 – фотолитическая лампа, 6 – высоковольтный конденсатор, 7 – монохроматор, 8 – фотоумножитель, 9 – осциллограф.

Импульсный фотолиз с использованием импульсных ламп позволяет исследовать короткоживущие промежуточные продукты

фотохимических процессов начиная с микросекундного диапазона. Изучение промежуточных продуктов в наносекундной области проводится на установках импульсного фотолиза с использованием света лазеров.

Принципиальная схема лазерного импульсного фотолиза, работающего в наносекундной области, практически не отличается от лампового импульсного фотолиза. При использовании пикосекундных или более коротких лазерных импульсов для возбуждения реакционной системы принципиально меняется система регистрации короткоживущих продуктов. Световая вспышка, вызывающая возбуждение или фотолиз молекул исследуемого вещества, генерируется лазером с пассивной синхронизацией мод, оснащенный системой выделения одиночного импульса из цуга. Хотя пикосекундная импульсная спектроскопия опирается на методику двух вспышек - возбуждающей и зондирующей, - импульс зондирующего света обычно получается за счет преобразования части света возбуждающей вспышки, а необходимая короткая временная задержка легко достигается благодаря конечной скорости света. Зондирующий световой пучок направляется по варьируемому более длинному оптическому пути. Прорыв в фемтосекундную область впервые осуществлен с лазером непрерывного действия на красителе, когда удалось получить импульсы длительностью 0,1 пс, 100 фс. Дальнейшее развитие фемтосекундных лазеров связано с использованием нелинейных свойств среды, возникающих в поле мощного лазерного излучения [6]. Нелинейные свойства среды проявляются в том, что ее показатель преломления начинает зависеть от интенсивности

излучения. Впервые эффекты нелинейных свойств среды использовали для получения сверхкоротких импульсов в лазере непрерывного действия на титан-сапфире. Эти лазеры могут генерировать импульсы длительностью от десятков до 5-6 фемтосекунд (такие предельные значения соответствуют двум-трем периодам световых колебаний). Использование пико- и фемтосекундных импульсов для возбуждения реакционной системы должно сопровождаться существенным изменением системы регистрации. От кинетической фотометрии, которая обычно используется в микро- и наносекундном диапазоне, переходят к импульсной спектроскопии с регистрацией спектра промежуточного поглощения в определенный момент времени. Временная развертка осуществляется введением оптической линии задержки между фотолизирующим и зондирующим импульсами. Эксперименты в фемтосекундной временной шкале касаются процесса поглощения света и самых ранних стадий превращения энергии, вызывающего химические и физические изменения вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Applied Photochemistry. Eds: R. C. Evans, P. Douglas, H. D. Burrow. Springer Netherlands, 2013. 598 p.
2. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа: Учебное пособие для вузов. СПб.: ОАО "Изд-во Химиздат", 2003. 226 с.
3. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. 328 с.
4. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976. 384 с.

5. CRC Handbook of organic photochemistry and photobiology / ed. by William M. Horspool, Francesco Lenci. 2nd ed. London New York Washington. CRC PRESS, 2003. 2896 p.
6. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Учебное пособие / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
7. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М.: Мир, 1991. 304 с.
8. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. 125 с.

Типы фотореакторов

Реактор - аппарат, в котором осуществляют химические реакции. Химические реакторы – самый важный вид химической аппаратуры. Соответственно, фотохимический реактор - аппарат, в котором осуществляют фотохимические реакции. В них не только совершаются превращения, но и протекают сопутствующие процессы массо- и теплообмена и интенсивное движение среды. От правильности выбора типа и конструкции реактора и режима его работы в наибольшей степени зависит эффективность и безопасность процесса в целом. К фотохимическим реакторам предъявляются следующие требования [1]:

- эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов;
- расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать максимальную вероятность поглощения ими света;
- конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона;
- избыточное тепло должно отводиться;
- перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным, особенно при работе с концентрированными растворами, когда свет не может проникать через всю толщину раствора.

Для достижения при фотохимической реакции высокой степени превращения вещества необходимо, чтобы свет, являющийся участником реакции, возможно полнее поглощался фотохимически

активным исходным соединением. Этим определяются особенности конструкции аппаратов и методов проведения реакций.

Выбор наиболее подходящего источника излучения для данной фотохимической реакции начинают с изучения спектров поглощения реагентов и растворителя в том фазовом состоянии, в котором они будут участвовать в фотохимической реакции. Затем подбирают источник излучения, дающий максимальную энергию при длине волны найденной полосы поглощения. Длины волн полос излучения источника и поглощения реагентов должны совпадать. Все излучение, испускаемое помимо этого, приводит к побочным фотохимическим реакциям. Чтобы получить более чистый продукт, часто бывает достаточно установить нужный светофильтр.

Свет, попадающий в реактор через входное окно, обычно полностью поглощается в тонком слое непосредственно вблизи этого окна. В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, интенсивность параллельного пучка света, падающего на образец, экспоненциально уменьшается с увеличением толщины образца [2]. Для поглощения 90% (оптическая плотность $D = 1$) толщина слоя составляет $d_{90} = 1/\epsilon c$, где ϵ - молярный коэффициент экстинкции; c - концентрация поглощающего вещества. Раствор вещества с $\epsilon = 10^4$ при концентрации 10^{-3} моль/л поглощает 90% света уже в слое толщиной 1 мм. Поэтому в статических условиях в тонком слое, где происходит реакция, исходное вещество очень быстро расходуется, поэтому слой необходимо обновлять. Так при интенсивности облучения 0.01 эйнштейн/(ч см^{-2}) и квантовой эффективности, равной 1 запас вещества в слое d_{90} израсходуется уже через 0.017 с. Кроме того безызлучательные процессы дезактивации и

поглощение ИК-составляющей светового потока вызывают значительное выделение тепла, которое может привести к локальному повышению температуры. Поэтому необходимо очень эффективное перемешивание реакционной массы (мешалки, встряхивание, барботирование газа). Выход реакции уменьшается, если в реакторе кроме фотохимически активного вещества присутствуют другие, которые могут поглощать возбуждающий свет (реагенты, продукты реакции, растворитель, примеси). Необходимо применять растворители и исходные вещества высокой частоты и быстро выводить из реактора поглощающие свет продукты реакции и неактивные вещества.

Этим определяются различия и конструктивные особенности фотореакторов.

Фотохимические иммерсионные реакторы

В фотохимических реакторах этого типа источник излучения погружен в сосуд с реагентами, поэтому такие реакторы называют также реакторами с погружными лампами. Такие реакторы очень эффективны, так как в них используется почти все излучение источника света. Для таких реакторов необходимо компактное объединение источника света, фильтрующего устройства и охлаждения. Так как корпус погружной лампы находится в непосредственном контакте с реакционной массой, большое значение имеет регулирование температуры. При этом вблизи лампы поддерживается температура, оптимальная для ее работы, и одновременно в реакционном объеме - температура, выбранная для реакционной массы.

В простейшем фотореакторе излучатель 1 (рис. 8, а) погружают в коаксиально расположенные цилиндрические сосуды, один из которых (2) является охлаждающей рубашкой, а 3 – фотохимическим реактором. Охлаждающая рубашка предотвращает непосредственный контакт нагретой поверхности излучателя с поверхностью реактора; она особенно сильно охлаждает ближайший слой реакционной массы, где скорость реакции максимальна. Очень мощные лампы заранее оборудуются воздушным или водяным охлаждением для отвода тепла при работе лампы. Иногда вместо охлаждающей воды в рубашку 2 подают из термостата окрашенный раствор, выполняющий одновременно функции хладагента и цветного светофильтра, отсекающего свет нежелательного диапазона длин волн. Для выполнения роли хладагента температуру раствора регулируют, перекачивая через термостат.

Кинетику фотореакций в реакторах с погружными лампами контролировать очень трудно, так как нельзя точно определить квантовую интенсивность и степень превращения из-за плохой монохроматичности и трудностей непрерывного определения концентраций [2].

Для постоянного обновления слоя в непосредственной близости от погружной лампы необходимо очень интенсивное перемешивание. Магнитная мешалка пригодна для этого лишь при достаточно больших размерах. Так как рабочий объем реактора имеет форму полого цилиндра, то движение жидкости только у дна малоэффективно для перемешивания всей реакционной массы. Этот

недостаток устраняется, если перемешивание производить струей газа, который вводится в нижнюю часть реактора.

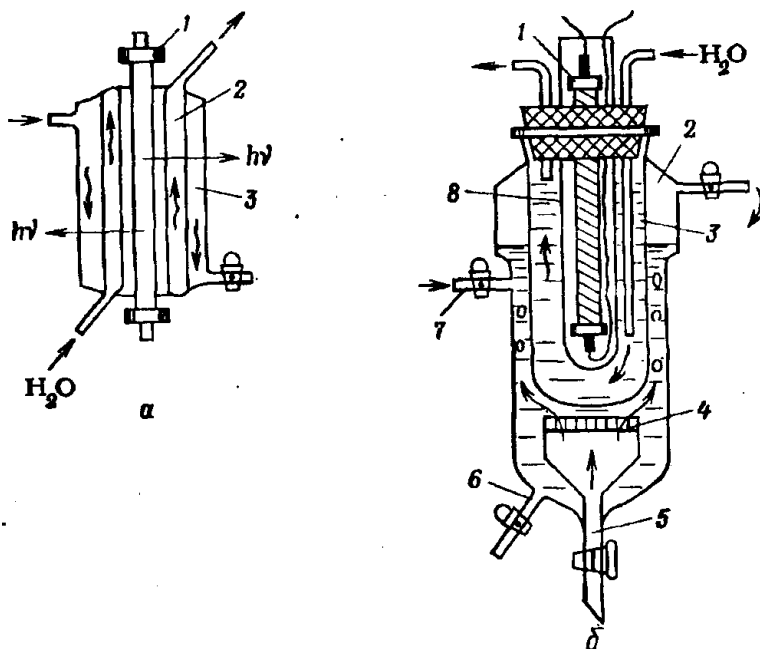


Рис. 8. Фотохимические реакторы для ртутных ламп среднего давления, водяной рубашкой (а) и с фильтром (б) [4]; б: 1 – лампа; 2 – реакционный сосуд; 3 – рубашка холодильника; 4 – пористая стеклянная пластинка; 5 – трубка для ввода газа; 6 – трубка для вывода продуктов реакции; 7 – трубка для ввода реагентов; 8 – гильза излучателя

В случае, если в жидкую реакционную смесь надо вводить газ (окисление, хлорирование и др.), для чего служит пористая стеклянная пластинка 4, дробящая газ на мельчайшие пузырьки, одновременно перемешивающие раствор, то используется фотореактор 2 другого типа (рис. 8, б). Излучатель 1 охлаждается

проточной водой в холодильнике 3, от которого он отделен кварцевой гильзой 8. Для реакций, при которых газ реагирует с жидкостью или которые проводят в инертной атмосфере, такой вид перемешивания наиболее удобен.

Поднимающиеся пузырьки газа рассеивают свет (полное внутреннее отражение) и тем самым увеличивают активный путь света в реакционной смеси. Продувание реактора газом может, однако, приводить и к нежелательному испарению больших объемов растворителя, реагентов или продуктов реакции [1]. Чтобы свести этот эффект к минимуму, необходимо пользоваться специальными конденсирующими устройствами.

Проточные реакторы

Наилучшее перемешивание и постоянное обновление реагирующего слоя достигается при рециркуляции реакционной массы. При этом "мертвый объем", в котором реакция не протекает, получается относительно небольшим.

Лабораторный макет проточного кольцевого реактора представлен на рис. 9. В состав комплекса входят системы контроля и регистрации убыли токсичных веществ после УФ обработки (6). С помощью спектрометра регистрируются спектры поглощения и флуоресценции, по которым можно судить о процессах, происходящих в основном и возбужденных состояниях исследуемых молекул и их фотопродуктах. Центральное место в реакторе занимает KгCl* эксилампа с длиной волны излучения 222 нм, имеется также ХеCl* эксилампа с длиной волны 308 нм.

Кроме того, к установке можно подключать вакуумноультрафиолетовую

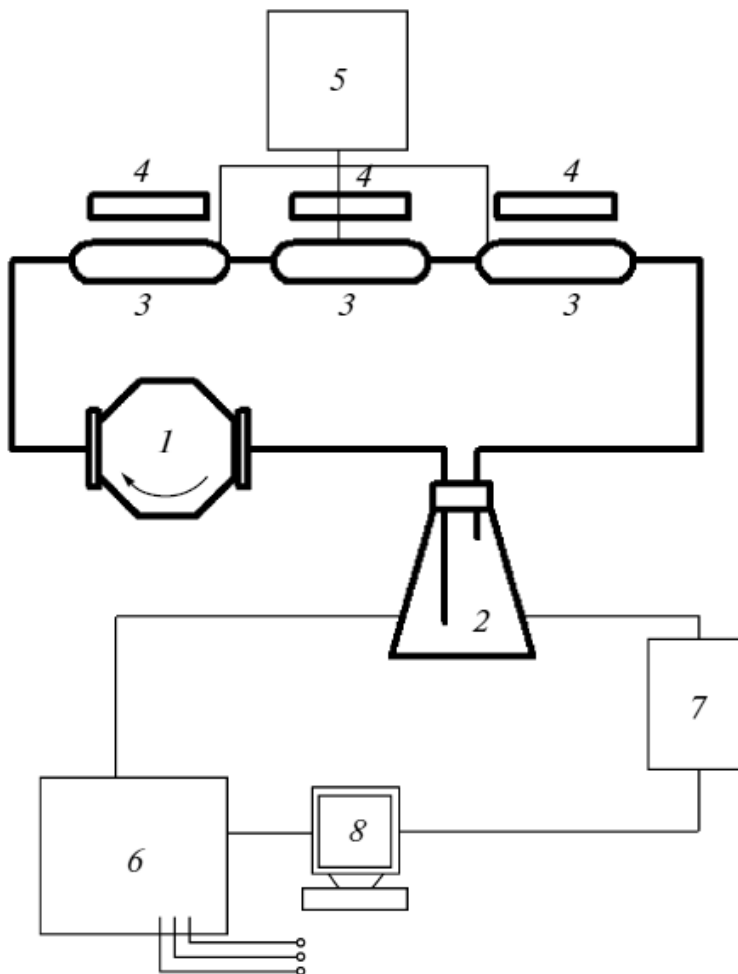


Рис. 9. Схема проточного реактора [4]. 1 – перистальтический насос; 2 – стеклянный сосуд с исследуемым раствором; 3 – эксимеры; 4 –

вентиляторы; 5 – блок питания эксиламп; 6 – система диагностики; 7 – сосуд для сбора CO₂; 8 – компьютер

(ВУФ) эксилампу. Для сбора диоксида углерода, образование которого указывает на степень эффективности утилизации токсичных соединений, служит стеклянный сосуд 7. Энергопотребление не превышает 100 Вт. Реактор разработан для учебных целей, однако его можно применять при создании промышленных реакторов [4]. Возможно дополнение системы блоком для фотокаталитической деградации (частицы TiO₂ и SnO₂). Описанный проточный реактор удобен и прост в эксплуатации и может быть использован для учебных целей, а также в длительных экспериментах для изучения механизмов воздействия УФ излучения различной длины волны и мощности на органические устойчивые токсичные соединения. Реактор может быть адаптирован для работы по исследованию влияния УФ излучения на последующую биотрансформацию органических соединений.

Возможно использование нескольких связанных между собой реакторов, в этом случае можно говорить о каскадных схемах облучения. Использование проточных реакторов и дает наилучшие результаты либо когда концентрация растворенного органического вещества невелика, либо когда применяется каскад из нескольких фотореакторов. Применение рециркуляции позволяет, во-первых, быстрее осуществлять минерализацию, а, во-вторых, приводит к образованию значительно меньшего количества недоокисленных и, возможно, токсичных продуктов [5].

Фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки

В классических фотореакторах (иммерсионных или с внешним расположением источника излучения), несмотря на энергичное перемешивание реакционной смеси, может происходить осаждение продуктов на стенках реакторов.

Образующиеся при этом пленки или слои фотопродуктов поглощают или рассеивают свет, что может существенно уменьшать выход фотохимической реакции [1]. Одним из возможных способов борьбы с этой проблемой является применение реакторов, построенных на принципе падающей пленки. Два таких реактора, один с внутренней стенкой, другой без нее, изображены на рис. 10. Оба реактора работают с вертикально установленным источником излучения.

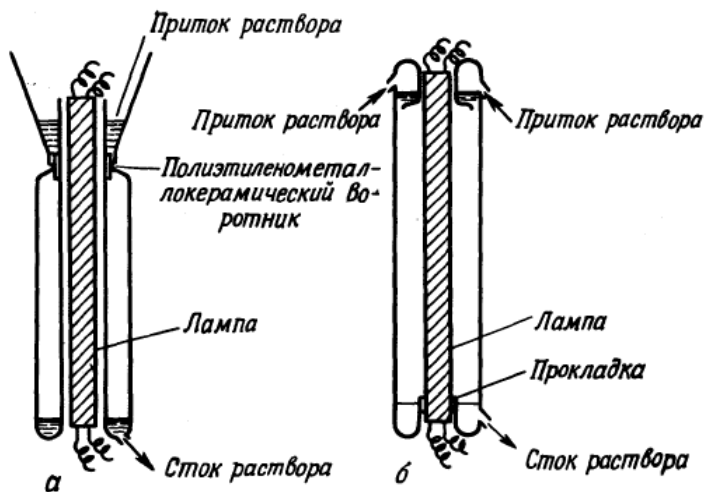


Рис. 10. Работающие на принципе падающей пленки фотохимические реакторы, в которых используются флуоресцентные лампы, с внутренней стенкой (а) и без внутренней стенки (б) [1]

Реакционная смесь со дна фотореактора накачивается в верхний отсек, откуда падает вниз вдоль стенок в виде жидкой пленки. Фотореакторы, построенные на принципе падающей пленки, могут работать как с иммерсионными, так и с внутренними флуоресцентными источниками излучения. Для того, чтобы предотвратить адгезию продуктов фотореакций и других осадков на внутренних стенках реакторов, можно в ряде случаев наносить на эти стенки тонкий слой силиконового покрытия. Фотохимические реакторы, работающие на принципе падающей пленки, во многих случаях предназначены для облучения малых объемов реагентов, а также облучения концентрированных растворов, в которых излучение может проникать только на глубину 1 мм. Раствор реагентов накачивается в реактор из специального резервуара через стеклянную форсунку, а затем тонкая пленка жидкости под действием силы тяжести падает вниз вдоль полых стенок сосуда из кварца или боросиликатного стекла. Внутри сосуда находится ртутная лампа низкого давления, люминесцентная лампа или какая-либо другая лампа, которая обеспечивает равномерное освещение падающей пленки. Путем обращения направления циркуляции жидкости можно превратить в обычный проточный реактор для облучения растворов в слое толщиной 5 мм. В тонких пленках взаимодействие с газами протекает очень эффективно и без образования пузырьков в жидкости. Концентрацию активного

вещества нужно выбирать такой, чтобы в тонком слое происходило полное поглощение.

Необходимо отметить еще одну появившуюся разновидность реакторов, построенных на принципе падающей пленки. Это так называемые микроструктурные реакторы, известные также как микроканальные или просто микрореакторы. Они стали применяться и в фотохимических исследованиях [6]. На рис. 11 приведен внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и стандартной версии такого устройства [6].

Фотохимия в микрореакторах вызывает все возрастающий интерес и является полезным дополнением к традиционным фотохимическим экспериментам.

Низкотемпературные иммерсионные фотохимические реакторы

Существуют фотохимические реакции, которые необходимо проводить при низких температурах, кроме того и короткоживущие продукты фотохимических реакций часто значительно легче исследовать при низких температурах, чем при комнатных. Низкотемпературные контролируемые условия можно создавать, помещая иммерсионный фотореактор в сосуд, содержащий смесь этиленгликоля, льда и воды, или в сосуд Дьюара, наполненный сухим льдом. На рис. 12 показан чертеж одного из промышленно производимых иммерсионных фотореакторов, предназначенных для облучения реагентов при низких температурах.

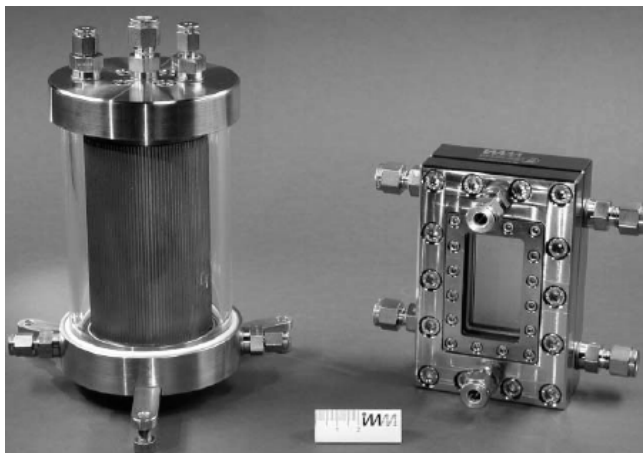


Рис. 11. Внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и его стандартной версии

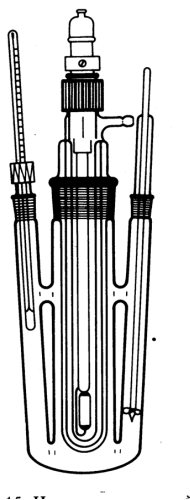


Рис. 12. Чертеж одного из промышленно производимых иммерсионных фотореакторов, предназначенных для облучения реагентов при низких температурах

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике: Т. 2. М.: Мир, 1985. 544 с.
2. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976. 384 с.
3. <http://www.himikatus.ru/art/htlab/143fotohimic.php>
4. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Артюшин В.Р., Соснин Э.А., Майер Г.В. Применение эксиламп в проточном реакторе для утилизации устойчивых токсичных соединений // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 6. С. 100-104.
5. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. Томск : STT, 2011. 512 с.
6. Coyle E.E., Oelgemeoller M. Microphotochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1313–1322.

Применение фотореакторов к решению различных прикладных задач

Известно, что природные фотохимические явления влияли на эволюцию жизни и продолжают оказывать влияние на ее нынешнее существование на Земле. Применения фотохимии, простирающиеся от фототехнологий до фототерапии, имеют очень важное значение. Для различных прикладных задач в мире разрабатываются специальные конструкции фотореакторов. Ниже мы приведем ряд примеров их использования в прикладных задачах, которые продемонстрируют разнообразие этих применений.

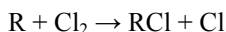
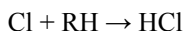
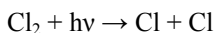
Фотохимия в химическом синтезе

Фотохимия имеет важные приложения в процессах синтеза в лабораторных условиях и в химической промышленности [1]. С точки зрения синтеза основные преимущества фотохимических реакций заключаются в том, что свет может вызывать высокоселективные реакции, приводящие к образованию продуктов, которые было бы трудно или невозможно получить с помощью термических реакций. В лабораторных условиях фотохимические методы широко применяются для образования соединений с четырехчленными циклами при помощи меж- и внутримолекулярного [2+2] - циклоприсоединения и электроциклического замыкания колец сопряженных диенов. Фотохимические методики используются также для получения сильно напряженных соединений, термодинамическая нестабильность которых не допускает применения термических

методов. Что касается применения фотохимии в промышленном синтезе, то в этом случае фотохимический процесс должен превосходить по выходу или чистоте продукта обычные методы производства, чтобы конкурировать с ними. Особенно подходящими кандидатами для промышленного применения являются цепные реакции (часто с радикальными переносчиками цепи) с фотохимической начальной стадией, например, реакции фотополимеризации [2]. Использование фотохимической реакции может быть экономически оправданным даже в случае, когда ее квантовый выход низок, если выход химического продукта выше, чем у обычных процессов. В производстве веществ методами тонкой химической технологии расходы на свет составляют незначительную часть общей стоимости продукта высокого качества. Вследствие относительно малых количеств используемого материала серийный процесс может представлять увеличенную копию лабораторного метода. В широкомасштабном химическом производстве часто применяются реакторы непрерывного действия, ставящие перед фотохимией проблемы, связанные с их конструкцией. Необходимо использовать прозрачные реакторы или прозрачные кожухи ламп, стенки которых часто загрязняются образующимися смолообразными (и светопоглощающими) побочными продуктами. Размер реактора также может ограничиваться поглощением света реагентами. Этим недостаткам фотохимического синтеза должна быть противопоставлена более высокая селективность получения продуктов и лучший контроль за их образованием. Процесс производства отличается меньшими тепловыми нагрузками, поскольку реагенты не нужно нагревать, а

затем охлаждать. Были разработаны и технологии преодоления проблем, связанных с фотохимическими реакторами. Они включают: освещение поверхности падающих тонких слоев реагентов; использование ламинарных потоков несмешивающихся жидкостей, причем ближайшей к стенке реактора должна быть жидкость, поглощающая свет; применение пузырьков газа, вызывающих турбулентность, для улучшения обмена реагента. Не следует и преувеличивать стоимость используемой световой энергии. В благоприятных случаях, даже для реакций, не включающих цепного процесса, на каждый израсходованный киловатт-час электроэнергии можно получить более одного моля продукта.

Цепные реакции играют существенную роль в одном из важных применений - в хлорировании углеводородов. При таком процессе происходят реакции



Длины кинетических цепей могут достигать 1000. При этом общий квантовый выход очень высок и для получения высоких выходов хлорированного материала может использоваться относительно слабый источник света. В алкилированных ароматических системах (например, толуол) фотохлорирование допускает замещение в алкильной группе, не затрагивая ароматического кольца. В случае бензола происходит присоединение с образованием гексахлорциклогексана. γ -Изомер является ценным биологически деструктурируемым инсектицидом, известным как гаммексан или

линдан. Преимущество фотохимического хлорирования по сравнению с тепловым синтезом состоит в том, что при относительно низких требуемых температурах γ -изомер образуется с более высоким выходом, чем другие изомеры, которые являются загрязняющими примесями.

Экономически оправданным примером крупномасштабного процесса, несмотря на квантовый выход меньше единицы, является фотохимический процесс образования ϵ -капролактама из циклогексана. Капролактама представляет собой циклический амид, из которого путем раскрытия кольца и присоединения получается нейлон-6, являющийся разновидностью нейлона, нашедшего многотоннажные применения. В производстве капролактама используется фотохимически активное соединение нитрозилхлорид (NOCl). Видимый свет вызывает разрыв слабой связи $\text{Cl}-\text{NO}$, а последующие реакции фрагментов Cl и NO с циклогексаном приводят к образованию оксима и в конце концов капролактама. Стоимость фотохимического способа производства капролактама из "инертного" углеводорода конкурентоспособна по сравнению со стоимостью его обычного производства из соединений типа фенола или толуола.

При получении продуктов тонкой химической технологии фотохимический способ может быть представлен производством витамина D_3 . Под действием УФ-излучения происходит электроциклическое раскрытие кольца 7-дегидрохолестерина, приготовленного из холестерина. Получающийся триен, предшественник витамина D_3 , превращается в собственно витамин D_3 при нагревании.

Фотохимическим способом можно приготовить и ряд других физиологически активных соединений. Например, это простагландиды – имеющие большое химиотерапевтическое значение гормоны, – которые можно синтезировать, начиная с фотолиза циклических кетонов. В другой сфере производства путем фотоокисления цитронеллола получают стереоизомеры окисленного розового, применяемые в парфюмерии. Фотография одного из действующих фотореакторов приведена на рисунке 13.

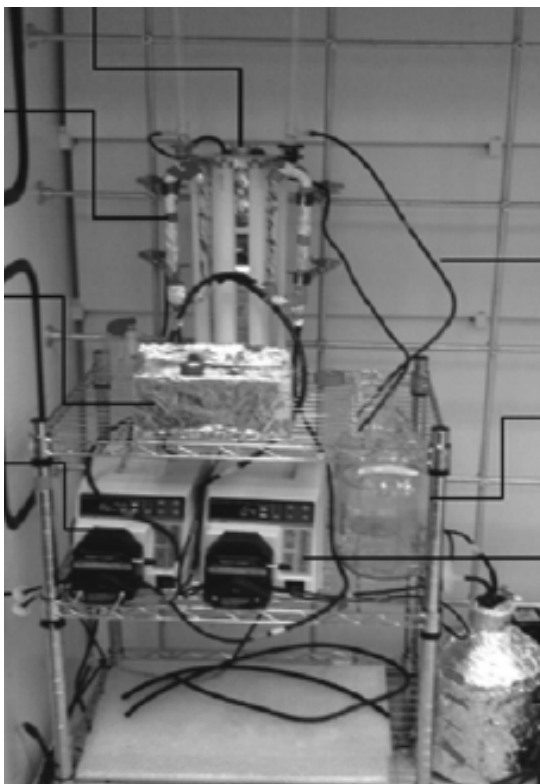


Рис.13. Действующий фотореактор

Применение фотореакторов для решения задач, связанных с загрязнением окружающей среды

Для химиков атмосфера – гигантский открытый безстеночный реактор, где при разных локальных температурах и общем давлении, различных концентрациях веществ и интенсивностях облучения с разными длинами волн протекают сотни фотохимических и темновых, газо- и жидкофазных, гомо- и гетерогенных реакций с участием всех типов частиц. Кроме того химические и фотохимические процессы происходят и в поверхностных водах, и в литосфере в верхних слоях почв [3,4]. Фотохимические реакции сыграли определяющую роль в эволюции атмосферы и жизни на Земле. Наше понимание первичных фотохимических процессов позволяет представить правдоподобную картину истории атмосферного и биосферного развития. Около 90% общей массы атмосферы содержится в тропосфере. Большая часть следовых газов также находится здесь [1]. Гидроксильные радикалы преобладают в химии тропосферы так же, как атомы кислорода и озона — в химии стратосферы. Свободнорадикальные цепные реакции, инициированные OH , окисляют H_2 , CH_4 , другие углеводороды, а также CO и H_2O . Свободнорадикальные цепные процессы запускаются фотохимически, хотя стратосферный озон ограничивает солнечное излучение на поверхности Земли областью длин волн более 280 нм. На этих длинах волн наиболее важными фотохимически активными соединениями являются O_3 , NO_2 и НСНО . Все три соединения могут далее давать OH (или HO_2) и тем самым инициировать окислительные цепи. Однако критической стадией служит фотолиз озона, поскольку другие фотолитические

процессы обязаны ему либо происхождением, либо тем, что в его присутствии они протекают более эффективно. Хотя только 10% атмосферного озона находится в тропосфере, все случаи первичного инициирования окислительных цепей в естественной атмосфере зависят от этого озона. Часть озона переносится в тропосферу из стратосферного озонового слоя, но в самой тропосфере также существует механизм генерации озона.

В результате человеческой деятельности в тропосферу попадает много типов загрязнителей. Химия загрязненных атмосфер городов по необходимости включает фотохимические процессы. Характерными загрязнителями, присутствующими в фотохимическом (или лос-анджелесском) смоге, являются озон и диоксид азота в сочетании со множеством органических соединений. Концентрации O_3 и NO_2 бывают столь велики, что озон легко чувствуется по запаху, а большое скопление частиц аэрозольных частиц вызывает появление бурой дымки в воздухе. Загрязнение приводит к таким последствиям, как деструкция материалов, например резины, подавление растительности, уменьшение видимости и возрастание количеств респираторных заболеваний. Наиболее очевидным, сразу проявляющимся следствием фотохимического смога является раздражение глаз, вызываемое такими соединениями как формальдегид, акролеин и пероксиацетилнитрат.

Под атмосферным аэрозолем понимают совокупность взвешенных частиц с размерами, превышающими молекулярные, т. е. с радиусом более 10^{-9} м. Эти частицы вместе с вмещающим дисперсную фазу воздухом образуют коллоидную систему со всеми

характерными для нее особенностями, определяемыми главным образом наличием межфазной поверхности раздела и высоким значением удельной свободной энергии [5]. Аэрозоли, в зависимости от размера и состава частиц, вносят существенный вклад в отражение, рассеяние и поглощение коротковолновой радиации Солнца, влияя на климатические изменения.

Поверхность твердых и внутренний объем жидко-капельных аэрозолей может служить ареной различного рода темновых и фотостимулированных химических реакций, скорости которых во многом определяются каталитическими свойствами поверхности и образующих частицы компонентов. В составе аэрозолей обнаружены многие токсичные примеси: соединения тяжелых металлов, канцерогенные полиядерные ароматические углеводороды, полихлорированные соединения различных классов - пестициды, бифенилы, дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны. Наибольшие количества многих из этих токсикантов содержатся в самых мелких фракциях аэрозолей, способных проникать глубоко в дыхательный тракт и, далее, в кровеносную систему. Экспериментальное изучение вышеперечисленных процессов в окружающей среде связано с большими трудностями, для преодоления которых создаются специальные фотореакторы.

Фотореакторы, предназначенные для исследования фотохимических реакций, протекающих в загрязненной атмосфере, состоят из двух частей: 1) излучателя, моделирующего солнечный свет; 2) камеры, моделирующей окружающую среду (фотореактор) [6]. Конструкция такого излучателя показана на рис. 14. Свет от 25-кВт ксеноновой лампы собирается параболическим вогнутым

зеркалом и с помощью плоского зеркала, расположенного под углом 45° , подается на оптический интегратор. Перед интегратором можно установить специальный фильтр, поглощающий излучение ближнего инфракрасного диапазона, и тем самым сделать спектр излучения системы более приближенным к спектру солнечного света. Оптический интегратор проектирует свет на сферическое вторичное зеркало коллимирующей системы, в состав которой входит первичное параболическое зеркало. На поверхности вторичного зеркала имеется область суперпозиции каналов интегратора. С помощью первичного параболического зеркала изображение этой области переносится на исследуемую плоскость, расположенную на расстоянии 4 м от вторичного экрана.

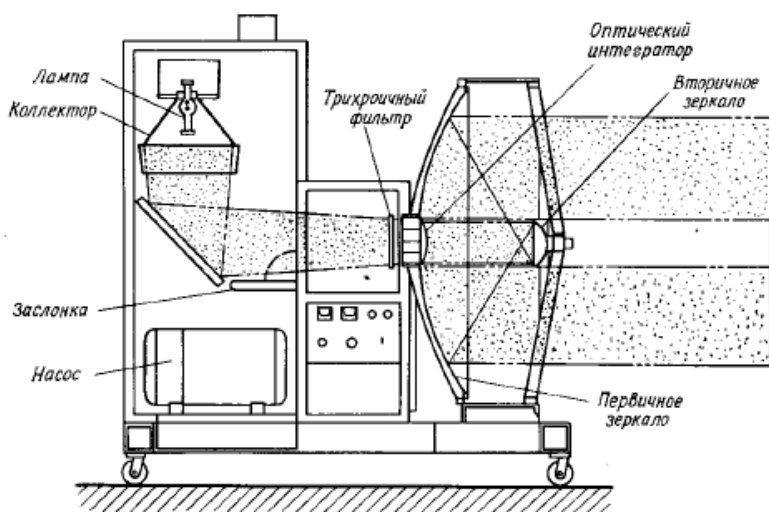


Рис. 14. Излучатель, моделирующий солнечный свет

Камера, моделирующая окружающую атмосферу, или фотореактор (рис. 15), состоит из цилиндрического корпуса с прозрачными окнами на концах. Путем соответствующего подбора поперечного сечения камеры можно добиться равномерного освещения ее внутреннего объема. Из камеры можно откачивать воздух и вводить туда контролируемые порциями или непрерывным потоком исследуемые вещества (например, вещества, загрязняющие атмосферу). Можно также моделировать изменения погодных условий, связанные с изменением интенсивности света, относительной влажности и температуры. Такие эксперименты могут продолжаться в течение многих дней.

Кроме использования источника, моделирующего солнечный свет, возможен и другой подход: изучение атмосферных процессов под влиянием естественного солнечного света. В рамках научного международного сотрудничества создан большой наружный Европейский Фотореактор (EUPHORE) в испанской провинции Валенсия [7], позволяющий исследовать фотопревращения в тропосфере (рис. 16).

Солнце является, вероятно, и наиболее привлекательным источником энергии. В течение светового времени дня в солнечных районах на поверхность земли попадает огромное количество солнечной энергии. Эту энергию мы получаем свободной, незагрязненной и бесконечно возобновляемой для различных практических целей. Однако она находится в очень рассеянном состоянии, поэтому ее концентрирование и превращение в полезную форму является трудным и дорогим [3].

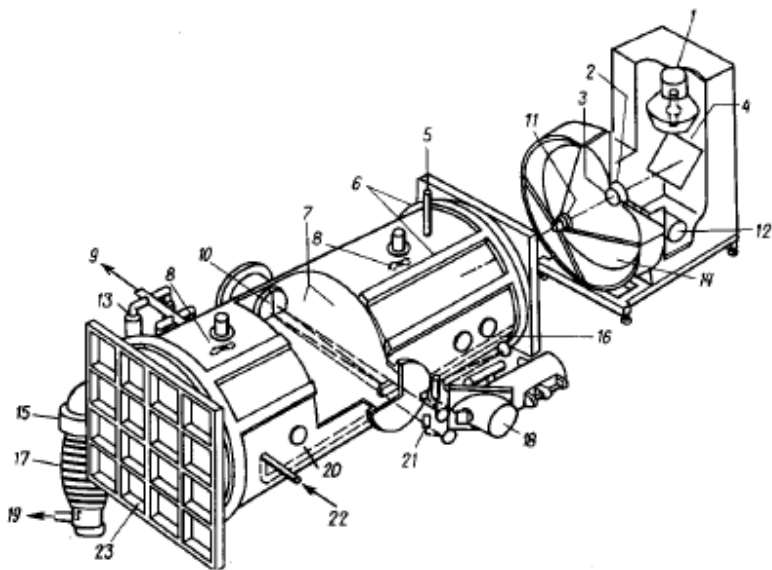


Рис. 15. Камера, моделирующая окружающую атмосферу: 1 – ксеноновая дуговая лампа и коллектор излучения; 2 – спектральный фильтр; 3 – кварцевая фокусирующая линза; 4 – поворотное зеркало (плоское); 5 – отверстие для входа окружающего воздуха; 6 – температурный контроль; 7 – внутренние поверхности, покрытые фторопластом; 8 – магнитно-сопряженные вентиляторы для перемешивания газов в камере; 9 – к жидкостному кольцевому насосу; 10 – оптика многократного отражения; 11 – вторичное зеркало; 12 – насос для охлаждающей воды; 13 – криогенные сорбционные насосы; 14 – первичное зеркало; 15 – ловушка с жидким азотом; 16 – трубка дозирующего устройства; 17 – диффузионные насосы; 18 – интерферометр Майкельсона; 19 – к центробежному насосу; 20 – отверстие для ввода образцов; 21 – HgCdTe-детектор; 22 – отверстие для притока чистого воздуха; 23 – окна камеры, изготовленные из кварца, пропускающего ультрафиолетовое излучение



Рис. 16. Наружный фотореактор в Валенсии (Испания) [7]

Однако есть уже примеры использования естественного солнечного света для дезинфекции воды [8]. Создан, например, фотореактор с параболическим концентратором солнечной энергии, применяемый для очистки воды (Рис. 17), загрязненной спорами хламидий *Fusarium*, в качестве дополнительного реагента используется перекись водорода.

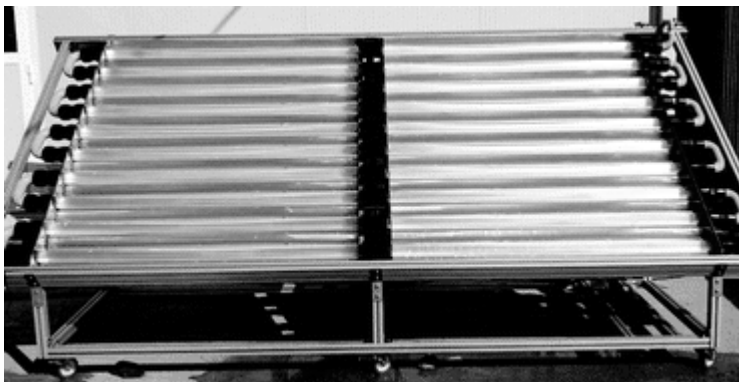


Рис. 17. Фотореактор для дезинфекции воды [8]

ЛИТЕРАТУРА

1. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М.: Мир, 1991. 304 с.
2. Ligon S.C., Husa B., Wutzel H., Holman R., Liska R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 557–589.
3. Джирард Дж. Е. Основы химии окружающей среды. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 640 с.
4. The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Environmental Photochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 481 p.
5. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб: Химиздат, 2001. 304 с.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике: Т. 2. М.: Мир, 1985. 544 с.
7. Clifford G.V., Hadj-Aïssa A., Healy R.M. et al. The Atmospheric Photolysis of *o*-Tolualdehyde // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 9649–9657.
8. Polo-Lopez M. I., Garcia-Fernandez I., Oller I., Fernandez-Ibanez P. Solar disinfection of fungal spores in water aided by low concentrations of hydrogen peroxide // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. V. 10. P. 381–388.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при подборе подходящего источника оптического излучения для фотохимических исследований необходимо учитывать спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения) и спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность. Для повышения точности и чувствительности фотохимических и люминесцентных измерений большое значение имеет стабильность работы источника. Источники оптического излучения обычно классифицируют на группы согласно природе используемого в них явления излучения. Особое внимание уделяется эксилампам в качестве источников света.

Рассмотрены типы фотореакторов, описаны их возможности в изучении кинетики и механизмов различных фотохимических процессов. Сформулированы требования к фотохимическим реакторам. Обсуждены конструктивные особенности разных фотореакторов. В том числе отмечено, что быстрый прогресс в создании недорогих светоизлучающих диодов поставил вопрос и о создании фотореакторов, использующих их в качестве источников излучения. Подчеркнуты их следующие преимущества для фотохимии: новый источник «перестраиваемого» монохроматического света; большое время жизни; малый нагрев.

При использовании фотореакторов для решения различных прикладных задач эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов. Расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать

максимальную вероятность поглощения ими света. Конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона. Избыточное тепло должно отводиться. Перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным.

При фотохимических исследованиях необходимо иметь в виду, что электромагнитное излучение, создаваемое обычными оптическими источниками или лазерами, может вызывать повреждение глаз и кожи. Повреждающее действие электромагнитного излучения может быть обусловлено: фотохимическими эффектами; тепловыми эффектами; хроническими эффектами, приводящими к ускоренному старению кожных покровов и прогрессирующему ухудшению зрения. В связи с этим при работе с источниками излучения необходимо принимать меры предосторожности, защищая глаза и кожу от действия электромагнитного излучения. Необходимо носить специальные защитные очки, закрывать незащищенные участки кожи, пользоваться специальными экранами при работе с фотореакторами.

Контрольные вопросы

1. Приведите определение фотохимии и сформулируйте ее ключевые особенности.
2. Сформулируйте основные законы фотохимии.
3. Какие данные необходимо знать для планирования фотохимических экспериментов?
4. В чем проявляется влияние спин-орбитального взаимодействия?
5. Сформулируйте правило Гунда.
6. Сопоставьте времена жизни молекул в возбужденных состояниях различной мультиплетности.
7. Сравните синглет-триплетное расщепление уровней для состояний различной орбитальной природы.
8. Сформулируйте принцип Франка-Кондона.
9. Охарактеризуйте процесс колебательной релаксации.
10. Назовите основные излучательные и безизлучательные процессы согласно диаграмме Яблонского.
11. В чем отличие фотоактивации от термической активации?
12. Охарактеризуйте естественное излучение.
13. Приведите общую классификацию источников оптического излучения.
14. Назовите три спектральных диапазона УФ-излучения.
15. Сравните различные типы ртутных ламп.
16. Охарактеризуйте эксилампы как источники спонтанного излучения.
17. Назовите области применения эксиламп.
18. В чем отличие эксиплекса от эксимера?
19. Охарактеризуйте прямой и сенсibilизированный фотолиз.

20. Назовите возможные фотопревращения при прямом фотолизе.
21. В чем различие химической и физической сенсibilизации?
22. Опишите метод импульсного фотолиза.
23. Какие требования предъявляются к фотохимическим реакторам?
24. Перечислите типы фотореакторов.
25. Охарактеризуйте особенности иммерсионных фотореакторов.
26. В чем заключаются преимущества проточных фотореакторов?
27. Для решения каких проблем были созданы фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки?
28. Какие важные приложения имеет фотохимия в процессах синтеза?
29. Как можно охарактеризовать атмосферу с точки зрения химии и фотохимии?
30. Назовите примеры применения фотореакторов для решения задач, связанных с загрязнением окружающей среды.
31. Как солнечный свет используется при решении экологических задач?
32. Где расположен большой наружный Европейский Фотореактор (EUPHORE)?
33. Какие меры предосторожности необходимо принимать при работе с источниками излучения?

Корректор – А.Н. Воробьева
Оригинал-макет А.И. Лелоюр

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 442 от «24» июня 2013 г. Тираж 100 экз.