

**А.Х. Воробьев. Фотоселекция и фотоориентация.**

**"Экспериментальные методы химии высоких энергий",**

**ред. Мельников М.Я., Изд. Московского университета, 2009, глава 5, стр.369-437**

**Глава V. Фотоселекция и фотоориентация.**

1. Введение.....	1
2. Поляризованный свет и его поглощение. Дипольный момент оптического перехода.....	2
3. Количественное описание частичной ориентированности молекул.....	3
4. Фотоселекция. Кинетика фотохимической реакции и накопления фотоиндуцированной анизотропии.....	8
5. Линейный дихроизм при фотоселекции. Определение тензора коэффициента поглощения.....	12
6. Анизотропия распределения продукта фотохимической реакции. Поворот тензора коэффициента поглощения.....	18
7. Вращательная подвижность молекул. Фотоселекция при импульсном фотолизе.....	20
8. Другие методы регистрации индуцированной светом анизотропии.....	23
9. Фотоориентация.....	29
10. Фотоориентация по механизму фотоизомеризации.....	34
11. Практические работы:	
11.1 Фотоселекция хлора в стеклообразной матрице 77К.....	37
11.2 Фотоселекция $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ при неполяризованном облучении. Регистрация методом ЭПР.....	40
11.3 Фотоселекция трет-бутилантацена в полистироле.....	41
11.4 Фотоселекция ди-пара-анизил-нитроксила.....	44
11.5 Фотоселекция (3'-пиренил)-5,5'-диметилпиразолидон-(3)-азометинимина.....	47
11.6 Фотоселекция азобензола.....	49
11.7 Фотоориентация анион-радикала $\text{Cl}_2^-$ .....	52
Литература.....	54
Рекомендованная литература.....	55

**1. Введение.**

Явление фотоселекции представляет собой протекающий под действием света процесс отбора подансамбля ориентированных молекул из ансамбля случайно ориентированных молекул. Впервые это явление наблюдал в начале прошлого столетия Вейгерт, заметивший, что облученные линейно поляризованным светом твердые растворы красителей в желатине сохраняют долговременную память о направлении поляризации использованного света, в связи с чем явление долгое время называлось эффектом Вейгерта [1,2]. Физическая картина этого явления заключается в том, что вероятность поглощения молекулой света с заданным направлением электрического вектора зависит от ориентации молекулы. Вследствие этого молекулы, ориентированные удачным образом, поглощают свет и претерпевают последовательность фотофизических и фотохимических превращений: переход молекулы в возбужденное состояние, испускание света при флуоресценции, химическую реакцию в возбужденном состоянии и т.д. Молекулы же ориентированные не удачно для поглощения света сохраняются в исходном состоянии. Таким образом, молекулы, как исходного вещества, так и продукта фотохимической реакции оказываются расположенными в пространстве в определенной преимущественной ориентации, и, как следствие, материал, подвергнутый облучению, приобретает индуцированную светом анизотропию. Термин «фотоселекция» был введен в

конце 50-х годов. Явление фотоселекции (эффект Вейгерта) наблюдалось при облучении разнообразных красителей в растворах, стеклообразных и полимерных средах, а также при облучении кристаллов.

Индукцированная светом ориентированность молекул может быть зафиксирована различными инструментальными методами. Чаще всего ее регистрируют по степени поляризации люминесценции. Изучение степени поляризации люминесценции в настоящее время стало самостоятельным методом фотохимии, широко используемым как для решения исследовательских задач, так и в прикладных целях. В частности, на этом явлении основаны высокочувствительные иммуно-флуоресцентные методики определения многих органических веществ. Более подробно поляризация люминесценции рассмотрена в главе 6 настоящего пособия. Другими наиболее часто используемыми методами регистрации индуцированной светом ориентированности молекул являются методы измерения линейного дихроизма и двулучепреломления, а также метод ЭПР.

Процесс фотоориентации является частным случаем фотоселекции, когда поглощающие свет молекулы изменяют свою ориентацию в пространстве, не изменяя своей химической природы. Независимо от механизма этот процесс приводит к тому, что, многократно поглощая квант света и изменяя под его действием свою ориентацию в пространстве, молекула рано или поздно достигает такой ориентации, когда вероятность поглощения ею света станет минимальной. В ходе процесса фотоориентации молекулы поглощающего свет вещества ориентируются в направлении, заданном поляризацией и направлением облучающего света.

Возможность наблюдения наведенной светом ориентированности молекул определяется, во-первых, анизотропными свойствами этих молекул, а во-вторых, их вращательной подвижностью за время характерное для выбранного метода регистрации. Действительно, индуцированная светом ориентационная упорядоченность молекул разрушается их вращательными движениями и может быть зафиксирована, только если время регистрации упорядоченности молекул меньше времени их вращательной корреляции. Поэтому регистрация релаксации наведенной светом ориентированности часто используется для изучения вращательной подвижности молекул в различных средах. В случае измерений степени поляризации люминесценции характерным временем регистрации является время жизни возбужденного состояния. При использовании других методов регистрации характерное время может изменяться в широком диапазоне. В случае применения импульсного фотолиза явление фотоселекции оказывается существенным для жидких растворов. А при стационарной регистрации линейного дихроизма или двулучепреломления наведенная светом ориентированность молекул проявляется только в твердых материалах, молекулы в которых не изменяют своей ориентации за время эксперимента.

## **2. Поляризованный свет и его поглощение. Дипольный момент оптического перехода.**

Линейно-поляризованным называется свет, у которого электрический вектор световой волны параллелен выделенному направлению в пространстве. Направление электрического вектора вместе с направлением распространения волны образуют плоскость поляризации, в связи с чем линейно-поляризованный свет называют также плоско-поляризованным. Источником линейно-поляризованного света являются лазеры. В случае использования других источников света (ламп накаливания, газоразрядных ламп и т.п.) для получения линейно-поляризованного света используют пленочные или кристаллические поляризаторы. Существенными характеристиками поляризаторов являются степень поляризации света, рабочая область частот (длин волн света), их апертура и максимальная мощность падающего (пропускаемого) излучения.

Под неполяризованным облучением чаще всего понимают облучение параллельным лучом света, направление поляризации которого не определено. Такой луч

содержит световые волны, электрического вектор которых лежит в плоскости перпендикулярной направлению распространения луча.

Поглощение света веществом описывается законом Бугера-Ламберта-Бера (см. Главу 1). Характеристикой вещества является коэффициент поглощения  $\epsilon$ , который в общем случае является тензором второго ранга, поскольку вероятность поглощения света зависит от ориентации молекулы относительно электрического вектора света. В случае изотропных растворов компоненты такого тензора усредняются вращательными движениями, и величина  $\epsilon$  становится скаляром:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z}{3}. \quad (0.1)$$

где  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\epsilon_z$  - главные значения тензора,  $\bar{\epsilon}$  - средний коэффициент оптического поглощения, который измеряется экспериментально при исследовании неориентированных систем, например, растворов.

Процесс поглощения кванта света молекулой вещества сопряжен с переходом молекулы из электронно-колебательного состояния  $n$  в электронно-колебательное состояние  $m$ . Вероятность протекания такого процесса можно предсказать, используя вектор дипольного момента перехода

$$D_{nm} = \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n \quad (0.2)$$

где  $\psi_n$ ,  $\psi_m$  - волновые функции состояний  $n$  и  $m$ ;  $\hat{M}$  - оператор дипольного момента, который по своим свойствам симметрии совпадает с оператором трансляции.

При этом величины компонент тензора коэффициента поглощения определяются величинами дипольного момента перехода в соответствующем направлении:

$$\epsilon_i \sim |D_{nm}|^2 \quad (0.3)$$

Формула (0.2) позволяет определить направление дипольного момента перехода для полос поглощения, оптический переход в которых разрешен по симметрии. Поскольку разрешенными, то есть имеющими ненулевую вероятность, являются те компоненты вектора  $D_{nm}$ , для которых подынтегральное выражение в (0.2) является полносимметричным, можно заключить, что дипольный момент рассматриваемого перехода параллелен такой трансляции, неприводимое представление которой совпадает с неприводимым представлением произведения  $\psi_m^* \psi_n$ . Для многих молекулярных оптических переходов лишь одно направление в молекулярной системе координат удовлетворяет этому условию и, таким образом, является направлением дипольного момента разрешенного оптического перехода. В этом случае вероятность поглощения света максимальна, если направление электрического вектора падающей на молекулу световой волны совпадает с направлением разрешенного перехода, и равна нулю, если эти направления перпендикулярны. Тензор коэффициента поглощения в этом случае имеет одно ненулевое главное значение, а угловая зависимость коэффициента поглощения выражается как:

$$\epsilon(\beta) = 3\bar{\epsilon} \cos^2 \beta \quad (0.4)$$

где  $\beta$  - угол между направлением электрического вектора световой волны и направлением дипольного момента перехода в молекуле;

Предсказание направления дипольного момента и, соответственно, свойств тензора коэффициента поглощения для выбранной полосы поглощения осложняется тем, что при поглощении света в одной оптической полосе поглощения могут происходить различные вибронные переходы. Поскольку поляризация различных переходов может не совпадать по направлению, угловая зависимость коэффициента поглощения в общем случае выражается формулой:

$$\epsilon(\beta) = \epsilon_x \sin^2 \beta \sin^2 \gamma + \epsilon_y \sin^2 \beta \cos^2 \gamma + \epsilon_z \cos^2 \beta \quad (0.5)$$

где углы  $\beta$ ,  $\gamma$  - задают направление электрического вектора света в системе координат главных значений тензора коэффициента поглощения, а компоненты  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\epsilon_z$  подчиняются соотношению (0.1).

Тензор коэффициента поглощения при этом может изменяться при изменении длины волны света внутри одной полосы поглощения.

Предсказание угловой зависимости коэффициента поглощения в случае переходов запрещенных по симметрии значительно сложнее и не всегда возможно. Запрещенные по симметрии переходы наблюдаются в эксперименте как полосы поглощения с более низким коэффициентом поглощения. Обычно разрешенные оптические переходы имеют коэффициент поглощения  $\sim 10^3 - 10^5$  л/моль·см, а запрещенные по симметрии -  $\sim 10^1 - 10^2$  л/(моль·см). Величины коэффициентов поглощения для переходов, запрещенных по спину, еще на 2-4 порядка меньше и сильно зависят от наличия в структуре молекулы тяжелых атомов. Наблюдение запрещенных по симметрии полос поглощения связано с тем, что в реальном объекте имеются взаимодействия, нарушающие симметрию волновых функций, входящих в выражение (0.2). Запрещенные по спину переходы вызываются смешиванием спиновых функций, соответствующих состояниям с различной мультиплетностью. Таким образом, возможность наблюдения запрещенных полос поглощения и направление соответствующих этим полосам дипольных моментов перехода определяются симметрией и направлением взаимодействий, снимающих соответствующий запрет. В качестве примера рассмотрим спектры поглощения комплексных соединений переходных металлов. Длинноволновые полосы поглощения в спектрах этих соединений относятся к d-d типу (полосы поля лигандов), которые, как правило, запрещены по симметрии. В частности, они запрещены в комплексах, имеющих октаэдрическую симметрию (например,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и т.д.). Тем не менее, такие полосы поглощения наблюдаются в эксперименте с коэффициентом поглощения  $\sim 10-100$  л/(моль·см). Одним из факторов, нарушающих октаэдрическую симметрию комплексного иона, является эффект Яна-Теллера, приводящий к удлинению связей металл-лиганд вдоль одной оси и уменьшению длины таких же связей с лигандами, лежащими в плоскости, перпендикулярной к этой оси. Такое искажение геометрии молекулы должно дать некоторое направление дипольного момента оптического перехода. Однако очевидно, что искажение Яна Теллера в этих соединениях носит динамический характер, то есть в различные моменты времени ось искажения и, соответственно, направление дипольного момента перехода окажутся различными. Эти направления будут изменяться с частотой порядка частоты внутримолекулярных колебаний. Таким образом, в экспериментах с характеристическим временем более  $\sim 10^{-12}$  с<sup>-1</sup> все три компоненты тензора коэффициента поглощения вследствие усреднения будут равны между собой, то есть коэффициент поглощения будет представлять собой скалярную величину. Если же искажение геометрии октаэдрического комплексного иона носит не динамический, а статический характер, то тензор коэффициента поглощения имеет не равные между собой главные значения. Такому случаю соответствует, например, комплексный ион  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ , в котором искажение октаэдрической симметрии связано с его химической структурой.

Экспериментальное определение направления поляризации оптических переходов основано на измерениях анизотропии поглощения образцов с заданной ориентированностью молекул. В качестве ориентирующих сред чаще всего используются монокристаллические матрицы, жидкокристаллические среды и растянутые полимеры. Анизотропия поглощения света наиболее полно проявляется при линейной поляризации световой волны в отсутствие молекулярной подвижности. В этих условиях угловая

зависимость коэффициента поглощения описывается формулой (0.4) или, в более общем случае, формулой (0.5). В реальном эксперименте, однако, эти условия выполняются лишь приблизительно. Действительно, вследствие оптической неоднородности материалов, наличия отражающих поверхностей и других погрешностей оптической системы, степень поляризации света уменьшается. Наличие колебательных молекулярных движений (либраций) приводит к некоторому усреднению коэффициентов поглощения. Таким образом, формула (0.4) соответствует предельному идеализированному случаю. Наиболее правильное описание анизотропии оптического поглощения в эксперименте требует использования формулы (0.5), принимая во внимание при этом, что компоненты тензора  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  и  $\epsilon_z$ , входящие в нее, возможно усреднены вследствие молекулярных движений и зависят от степени поляризации использованного света.

Таблица. 5.1.

Эффективные коэффициенты оптического поглощения  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  для молекул с аксиальным тензором\*.

	Тензор	Поляризация света	
		Линейно-поляризованный	Неполяризованный
$\epsilon_{\parallel}(\beta)$	$\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$	$\bar{\epsilon} + 2P_2(\cos\beta)\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3} \equiv$ $\equiv \epsilon_x \sin^2\beta + \epsilon_z \cos^2\beta$	$\bar{\epsilon} - P_2(\cos\beta)\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3} \equiv$ $\equiv \frac{\epsilon_x}{2}(1 + \cos^2\beta) + \frac{\epsilon_z}{2}\sin^2\beta$
	$\epsilon_x = \epsilon_y = 0; \epsilon_z \neq 0$	$3\bar{\epsilon} \cos^2\beta$	$\frac{3}{2}\bar{\epsilon} \sin^2\beta$
	$\epsilon_x = \epsilon_y \neq 0; \epsilon_z = 0$	$\frac{3}{2}\bar{\epsilon} \sin^2\beta$	$\frac{3}{4}\bar{\epsilon}(1 + \cos^2\beta)$
$\epsilon_{\perp}(\beta)$	$\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$	$\bar{\epsilon} - P_2(\cos\beta)\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3}$	$\bar{\epsilon} + \frac{1}{2}P_2(\cos\beta)\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3}$

В качестве компромисса между точностью и простотой используемого описания чаще всего используются выражения, полученные в приближении аксиальности эффективного тензора поглощения:  $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$ . В этом случае для описания ориентации молекулы относительно заданного направления достаточно одного угла  $\beta$ . Выражения для угловой зависимости коэффициента поглощения в этом приближении суммированы в таблице 5.1. Следует отметить, что в табл. 5.1 угол  $\beta$  представляет собой угол между направлением главной оси молекулы (аксиального тензора коэффициента поглощения молекулы) и направлением оси симметрии облучаемого образца. В случае облучения поляризованным светом осью симметрии образца является направление электрического вектора световой волны. При использовании параллельного луча неполяризованного света осью симметрии образца является направление облучающего луча.

Для количественной характеристики наведенной светом оптической анизотропии часто измеряется поглощение (оптическая плотность) образца с использованием зондирующего луча с двумя взаимно перпендикулярными поляризациями (для линейно-

\* В таблице использован полином Лежандра второй степени  $P_2(x) = \frac{3x^2 - 1}{2}$ .

поляризованного света) или направлениями распространения (для неполяризованного света). В табл. 5.1 приведены выражения для эффективного коэффициента поглощения для случая, когда зондирующий луч совпадает ( $\epsilon_{\parallel}$ ) и перпендикулярен ( $\epsilon_{\perp}$ ) фотолизирующему по направлению или поляризации.

Важными частными случаями, представленными в табл. 5.1, являются оптические переходы, поляризованные вдоль одной оси ( $\epsilon_x = \epsilon_y = 0; \epsilon_z \neq 0$ ), и переходы, поляризованных в плоскости ( $\epsilon_x = \epsilon_y \neq 0; \epsilon_z = 0$ ). Последний случай имеет место, когда два вырожденных оптических перехода поляризованы под прямым углом. Эти два частных случая часто называют "линейным" и "плоским" хромофорами, соответственно.

### 3. Количественное описание частичной ориентированности молекул.

Введем лабораторную систему координат  $X, Y, Z$ . С каждой из молекул свяжем молекулярную систему координат  $x, y, z$ , так, чтобы тензор коэффициента оптического поглощения в этой системе был диагональным. Тогда ориентация молекулы в образце описывается тремя углами Эйлера  $\alpha, \beta, \gamma$ , которые связывают молекулярную и лабораторную системы координат. Полным описанием ансамбля частично ориентированных молекул является ориентационная функция распределения:

$$\rho(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{\partial N}{\partial \alpha \partial \beta \partial \gamma} \quad (0.6)$$

Эта функция показывает плотность распределения частиц по ориентации, то есть число частиц, которые ориентированы под углами в интервале  $\alpha \div \alpha + d\alpha, \beta \div \beta + d\beta, \gamma \div \gamma + d\gamma$ .  
Общее число рассматриваемых молекул:

$$N = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \rho(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha d\beta d\gamma \quad (0.7)$$

Матрицы Вигнера  $D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma)$  представляют собой полный ортогональный базис для разложения ориентационной функции распределения (0.6):

$$\rho(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \sum_{m'=-j}^j \frac{2j+1}{8\pi^2} A_{m',m}^j D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma) \quad (0.8)$$

Описание ориентационной функции распределения задается набором коэффициентов разложения  $A_{m',m}^j$ .

Экспериментальное определение ориентационных функций распределения вида (0.6) или (0.8) производится весьма редко. Поэтому ограничимся рассмотрением ориентационных функций распределения аксиальных частиц в аксиальном образце. В этом случае функция (0.6) зависит только от одного угла  $\beta$  между главной осью тензора  $z$  коэффициента поглощения молекулы и осью симметрии образца  $Z$ :

$$\rho(\theta) = \frac{\partial N}{\partial \beta} \quad (0.9)$$

Для описания частичной ориентированности ансамбля молекул ориентационные функции распределения принято нормировать:

$$\int_0^{\pi} \rho(\beta) d\beta = 1 \quad (0.10)$$

Ансамбль молекул со случайной ориентацией характеризуется следующей функцией распределения:

$$\rho_0(\beta) = \frac{1}{2} \sin \beta \quad (0.11)$$

Описание ориентационной функции распределения (0.8) сводится в этом случае к разложению по полиномам Лежандра:

$$\rho(\beta) = \frac{1}{2} \sin \beta \sum_{k=0}^{\infty} A_k P_k(\cos \beta) \quad (0.12)$$

где  $A_k$  - коэффициенты разложения,  $P_k(x)$  - полином Лежандра k-го порядка.

Условие аксиальности образца приводит к тому, что в выражение (0.12) входят члены только с четными полиномами Лежандра:

$$\rho(\beta) = \frac{1}{2} \sin \beta [A_0 + A_2 P_2(\cos \beta) + A_4 P_4(\cos \beta) + \dots] \quad (0.13)$$

Коэффициенты  $A_k$  в разложениях (0.12) и (0.13) часто называют моментами функции распределения или параметрами порядка. Для нормированных функций распределения коэффициент  $A_0 = 1$  в силу условия нормировки (0.10).

Очевидно, что определение бесконечного ряда моментов функции распределения из эксперимента невозможно. Чаще всего экспериментально характеризуют лишь второй момент ориентационной функции распределения. Пусть, например, аксиальный образец с частично ориентированными молекулами изучается с помощью спектров оптического поглощения. Для этого обычно регистрируют два спектра оптического поглощения с взаимно перпендикулярной поляризацией. При регистрации одного спектра ( $D_{\parallel}(\lambda)$ ) направление поляризации зондирующего луча совпадает с осью симметрии образца, а при регистрации второго спектра ( $D_{\perp}(\lambda)$ ) поляризация луча перпендикулярна этой оси. Поскольку оптическое поглощение анизотропного образца является тензорной величиной, только два спектра  $D_{\parallel}(\lambda)$  и  $D_{\perp}(\lambda)$  являются независимыми, и регистрация угловой зависимости оптического поглощения, вообще говоря, не несет дополнительной информации. Оптическая плотность образца при его произвольной ориентации относительно направления или поляризации зондирующего луча может быть рассчитана как:

$$D(\eta) = D_{\perp}(\lambda) \sin^2 \eta + D_{\parallel}(\lambda) \cos^2 \eta \quad (0.14)$$

В связи с этим анизотропию оптического поглощения (линейный дихроизм) образца чаще всего характеризуют одной из следующих величин:

дихроичное отношение  $d_r = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} \quad (0.15)$

$$d' = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + D_{\perp}} \quad (0.16)$$

анизотропия поглощения  $d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}} \quad (0.17)$

Иногда величину  $d'$  (0.16) или  $d$  (0.17) называют величиной линейного дихроизма.

Величина оптического поглощения (оптической плотности) может быть рассчитана из ориентационной функции распределения следующим образом:

$$D = Nl \int_0^{\pi} \epsilon(\beta) \rho(\beta) d\beta \quad (0.18)$$

где  $N$  - концентрация поглощающих свет частиц,  $l$  - длина оптического пути.

Подставляя в (0.18) ориентационную функцию распределения (0.13) и коэффициенты поглощения из табл. 5.1, получим:

$$D_{\parallel} = Nl \int_0^{\pi} \left[ \bar{\epsilon} + 2P_2(\cos\beta) \frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3} \right] \frac{\sin\beta}{2} \sum_{k=0}^{\infty} A_{2k} P_{2k}(\cos\beta) d\beta \quad (0.19)$$

$$D_{\perp} = Nl \int_0^{\pi} \left[ \bar{\epsilon} - P_2(\cos\beta) \frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3} \right] \frac{\sin\beta}{2} \sum_{k=0}^{\infty} A_{2k} P_{2k}(\cos\beta) d\beta$$

Вследствие ортогональности полиномов Лежандра, в формулах (0.19) неравны нулю лишь те интегралы, которые содержат полиномы Лежандра нулевого и второго порядков. Таким образом, в выражениях для величин оптического поглощения и, следовательно, в характеристиках линейного дихроизма (0.15)-(0.17) содержатся лишь вторые моменты ориентационной функции распределения  $A_2$ . В частности, из (0.19) следует, что величина анизотропии оптического поглощения (0.17) равна:

$$d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}} = \frac{1}{15} \frac{(\epsilon_z - \epsilon_x)}{\bar{\epsilon}} A_2 \quad (0.20)$$

В качестве величины, характеризующей частичную ориентационную упорядоченность молекул, часто используют ориентационную функцию Германа:

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \quad (0.21)$$

где  $\beta$  - угол между главной осью тензора поглощения молекулы и осью анизотропии образца; угловые скобки означают усреднение по всем молекулам.

В качестве характеристики упорядоченности молекул используют также фактор ориентированности

$$K_z = \langle \cos^2 \beta \rangle \quad (0.22)$$

Характеристики (0.21) и (0.22) однозначно связаны с величиной второго момента ориентационной функции распределения. Действительно:

$$\frac{1}{5} A_2 = \int_0^{\pi} P_2(\cos\beta) \rho(\beta) d\beta = \frac{3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \quad (0.23)$$

Таким образом, измерения оптической анизотропии в УФ, видимом и ИК диапазоне теоретически позволяют определять только второй момент ориентационной функции распределения. Известно, также, что второй и четвертый моменты могут быть определены из измерений поляризации люминесценции предварительно ориентированного образца. Ориентационная функция распределения с точностью до членов шестого и более высокого порядков, также как разложение функции распределения более общего вида (0.6), вообще говоря, может быть получена методами ЭПР, ЯМР и рентгеновской дифракции.

#### 4. Фотоселекция. Кинетика фотохимической реакции и накопления фотоиндуцированной анизотропии.

Рассмотрим образец с жестко закрепленными в нем фотохимически активными молекулами **A**, имеющими аксиальный тензор коэффициента поглощения и способными к протеканию фотохимической реакции **A**→**B** с квантовым выходом  $\phi$ . Пусть образец, находящийся в лабораторной системе координат, облучается параллельным лучом поляризованного света так, что электрический вектор света направлен вдоль оси **Z**. Положим также, что оптическая плотность образца достаточно мала, так что интенсивность света во всех точках образца одинакова. Тогда кинетика фотохимического превращения подансамбля молекул  $dN_{\beta}$ , ориентированных главной осью тензора коэффициента поглощения под углом  $\beta$  к оси **Z**, описывается выражением:

$$dN_{\beta} = dN_{\beta}^0 \exp\left(-\frac{2.303 I_0 \phi l \epsilon_{\parallel}(\beta)}{V} t\right) \quad (0.24)$$

где:  $dN_{\beta}^0$  - число частиц в подансамбле в начальный момент времени,  $I_0$  - интенсивность падающего на образец света,  $l$  - длина оптического пути,  $V$  - объем образца,  $t$  - время облучения.

Уравнение (0.24) справедливо также в случае неполяризованного облучения при условии использования соответствующего коэффициента поглощения  $\epsilon(\beta)$ .

Введем безразмерные величины:

$$\epsilon_1 = \frac{\epsilon_x}{\bar{\epsilon}}; \epsilon_2 = \frac{\epsilon_y}{\bar{\epsilon}}; \epsilon_3 = \frac{\epsilon_z}{\bar{\epsilon}};$$

$$\epsilon'_{\parallel}(\beta) = \frac{\epsilon_{\parallel}(\beta)}{\bar{\epsilon}}; \epsilon'_{\perp}(\beta) = \frac{\epsilon_{\perp}(\beta)}{\bar{\epsilon}}; \tau = \frac{2.303 I_0 \phi l \bar{\epsilon}}{V} t \quad (0.25)$$

Безразмерные величины  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$  и  $\epsilon'(\theta)$  могут иметь значения от 0 до 3, причем  $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 3$ .

Используя безразмерные переменные (0.25) и учитывая (0.9), получим из (0.24) уравнение, описывающее эволюцию ориентационной функции распределения исходного вещества **A** в ходе фотохимической реакции:

$$\frac{d[\rho(\beta)]}{d\tau} = -\epsilon'_{\parallel}(\beta) \rho(\beta) \quad (0.26)$$

Решением (0.26) с учетом начального условия (0.11) является:

$$\rho(\beta) = \frac{\sin \beta}{2} \exp[-\epsilon'_{\parallel}(\beta) \tau] \quad (0.27)$$

Обратим внимание на то, что в (0.27) и далее ориентационная функция распределения  $\rho(\beta)$  нормирована на единицу только в начальный момент времени фотолитиза  $\tau = 0$ .

Выражение (0.27) позволяет предсказать степень ориентированности молекул с различным тензором коэффициента поглощения при фотоселекции поляризованным и неполяризованным светом. Для этого нужно выбрать в табл. 5.1 соответствующий исследуемому случаю коэффициент поглощения  $\epsilon_{\parallel}$  в безразмерном виде (0.25) и подставить в (0.27). В предельном случае поглощения молекулой света в одном направлении эволюция функции распределения показана на рис. 5.1.

Из рис. 5.1 видно, что исходное случайное распределение частиц по направлению, которое описывается функцией (0.11), изменяется так, что остаются непрореагировавшими молекулы, ориентированные своим дипольным моментом перехода перпендикулярно электрическому вектору света.

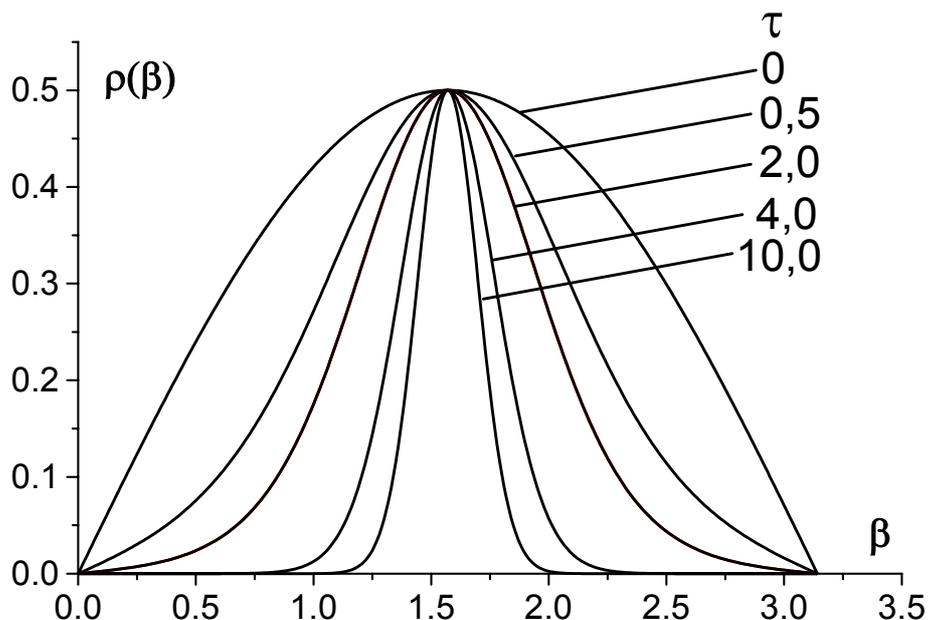


Рис. 5.1 Эволюция ориентационной функции распределения в ходе фотохимического превращения под действием поляризованного света молекул, поглощающих свет в одном направлении ( $\epsilon'(\beta) = 3 \cos^2 \beta$ ).

В том случае, когда облучение производится неполяризованным светом, направленным вдоль оси Z (Рис. 5.2), не вступают в фотохимическую реакцию молекулы, дипольный момент перехода которых направлен параллельно направлению распространения неполяризованного света. Таким образом, видно, что эффект фотоселекции наблюдается как при облучении поляризованным, так и неполяризованным светом.

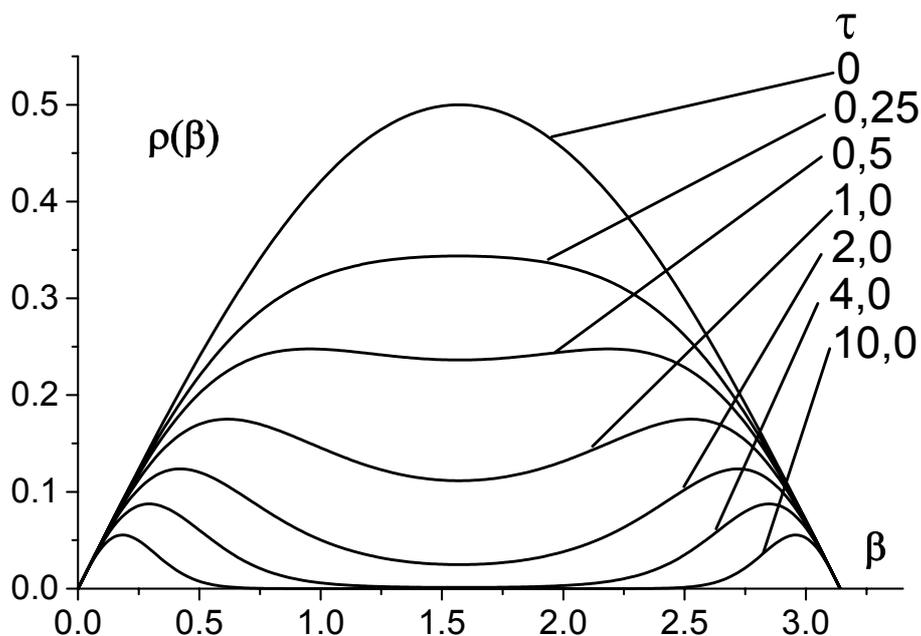


Рис. 5.2 Эволюция ориентационной функции распределения в ходе фотохимического превращения под действием неполяризованного света молекул, поглощающих свет в одном направлении ( $\epsilon'(\beta) = \frac{3}{2} \sin^2 \beta$ ).

Следует отметить, что в табл. 5.1 выражения для эффективного коэффициента поглощения для случая облучения неполяризованным светом и одноосного поглощения молекулы ( $\epsilon_x = \epsilon_y = 0; \epsilon_z \neq 0$ ) совпадает с выражением для облучения поляризованным светом и молекул, дипольный момент перехода которой лежит в плоскости ( $\epsilon_x = \epsilon_y \neq 0; \epsilon_z = 0$ ). Это означает, что в этих частных случаях происходят одинаковые изменения ориентационной функции распределения, показанные на рис. 5.2.

Кинетика фотохимической реакции в условиях фотоселекции может быть рассчитана из ориентационной функции распределения в соответствии с выражением:

$$N(\tau) = N_0 \int_0^\pi \rho_0 \exp[-\epsilon'(\beta)\tau] d\beta \quad (0.28)$$

Используя коэффициенты поглощения, приведенные в табл. 5.1, можно привести (0.28) к виду:

облучение поляризованным светом

$$N(\tau) = N_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\epsilon_1 \tau} \frac{\text{erf}[\sqrt{(\epsilon_3 - \epsilon_1)\tau}]}{\sqrt{(\epsilon_3 - \epsilon_1)\tau}} \quad (0.29)$$

облучение неполяризованным светом

$$N(\tau) = N_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{2} \tau} \frac{\text{erf}[\sqrt{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{2}\tau}]}{\sqrt{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{2}\tau}} \quad (0.30),$$

где  $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$

На рис. 5.3 показаны кинетические кривые протекания фотохимической реакции при различной анизотропии тензора коэффициента поглощения.

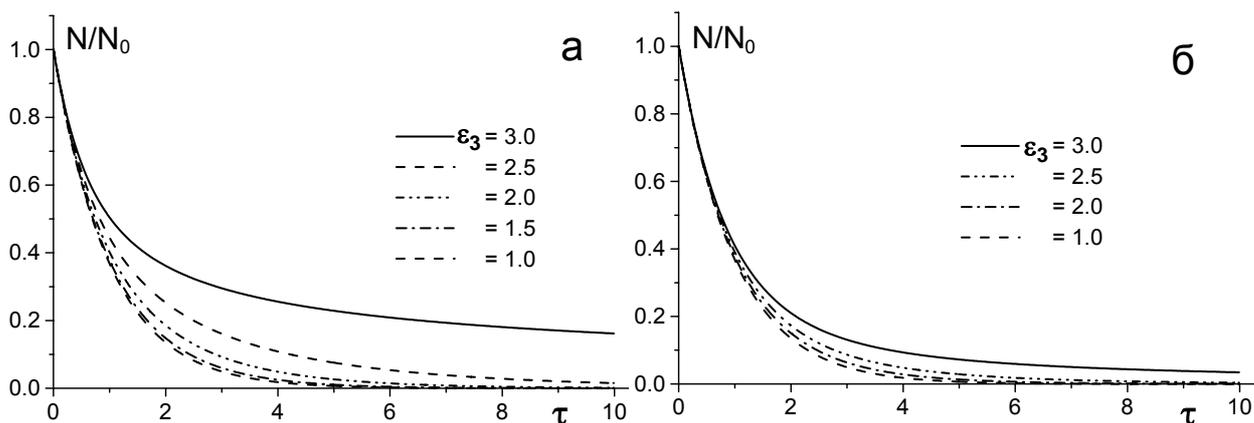


Рис. 5.3 Кинетические кривые фотохимической реакции в условиях фотоселекции при облучении поляризованным (а) и неполяризованным (б) светом и различной анизотропии тензора коэффициента поглощения. Напомним, что  $2\epsilon_1 + \epsilon_3 = 3$ .

Из рисунка 5.3 видно, что фотоселекция проявляется в кинетических кривых как уменьшение скорости реакции при больших степенях превращения. Проявление

фотоселекции в кинетике реакции существенно в первую очередь при облучении поляризованным светом и в тех случаях, когда молекула поглощает свет в одном направлении ( $\epsilon_3 \approx 3$ ).

### 5. Линейный дихроизм при фотоселекции. Определение тензора коэффициента поглощения.

Рассмотрим результаты эксперимента, в котором за протеканием фотохимической реакции следят по спектрам оптического поглощения. В соответствии с (0.18) и (0.27) поглощение (оптическая плотность) образца описывается следующим образом:

$$D_{\parallel} = D_0 \int_0^{\pi} \epsilon'_{\parallel}(\beta) \frac{\sin \beta}{2} \exp[-\epsilon'_{\parallel}(\beta)\tau] d\beta \quad (0.31)$$

$$D_{\perp} = D_0 \int_0^{\pi} \epsilon'_{\perp}(\beta) \frac{\sin \beta}{2} \exp[-\epsilon'_{\perp}(\beta)\tau] d\beta$$

где  $D_0$  - оптическое поглощение до начала фотохимической реакции,  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  оптическое поглощение, соответствующее взаимно перпендикулярным поляризации (для поляризованного света) или направлению (для неполяризованного света) зондирующего луча. Коэффициенты поглощения, входящие в (0.31), выбираются из табл. 5.1 в соответствии с условиями эксперимента и приводятся к безразмерному виду аналогично (0.25).

Выражения (0.31) имеют аналитическое решение. В частности, если как фотолизующий, так и зондирующий свет поляризованы, (0.31) приводится к следующему виду:

$$D_{\parallel} = \frac{D_0 e^{-\epsilon_1 \tau}}{2} \left[ \sqrt{\pi} \left( \epsilon_1 + \frac{1}{2\tau} \right) \frac{\text{erf}[\sqrt{\tau(\epsilon_3 - \epsilon_1)}]}{\sqrt{\tau(\epsilon_3 - \epsilon_1)}} - \frac{e^{-\tau(\epsilon_3 - \epsilon_1)}}{\tau} \right] \quad (0.32)$$

$$D_{\perp} = \frac{D_0 e^{-\epsilon_1 \tau}}{4} \left[ \sqrt{\pi} \left( \epsilon_1 + \epsilon_3 - \frac{1}{2\tau} \right) \frac{\text{erf}[\sqrt{\tau(\epsilon_3 - \epsilon_1)}]}{\sqrt{\tau(\epsilon_3 - \epsilon_1)}} + \frac{e^{-\tau(\epsilon_3 - \epsilon_1)}}{\tau} \right]$$

На рис. 5.4 и 5.5 приведены кинетические кривые изменения оптических плотностей при поляризованном и неполяризованном облучении, рассчитанные в соответствии с (0.31).

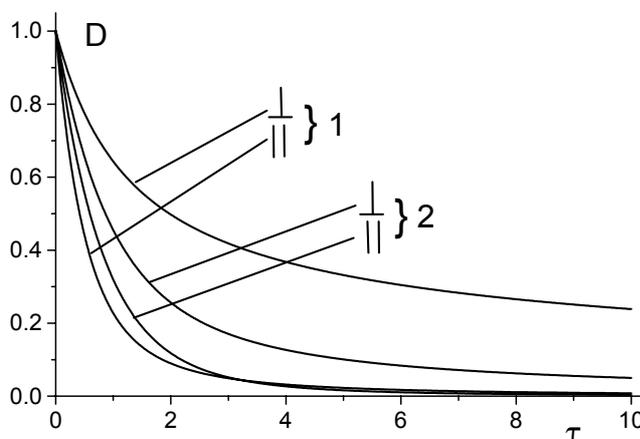


Рис. 5.4 Кинетические кривые изменения оптической плотности  $D_{\perp}$  и  $D_{\parallel}$ , когда как фотолизующий, так и зондирующий свет линейно поляризован (1) и неполяризован (2),  $\epsilon_3 = 3$ .

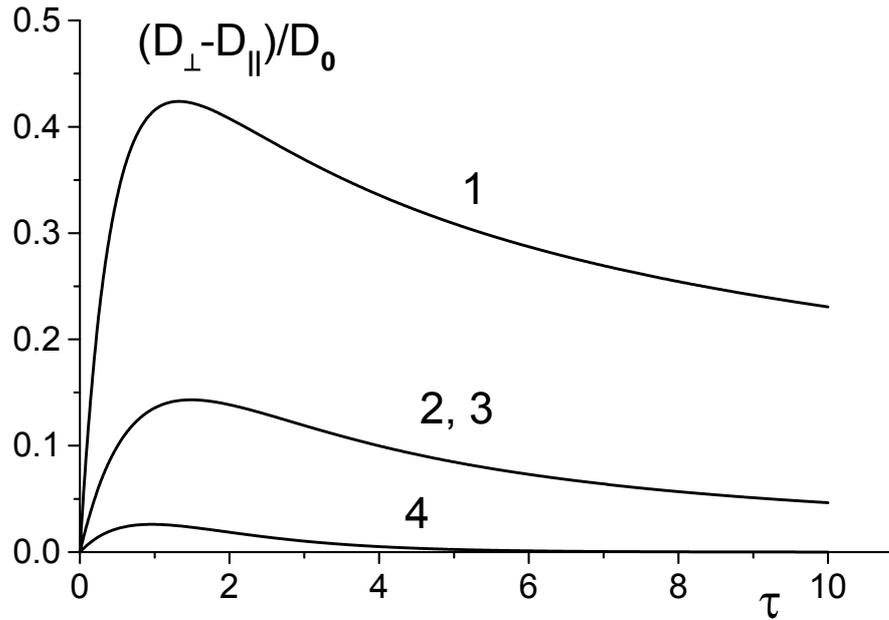


Рис. 5.5 Кинетические кривые изменения разности  $D_{\perp} - D_{\parallel}$ ;  
 (1) –  $\epsilon_1 = 0, \epsilon_3 = 3$ , свет поляризован; (2) –  $\epsilon_1 = 0, \epsilon_3 = 3$ , свет неполяризован; (3) –  $\epsilon_1 = 3/2, \epsilon_3 = 0$ , свет поляризован; (4) –  $\epsilon_1 = 3/2, \epsilon_3 = 0$ , свет неполяризован.

Отметим, что кинетические кривые для неполяризованного света и линейного тензора коэффициента поглощения ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0; \epsilon_3 = 3$ ) совпадают с кинетическими кривыми для поляризованного света и плоского тензора коэффициента поглощения ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 3/2; \epsilon_3 = 0$ ). Из рис. 5.4 и 5.5 видно, что фотоселекция может вызывать значительный линейный дихроизм, который проявляется в различии поглощения (оптической плотности) образца при различном направлении и поляризации зондирующего луча. Очевидно, что в этих условиях единичное измерение оптического поглощения не может быть использовано для определения концентрации поглощающего свет вещества. Используя (0.31) можно показать, что усреднение величины поглощения в соответствии с формулой

$$\bar{D} = \frac{2D_{\perp} + D_{\parallel}}{3} = N\bar{\epsilon}I \quad (0.33)$$

позволяет использовать оптические измерения для определения концентрации поглощающего свет вещества  $N$ .

Анизотропия образцов, полученных в ходе фотоселекции, тем больше, чем более анизотропно поглощение света реагирующими молекулами. Изменения анизотропии оптического поглощения, рассчитанные с использованием (0.31) представлены на рис. 5.6 и 5.7.

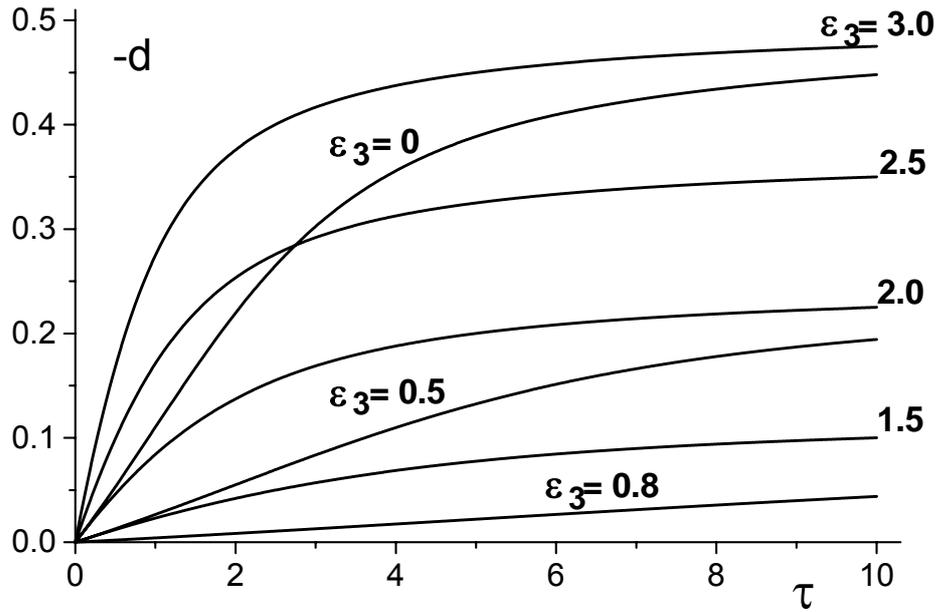


Рис. 5.6 Изменение анизотропии поглощения  $d = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + 2D_{\perp})$  в ходе фотоселекции молекул с различным тензором коэффициента поглощения; фотолизирующий и зондирующий свет поляризован.

Анизотропия поглощения, возникающая в ходе облучения и анализа неполяризованным светом несколько меньше, однако также достигает значительных величин (Рис. 5.7).

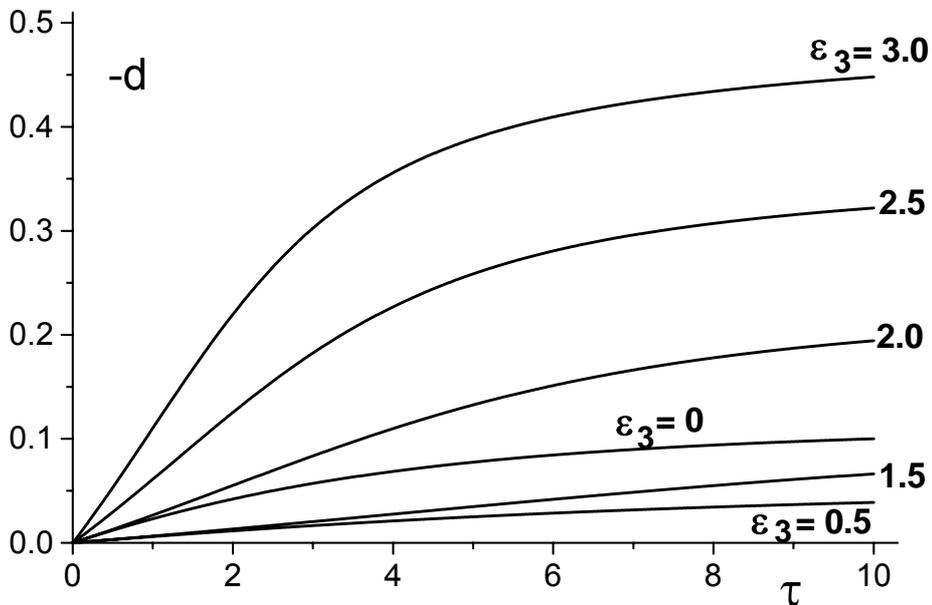


Рис. 5.7 Изменение анизотропии поглощения  $d = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + 2D_{\perp})$  в ходе фотоселекции молекул с различным тензором коэффициента поглощения; фотолизирующий и зондирующий свет неполяризован.

Рисунки 5.6 и 5.7 показывают, что величина анизотропии оптического поглощения в полосе поглощения реагирующего вещества в условиях фотоселекции всегда отрицательна. Измерения этой величины в ходе фотохимического превращения могут быть использованы для определения анизотропии эффективного тензора коэффициента поглощения реагирующей молекулы. Из рисунков видно, в частности, что скорость накопления дихроизма сильно зависит от анизотропии тензора. Из формул (0.31) следует, что при  $\tau \rightarrow 0$  скорость изменения оптических плотностей равна:

$$\left. \frac{dD_{\parallel}}{d\tau} \right|_{\tau \rightarrow 0} = -D_0 \int_0^{\pi} [\epsilon'_{\parallel}(\beta)]^2 \frac{\sin\beta}{2} d\beta \quad (0.34)$$

$$\left. \frac{dD_{\perp}}{d\tau} \right|_{\tau \rightarrow 0} = -D_0 \int_0^{\pi} \epsilon'_{\perp}(\beta) \epsilon'_{\parallel}(\beta) \frac{\sin\beta}{2} d\beta$$

С другой стороны, используя (0.28) находим, что скорость фотохимической реакции в начальный момент времени:

$$\left. \frac{1}{N_0} \frac{dN(\tau)}{d\tau} \right|_{\tau \rightarrow 0} = - \int_0^{\pi} \epsilon'_{\parallel}(\beta) \frac{\sin\beta}{2} d\beta \quad (0.35)$$

Подставляя в (0.34) и (0.35) безразмерные  $\epsilon'_{\parallel}(\beta)$  и  $\epsilon'_{\perp}(\beta)$  для случая облучения и анализа с использованием поляризованного света, получим:

$$\left. \frac{d(D_{\perp} - D_{\parallel})}{d\tau} \right|_{\tau \rightarrow 0} = \frac{6D_0}{5} \left( \frac{\epsilon_3 - \epsilon_1}{3} \right)^2 \quad (0.36)$$

$$\left. \frac{1}{N_0} \frac{dN}{d\tau} \right|_{\tau \rightarrow 0} = -1$$

Обозначим  $\eta = 1 - \frac{N(\tau)}{N_0}$  - степень превращения исходного вещества. Тогда исключая  $\tau$  из (0.36), получим:

$$\xi = \frac{1}{D_0} \left. \frac{d(D_{\perp} - D_{\parallel})}{d\eta} \right|_{\tau \rightarrow 0} = \frac{6}{5} \left( \frac{\epsilon_3 - \epsilon_1}{3} \right)^2 \quad (0.37)$$

Левая часть уравнения (0.37) представляет собой экспериментально определяемую величину  $\xi$ , которая находится из наклона начального участка зависимости  $(D_{\perp} - D_{\parallel})/D_0$  от степени превращения  $\eta$ . Совместно с условием  $2\epsilon_1 + \epsilon_3 = 3$  выражение (0.37) позволяет определять анизотропию тензора коэффициента поглощения.

Подставляя в (0.34) коэффициенты поглощения для облучения и анализа с использованием неполяризованного света, получим аналогичное уравнение:

$$\xi = \frac{3}{10} \left( \frac{\epsilon_3 - \epsilon_1}{3} \right)^2 \quad (0.38)$$

Величина  $\xi$  может изменяться от 0 до 1,2 в случае поляризованного света и от 0 до 0,3 при неполяризованном облучении. На рис. 5.8 представлена зависимость величины  $\epsilon_3$  от экспериментально определяемой  $\xi$ .

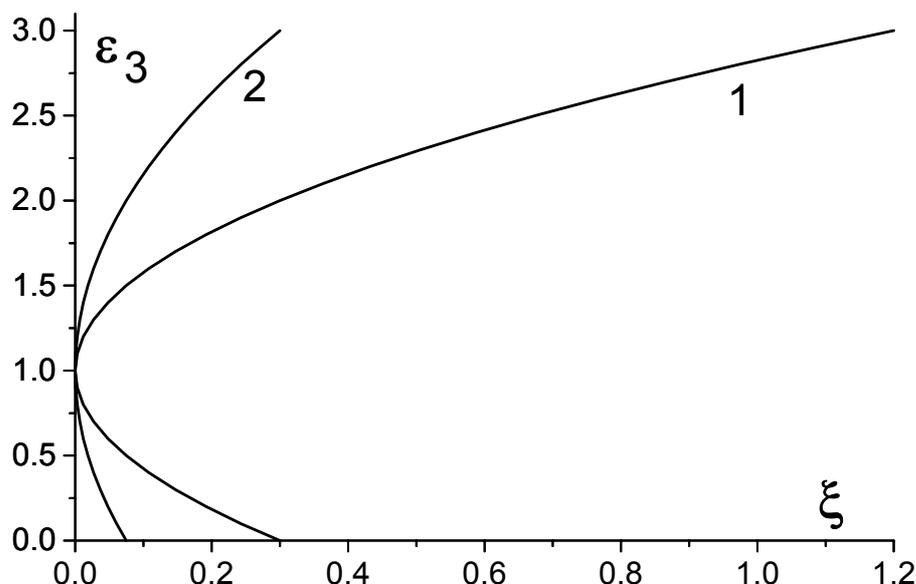


Рис. 5.8 Зависимость величины главного значения тензора поглощения  $\epsilon_3$  от экспериментально определяемой  $\xi$  для случаев облучения и анализа поляризованным (1) и неполяризованным светом (2).

Вследствие квадратичности зависимостей (0.37) и (0.38) в диапазоне значений  $\xi$   $0 \div 0,3$  при поляризованном облучении и в диапазоне  $0 \div 0,075$  при неполяризованном облучении наблюдается неоднозначность в определении тензора коэффициента поглощения. Из экспериментально определяемой величины  $\xi$  внутри этих диапазонов определяются два набора компонент тензора. Для разрешения этой неопределенности можно использовать предельные величины наведенного линейного дихроизма при  $\tau \rightarrow \infty$ , представленные в табл. 5.2.

Таблица 5.2.

Предельные величины характеристик линейного дихроизма при  $\tau \rightarrow \infty$ .

Поляризация света	$d' = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + D_{\perp})$		$d = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + 2D_{\perp})$	
	$\epsilon_z > \epsilon_x$	$\epsilon_z < \epsilon_x$	$\epsilon_z > \epsilon_x$	$\epsilon_z < \epsilon_x$
Поляризованное облучение и анализ	$-\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{\epsilon_z + 3\epsilon_x}$	$-\frac{\epsilon_x - \epsilon_z}{\epsilon_x + \epsilon_z}$	$-\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{6\bar{\epsilon}}$	$-\frac{\epsilon_x - \epsilon_z}{3\bar{\epsilon}}$
Неполяризованное облучение и анализ	$-\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{\epsilon_z + 3\epsilon_x}$	$-\frac{\epsilon_x - \epsilon_z}{5\epsilon_x + 3\epsilon_z}$	$-\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{6\bar{\epsilon}}$	$-\frac{\epsilon_x - \epsilon_z}{12\bar{\epsilon}}$

Данные, приведенные в табл. 5.2, позволяют оценить предельный дихроизм образца, который может быть достигнут при фотоселекции. В частности, максимальные по модулю величины, характеризующие предельный дихроизм,  $d' \rightarrow -1$  и  $d \rightarrow -1/2$  достигаются, если  $\epsilon_x = \epsilon_y = 0$ ;  $\epsilon_z \neq 0$  или  $\epsilon_x = \epsilon_y \neq 0$ ;  $\epsilon_z = 0$ , соответственно. Из таблицы также видно, что во многих случаях неполяризованное облучение приводит к такой же по величине наведенной анизотропии, что и поляризованное облучение. Следует подчеркнуть, что предельные величины, представленные в табл. 5.2, достигаются в ходе фотохимической реакции после длительного облучения, когда достигаются большие

степени превращения, а абсолютные величины поглощения (оптической плотности) могут быть малы.

Приведенные выше сведения позволяют определять величины компонент тензора коэффициента поглощения в аксиальном приближении. При этом, однако, остается неизвестным направление главной оси этого тензора относительно структуры молекулы. Этот вопрос может быть решен из анализа симметрии высокосимметричных молекул, имеющих ось симметрии третьего порядка и выше. В случае низкосимметричных молекул для решения вопроса о направлении главной оси тензора необходимо привлечение дополнительных данных, полученных неоптическими методами.

Молекулы, вступающие в фотохимическую реакцию часто имеют несколько полос оптического поглощения. Процесс фотоселекции, вызванный облучением светом в одной полосе поглощения, приводит к появлению линейного дихроизма во всех полосах поглощения. Поскольку главные оси тензоров коэффициентов поглощения различных полос могут не совпадать друг с другом, величина и знак анизотропии поглощения, измеренной в различных полосах поглощения, будут различны. Для рассмотрения этого различия обозначим  $\mathbf{j}$  полосу поглощения, облучение в которую привело к появлению оптической анизотропии образца, и  $\mathbf{k}$  - полосу поглощения, в которой производится измерение. Пусть тензоры коэффициентов поглощения в полосах  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$  аксиальны. Молекулярная система координат  $x, y, z$  связана с главными осями тензора  $\mathbf{j}$ . Тогда ось  $z'$ , выбранная как главная ось тензора  $\mathbf{k}$ , составляет с осью  $z$  угол  $\theta$ , причем направление поворота, которое задается углом  $\phi$  для разных молекул различно и равновероятно (Рис. 5.9).

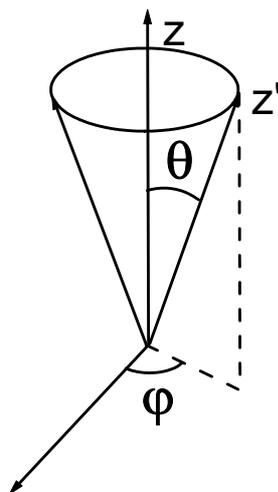


Рис. 5.9 Ориентация главной оси  $z'$  тензора коэффициента поглощения в полосе поглощения  $\mathbf{k}$  относительно оси  $z$  молекулярной системы координат.

Используя матрицу поворота, показанного на рис. 5.9, и усредняя по углу  $\phi$ , можно найти эффективные коэффициенты поглощения в полосе  $\mathbf{k}$  для света, электрический вектор которого параллелен молекулярной оси  $z$  и перпендикулярен ей. В случае поляризованного света они составляют:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\parallel}^k &= \bar{\epsilon}^k + 2P_2(\cos\theta)P_2(\cos\beta) \frac{\epsilon_z^k - \epsilon_x^k}{3} \\ \epsilon_{\perp}^k &= \bar{\epsilon}^k - P_2(\cos\theta)P_2(\cos\beta) \frac{\epsilon_z^k - \epsilon_x^k}{3} \end{aligned} \quad (0.39)$$

Используя (0.39) и (0.18) легко показать, что анизотропия поглощения  $d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}$  в

различных полосах поглощения всегда подчиняется следующему соотношению:

$$d^k = P_2(\cos\theta) \frac{\varepsilon_3^k - \varepsilon_1^k}{\varepsilon_3^j - \varepsilon_1^j} d^j \quad (0.40)$$

где  $\varepsilon_1^j$ ,  $\varepsilon_3^j$ ,  $\varepsilon_1^k$  и  $\varepsilon_3^k$  - компоненты тензоров коэффициентов поглощения в полосах поглощения  $j$  и  $k$ .

Формула (0.40) позволяет экспериментально определять угол между главными осями тензоров коэффициентов поглощения в различных полосах поглощения.

### 6. Анизотропия распределения продукта фотохимической реакции. Поворот тензора коэффициента поглощения.

В предыдущих разделах была рассмотрена ориентационная упорядоченность молекул исходного вещества **A**, которое претерпевало фотохимическое превращение **A**→**B** в отсутствие вращательной подвижности молекул. Рассмотрим теперь анизотропию ориентационного распределения образующихся молекул **B**. Припишем каждой молекуле **B** молекулярную систему координат  $x, y, z$  молекулы **A**, из которой она образовалась. Тогда ориентационная функция распределения молекул **B** определяется из соотношения:

$$\rho_B(\beta) = \rho_0(\beta) - \rho_A(\beta) \quad (0.41)$$

где  $\rho_0(\beta) = \frac{1}{2} \sin\beta$  - функция распределения случайно ориентированных молекул;

$\rho_A(\beta)$  - функция распределения молекул **A**.

Подставляя в (0.41) функцию распределения молекул **A** (0.27), получим:

$$\rho_B(\beta) = \frac{\sin\beta}{2} (1 - \exp[-\varepsilon'_{\parallel}(\beta)\tau]) \quad (0.42)$$

Формула (0.42) показывает, что с увеличением времени фотолиза  $\tau$  распределение по ориентации продукта фотохимической реакции стремится к случайному. Максимальная ориентационная упорядоченность молекул продукта наблюдается в начальный момент времени фотолиза и описывается выражением

$$\rho_B(\beta)|_{\tau \rightarrow 0} = \frac{\sin\beta}{2} \varepsilon'_{\parallel}(\beta)\tau \quad (0.43)$$

Определим анизотропию в полосе оптического поглощения продукта фотохимической реакции **B**. Напомним, что молекулярная система координат  $x, y, z$  была выбрана, как система главных осей тензора коэффициента оптического поглощения молекулы **A**. Поскольку в ходе химического превращения геометрия и электронное строение молекул реагирующего вещества изменяется, очевидно, что полоса поглощения  $k$  продукта реакции **B** может не совпадать по длине волны с полосой поглощения исходного соединения **A**. Тензор коэффициента поглощения молекулы **B** также отличается от тензора коэффициента поглощения молекул **A**, из которой она образовалась. Если, как и ранее, ограничиться рассмотрением аксиальных тензоров коэффициентов поглощения, то изменение направления главной оси тензора коэффициента поглощения молекулы в ходе реакции задается углом поворота  $\theta$ , причем направление поворота, различно и равновероятно (Рис. 5.9). Значение угла поворота  $\theta$  зависит от того, насколько сильно в ходе химической реакции изменяется структура и положение в пространстве хромофорного фрагмента, поглощающего свет.

Обозначим компоненты тензора коэффициента поглощения молекул **B** как  $\epsilon_x^B$   $\epsilon_y^B$   $\epsilon_z^B$ . Они подчиняются соотношению  $\bar{\epsilon}^B = \frac{\epsilon_x^B + \epsilon_y^B + \epsilon_z^B}{3}$ . Аксиальность тензора

означает, что  $\epsilon_x^B = \epsilon_y^B \neq \epsilon_z^B$ . Будем считать также, что полосы поглощения исходного вещества и продукта реакции не перекрываются. Тогда эффективные коэффициенты экстинкции в полосе поглощения вещества **B** получаются аналогично выражениям (0.39):

$$\begin{aligned} \epsilon_{\parallel}^B &= \bar{\epsilon}^B + 2P_2(\cos\theta)P_2(\cos\beta)\frac{\epsilon_z^B - \epsilon_x^B}{3} \\ \epsilon_{\perp}^B &= \bar{\epsilon}^B - P_2(\cos\theta)P_2(\cos\beta)\frac{\epsilon_z^B - \epsilon_x^B}{3} \end{aligned} \quad (0.44)$$

где знаки  $\parallel$  и  $\perp$ , как и ранее, означают свет, электрический вектор которого параллелен и перпендикулярен молекулярной оси **z**.

Поглощение света продуктом реакции описывается интегралом:

$$D^B = Nl \int_0^{\pi} \epsilon^B(\beta) \rho_B(\beta) d\beta \quad (0.45)$$

Подставляя эффективные компоненты коэффициента поглощения (0.44) и функцию распределения (0.41) в (0.45), можно получить:

$$D_{\parallel}^B - D_{\perp}^B = N_0 l (\epsilon_z^B - \epsilon_x^B) P_2(\cos\theta) \int_0^{\pi} P_2(\cos\beta) [\rho_0 - \rho_A(\beta)] d\beta \quad (0.46)$$

Аналогичным образом, используя ориентационную функцию распределения молекул **B** в начальный момент времени фотолиза (0.43), легко можно получить анизотропию в полосе поглощения продукта фотохимической реакции:

$$d^B = \frac{D_{\parallel}^B - D_{\perp}^B}{D_{\parallel}^B + 2D_{\perp}^B} = \frac{2}{5} \frac{\epsilon_z^B - \epsilon_x^B}{3\bar{\epsilon}^B} P_2(\cos\theta) \frac{\epsilon_z^A - \epsilon_x^A}{3\bar{\epsilon}^A} \quad (0.47)$$

Формула (0.47) показывает, что анизотропия оптического поглощения в полосе поглощения продукта реакции зависит от тензора поглощения, как исходного вещества, так и продукта реакции. В зависимости от этих величин, а также от угла поворота  $\theta$  знак анизотропии поглощения может быть различным. Максимальная по модулю величина  $d^B = 2/5$  достигается, если оба вещества **A** и **B** поглощают свет в одном направлении  $\epsilon_x = \epsilon_y = 0$ ;  $\epsilon_z \neq 0$ , и тензоры их коэффициентов поглощения имеют общую главную ось (угол  $\theta = 0$ ). Таким образом, линейный дихроизм в полосе поглощения продукта реакции максимален при малых степенях превращения, уменьшается в ходе протекания реакции и, в целом, значительно меньше, чем дихроизм в полосе поглощения исходного вещества.

Сравним количественно разность  $(D_{\perp} - D_{\parallel})$  в полосах поглощения исходного вещества и продукта реакции. Учитывая, что анизотропия образца со случайным

расположением молекул равна нулю, то есть  $\int_0^{\pi} P_2(\cos\beta) \rho_0 d\beta = 0$ , из (0.46) имеем:

$$D_{\perp}^B - D_{\parallel}^B = -N_0 I (\epsilon_z^B - \epsilon_x^B) P_2(\cos \theta) \int_0^{\pi} P_2(\cos \beta) \rho_A(\beta) d\beta \quad (0.48)$$

Аналогично, для полосы поглощения исходного вещества справедливо:

$$D_{\perp}^A - D_{\parallel}^A = N_0 I (\epsilon_z^A - \epsilon_x^A) \int_0^{\pi} P_2(\cos \beta) \rho_A(\beta) d\beta \quad (0.49)$$

Поделив (0.48) на (0.49), получим:

$$\frac{D_{\parallel}^B - D_{\perp}^B}{D_{\parallel}^A - D_{\perp}^A} = -\frac{\epsilon_z^B - \epsilon_x^B}{\epsilon_z^A - \epsilon_x^A} P_2(\cos \theta) \quad (0.50)$$

Формула (0.50) показывает, что из экспериментальной зависимости  $D_{\perp}^B - D_{\parallel}^B$  от  $D_{\perp}^A - D_{\parallel}^A$  определяется коэффициент пропорциональности  $R$ :

$$R = \frac{\epsilon_z^B - \epsilon_x^B}{\epsilon_z^A - \epsilon_x^A} P_2(\cos \theta) \quad (0.51)$$

Если известны компоненты тензоров коэффициента поглощения для веществ  $A$  и  $B$ , из величины  $R$  определяется угол поворота  $\theta$  тензора коэффициента поглощения в ходе элементарного акта фотохимического превращения.

### **7. Вращательная подвижность молекул. Фотоселекция при импульсном фотолизе.**

В ходе приведенного выше рассмотрения предполагалось, что молекулы исследуемого вещества жестко закреплены в среде так, что они не изменяют своей пространственной ориентации за время эксперимента. Очевидно, что изменение молекулами своей ориентации, то есть их вращательные движения, нарушают процесс фотоселекции и уменьшают наведенную светом анизотропию образца. Рассмотрим основные модели таких движений.

**Модель либраций.** Под либрациями будем понимать быстрые, но ограниченные по величине, внутримолекулярные угловые смещения хромофора или ограниченные вращательные движения молекулы как целого. Такая модель хорошо подходит для описания поведения хромофора, закрепленного на макромолекуле полимера, глобуле белка, в мембране и т.п. Будем считать, что главная ось аксиального тензора коэффициента поглощения может с равной вероятностью занимать любое из положений внутри конуса с половиной угла при вершине  $\theta_m$ . Усредняя по возможным положениям молекулы, можно показать, что эффективные компоненты тензора коэффициента поглощения в рамках этой модели будут следующими:

$$\begin{aligned} \epsilon_z^l &= \bar{\epsilon} + \frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3} \cos \theta_m (1 + \cos \theta_m) \\ \epsilon_x^l = \epsilon_y^l &= \bar{\epsilon} - \frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{3} \frac{1}{2} \cos \theta_m (1 + \cos \theta_m) \end{aligned} \quad (0.52)$$

Используя усредненные значения  $\epsilon_x^l$  и  $\epsilon_z^l$  вместо исходных  $\epsilon_x$  и  $\epsilon_z$ , можно оценить величину анизотропии, наведенной в ходе облучения такой системы.

**Модель вращательной диффузии.** Вращательная подвижность молекул вещества  $A$  по механизму броуновской вращательной диффузии описывается уравнением:

$$\frac{\partial \rho^A}{\partial \tau} = D_r \Delta \rho^A \quad (0.53)$$

где  $D_r$  - вращательный коэффициент диффузии,  $\Delta$  - оператор Лапласа в эйлеровых координатах.

В случае аксиальных молекул уравнение (0.53) принимает вид:

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial \rho^A}{\partial t} = (1 - x^2) \frac{\partial^2 \rho^A}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial \rho^A}{\partial x} \quad (0.54)$$

где  $x = \cos \theta$ , а  $\theta$  - угол между осью молекулы и осью анизотропии образца.

Решение уравнения (0.54) легко находится с помощью разложения по полиномам Лежандра. Оно показывает, что преимущественная ориентированность молекул  $A$  релаксирует к равновесному статистическому распределению, а анизотропия оптического поглощения в полосе поглощения вещества  $A$  при этом спадает экспоненциально:

$$D_{\parallel}^A - D_{\perp}^A = (D_{\parallel}^A - D_{\perp}^A)_0 \exp(-t/\tau_c) \quad (0.55)$$

где  $(D_{\parallel}^A - D_{\perp}^A)_0$  - анизотропия поглощения в момент времени начала релаксационного

процесса,  $\tau_c = \frac{1}{6D_r}$  - время вращательной корреляции.

При получении решения (0.55) предполагалось, что коэффициент вращательной диффузии  $D_r$  представляет собой изотропную величину. В случае молекул, имеющих форму, сильно отличающуюся от сферической, вращательный коэффициент диффузии является тензором второго порядка. При аксиальности такого тензора  $D_{r,\parallel} \neq D_{r,\perp}$  кинетическая кривая релаксации дихроизма описывается двухэкспоненциальной зависимостью с двумя характеристическими временами. Если в эксперименте регистрируется вращательная релаксация возбужденного состояния или продукта фотохимической реакции, анизотропия оптического поглощения в наблюдаемой полосе (0.47) может иметь различный знак в зависимости от угла поворота тензора коэффициента поглощения. Двухэкспоненциальная кинетическая кривая релаксации анизотропии в этом случае может быть немонотонной, и проходить через экстремум.

**Модель некоррелированных скачков** предполагает, что в единицу времени молекула с вероятностью  $k$  претерпевает ориентационный скачок, в ходе которого "забывает" свою ориентацию в пространстве и занимает любую ориентацию с равной вероятностью. Эволюция ориентационной функции распределения в этом случае описывается уравнением:

$$\frac{d\rho^A}{d\tau} = -k\rho^A + \rho_0 \int_0^{\pi} \rho^A d\beta \quad (0.56)$$

Решение уравнения (0.56) показывает, что анизотропия оптического поглощения образца в этом случае также релаксирует к нулю по экспоненте в соответствии с выражением (0.55). При этом время корреляции  $\tau_c = 1/k$ . Таким образом, модель некоррелированных скачков приводит к тем же кинетическим закономерностям изменения оптических характеристик, что и модель броуновской диффузии. Различить эти механизмы с помощью оптических измерений невозможно.

Таким образом, измерения релаксации наведенного дихроизма позволяет изучать вращательную подвижность молекул. Поскольку броуновская вращательная диффузия характерна для жидких растворов, вращательная релаксация дихроизма очень часто

наблюдается в экспериментах по импульсному фотолизу с нано- и пико- секундными диапазонами временного разрешения. В таких экспериментах, однако, кинетика вращательной релаксации, как правило, накладывается на процессы заселения и релаксации электронно-возбужденных состояний, а также на процессы образования и гибели нестабильных короткоживущих интермедиатов. Для описания эволюции ориентационной функции распределения каждого из веществ, образующихся или расходуемых в ходе изучаемого процесса, необходимо записать кинетическое уравнение вида (0.26) с учетом всех химических превращений:

$$\begin{aligned} \frac{d[\rho^A(\beta)]}{d\tau} &= -\varepsilon_{\parallel}^A(\beta)\rho^A(\beta) + \sum_j \gamma_j^A w_j^A \\ \frac{d[\rho^B(\beta)]}{d\tau} &= \sum_j \gamma_j^B w_j^B \end{aligned} \quad (0.57)$$

.....  
 где  $\gamma_j^A$ ,  $\gamma_j^B$ , и  $w_j^A$ ,  $w_j^B$  - стехиометрические коэффициенты и скорости образования и расходования веществ в соответствии со схемой химических превращений.

В уравнениях (0.57) молекулярная система координат для всех молекул остается той же, что и для исходного соединения. Тогда возможно упрощение системы уравнений с помощью соотношений материального баланса. Из решений уравнений (0.57) возможно определение оптических характеристик анизотропии образца. При этом необходимо учесть повороты тензора коэффициента поглощения, которые связаны с химической трансформацией молекул и с их вращательной подвижностью, как это продемонстрировано выше на простых примерах.

Анализ результатов регистрации фотоселекции при импульсном фотолизе осложняется также тем, что полосы поглощения исходных веществ, промежуточных частиц и продуктов реакции часто сильно перекрываются. В связи с этим наличие наведенной светом анизотропии и ее вращательную релаксацию можно рассматривать не только как полезный источник информации, но и как осложняющий фактор, затрудняющий интерпретацию результатов эксперимента. Для исключения влияния фотоселекции на кинетику изучаемого фотохимического процесса можно использовать регистрацию кинетики процесса с поляризацией зондирующего луча параллельно и перпендикулярно поляризации фотолизующего импульса. Усреднение полученных кинетик в соответствии с формулой (0.33) позволяет исключить влияние анизотропного распределения молекул. Другим часто используемым приемом является использование зондирующего луча, поляризация которого направлена под "магическим" углом к поляризации фотолизующего луча. Магический угол составляет величину  $\theta = 54,7^\circ$  и удовлетворяет условию  $\cos^2 \theta = 1/3$ , которое следует из условия  $P_2(\cos \theta) = 0$ . Действительно из (0.14) и (0.33) следует, что в этом случае явление фотоселекции и релаксации наведенной анизотропии не сказывается на кинетике изменения оптического поглощения. Следует оговорить, что этот прием, строго говоря, применим только к оптически тонким образцам.

### 8. Другие методы регистрации индуцированной светом анизотропии.

Наведенная в ходе фотоселекции макроскопическая анизотропия образцов может быть зарегистрирована различными физическими методами. В частности, образец, содержащий ансамбль частично ориентированных молекул, проявляет оптическую активность. Измерения оптической активности обычно производят, направляя на образец линейно-поляризованный луч света под углом  $45^\circ$  к оси анизотропии. При прохождении

через образец свет приобретает эллиптическую поляризацию, по степени которой можно судить об ориентированности молекул. Если длина волны зондирующего света далека от полос резонансного поглощения, наблюдается эффект двулучепреломления, который вызван зависимостью поляризуемости молекулы от направления электрического поля и, как следствие, к различию коэффициента преломления света с различной поляризацией при прохождении через ансамбль ориентированных молекул. Таким образом, измерения двулучепреломления в ходе фотоселекции позволяют определять анизотропию поляризуемости нестабильных молекул. С другой стороны, двулучепреломление образцов, в которых ориентированные молекулы содержатся в небольших концентрациях, невелико по абсолютной величине. Поэтому при анализе оптической анизотропии на длинах волн резонансного поглощения эффектом двулучепреломления часто пренебрегают.

Линейно-поляризованный луч с длиной волны резонансного поглощения ориентированными молекулами и направленный под углом  $45^\circ$  к оси оптической анизотропии образца испытывает поворот плоскости поляризации. Угол поворота  $\Phi$  связан с дихроизмом образца:

$$(D_{\perp} - D_{\parallel}) = 2 \lg \operatorname{tg}(45 + \Phi) \quad (0.58)$$

Оптическую активность регистрируют также, помещая образец между двух скрещенных поляризаторов света. Прохождение света через пару таких поляризаторов при помещении анизотропного образца отражает его анизотропию. В частности, для образцов с малым поглощением:

$$\frac{I_T}{I_0} \sim (D_{\perp} - D_{\parallel})^2 \quad (0.59)$$

где  $I_T$ ,  $I_0$  - интенсивность прошедшего и падающего света, соответственно.

Регистрация анизотропии поглощения образцов с использованием ИК и рамановской спектроскопии по своей сути мало отличается от регистрации дихроизма в видимой и ультрафиолетовой части спектра. Колебательные полосы поглощения часто хорошо разрешены и, вследствие этого, колебательные тензоры поглощения обычно являются почти одноосными. Направление главных осей таких тензоров относительно скелета молекулы обычно можно определить из отнесения колебательных полос поглощения в соответствии с неприводимыми представлениями соответствующих колебаний. Величина дихроизма в ИК полосах связана формулой (0.40) с дихроизмом в полосе поглощения, в которую производится облучение. Это позволяет определить направление дипольного момента перехода в фотохимически активной полосе поглощения относительно структуры молекулы.

Одним из наиболее простых методов регистрации фотоселекции является определение поляризации люминесценции. В таких экспериментах регистрируются два спектра испускания люминесцирующего вещества - при параллельной и перпендикулярной поляризации возбуждающего и испускаемого света. Степень поляризации люминесценции характеризуют аналогично формулам (0.15) - (0.17) для линейного дихроизма:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}; \quad r' = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}; \quad r'' = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (0.60)$$

Испускание света описывается теми же матричными элементами и дипольными моментами перехода, что и поглощение. В связи с этим анизотропия люминесценции в основном описывается теми же закономерностями, что и анизотропия поглощения света продуктом фотохимического превращения  $A \rightarrow B$ , где  $B$  есть электронно-возбужденное состояние молекула  $A$ . Некоторое отличие состоит в том, что вследствие малого времени жизни электронно-возбужденных состояний молекул, при обычно используемой

интенсивности возбуждающего света, заселенность возбужденного состояния мала. В этом случае справедливо приближение малой степени превращения, и анизотропия испускания описывается выражением, аналогичным (0.47). В частности, при отсутствии угла между линейными тензорами поглощения и испускания наблюдается максимальная поляризация люминесценции, которая характеризуется следующими величинами:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{2}{5}; \quad r' = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{1}{2}; \quad r'' = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 3 \quad (0.61)$$

Вращательные движения молекул, которые протекают за время жизни возбужденного состояния, приводят к уменьшению поляризации люминесценции аналогично тому, как это было описано выше для вращательной релаксации линейного дихроизма. При высокой концентрации поглощающего свет вещества возможен также процесс переноса возбуждения с одной молекулы на другую. Тогда квант света поглощается одной молекулой, а испускает свет другая молекула, ориентация которой относительно первой произвольна. Уменьшение степени поляризации люминесценции вследствие этого механизма называется концентрационной депполяризацией. Процесс такой депполяризации описывается моделью некоррелированных скачков, приведенной выше. Вращательная депполяризация и концентрационная депполяризация экспериментально проявляются одинаковым образом.

Как видно из приведенного рассмотрения, различные оптические методы исследования дают одинаковую информацию об образце, подвергнутом фотоселекции. Дополнительную информацию можно получить, если усложнить эксперимент, например, использовать "трехфотонную" схему. В одном из вариантов такой схемы ансамбль статистически ориентированных исходных молекул подвергается фотоселекции. Ориентированный в ходе этого процесса ансамбль молекул продукта реакции зондируется другим лучом и регистрируется поляризация люминесценции. Интенсивность люминесценции для различной поляризации и направлении распространения всех трех лучей позволяет получить дополнительную информацию об оптических свойствах молекулы.

Другим методом, который позволяет более детально охарактеризовать ориентационную функцию распределения и механизмы ее релаксации является метод ЭПР. Недостатком метода является невысокое временное разрешение, а также возможность изучать только парамагнитные молекулы. Достоинством метода является его довольно высокая чувствительность к ориентации изучаемых частиц.

Энергетическое состояние парамагнитной частицы в магнитном поле описывается гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} - g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (0.62)$$

где  $\mathbf{H}$  - вектор магнитного поля,  $\hat{\mathbf{S}}$ ,  $\hat{\mathbf{I}}$  - операторы электронного и ядерного спинов,  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{D}$  - тензоры гиромагнитного отношения, сверхтонкого и тонкого взаимодействия соответственно,  $\beta$ ,  $\beta_N$  - электронный и ядерный магнетоны,  $g_N$  - ядерный g-фактор.

В гамильтониане (0.62) первый член описывает взаимодействие электронного спина с внешним магнитным полем. Кроме спиновой составляющей в это взаимодействие вносит вклад магнетизм орбитального движения электронов, который зависит от ориентации парамагнитной молекулы во внешнем магнитном поле. Анизотропия этого взаимодействия выражается в том, что величина  $\mathbf{g}$  представляет собой тензор второго ранга. Эффективное значение величины  $g$  для данной ориентации молекулы в магнитном поле описывается выражением:

$$g_{\text{eff}}^2 = g_{xx}^2 \cos^2(HX_g) + g_{yy}^2 \cos^2(HY_g) + g_{zz}^2 \cos^2(HZ_g) \quad (0.63)$$

где:  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  - главные значения тензора, а  $\cos(HX_g)$ ,  $\cos(HY_g)$ ,  $\cos(HZ_g)$  - направляющие косинусы вектора магнитного поля в собственной системе координат g-тензора  $X_g$ ,  $Y_g$ ,  $Z_g$ .

Если парамагнитная частица содержит ядра, имеющие ненулевой ядерный спин, в энергию частицы вносят вклад магнитное взаимодействие электронного и ядерного спина (сверхтонкое взаимодействие) и взаимодействие магнитного момента ядра с внешним полем, которые описываются вторым и четвертым членами гамильтониана (0.62). Сверхтонкое взаимодействие характеризуется константой сверхтонкого взаимодействия  $A$ . Величина  $A$  также представляет собой тензор второго ранга и ее эффективное значение определяется формулой:

$$A_{\text{eff}}^2 = A_{xx}^2 \cos^2(HX_A) + A_{yy}^2 \cos^2(HY_A) + A_{zz}^2 \cos^2(HZ_A) \quad (0.64)$$

где:  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$ ,  $A_{zz}$  - главные значения тензора СТВ, а  $\cos(HX_A)$ ,  $\cos(HY_A)$ ,  $\cos(HZ_A)$  - направляющие косинусы вектора магнитного поля в собственной системе координат СТВ-тензора  $X_A$ ,  $Y_A$ ,  $Z_A$ .

Третий член гамильтониана (0.62) описывает тонкое взаимодействие - электронное спин-спиновое взаимодействие, когда в парамагнитной частице имеется более одного неспаренного электрона. Тензор  $D$  этого взаимодействия является тензором второго ранга с нулевым следом. Вследствие этого он описывается только двумя независимыми параметрами D и E, которые называются параметрами расщепления в нулевом поле:

$$D = D_{zz} - \frac{D_{xx} + D_{yy}}{2}; \quad E = \frac{D_{xx} - D_{yy}}{2} \quad (0.65)$$

где:  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$ ,  $D_{zz}$  - главные значения тензора тонкого взаимодействия  $D$ .

Из приведенного рассмотрения видно, что энергия парамагнитной частицы в магнитном поле, как правило, зависит от ее ориентации. В тех случаях, когда эта зависимость не усредняется быстрыми вращательными движениями, она проявляется в спектре ЭПР. В отличие от оптических методов, в которых в зависимости от ориентации частицы изменяется вероятность поглощения, то есть амплитуда резонансной полосы поглощения, в спектроскопии ЭПР в зависимости от ориентации частицы меняется энергия состояний, между которыми наблюдается резонансный переход, то есть положение соответствующей линии поглощения в спектре. Экспериментально определяемый спектр представляет собой суперпозицию спектров частиц, ориентированных различным образом:

$$I(H, \theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} F(H, g_{\text{eff}}, A_{\text{eff}}) \rho(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha d\beta d\gamma \quad (0.66)$$

где:  $\theta$ ,  $\varphi$  - углы, задающие направление магнитного поля в системе координат образца,  $F$  - задает положение и форму резонансной линии или набора резонансных линий для ансамбля частиц с заданной ориентацией  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ;  $\rho(\alpha, \beta, \gamma)$  - ориентационная функция распределения частиц.

Используя выражение (0.66) можно рассчитать угловую зависимость спектра ЭПР. Например, на рис. 5.10 представлены спектры ЭПР, рассчитанные для случая, когда парамагнитное вещество, которое характеризуется анизотропным g-тензором, вступает в фотохимическую реакцию под действием поляризованного света.

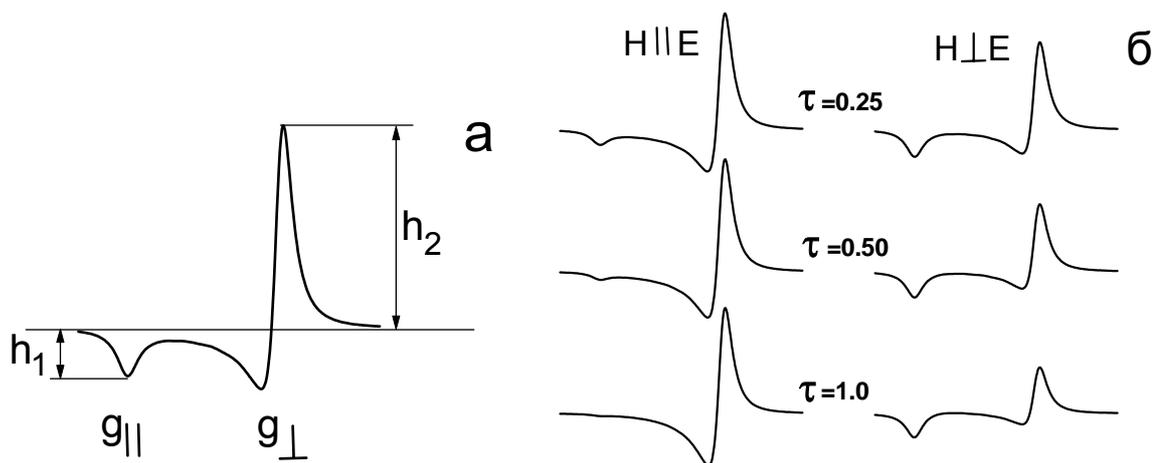


Рис. 5.10 Спектры ЭПР рассчитанные с использованием (0.66) для модельного парамагнитного центра с аксиальным  $g$ -тензором; а - спектр изотропного образца; б - спектры ЭПР при двух ориентациях относительно магнитного поля образца, подвергнутого фотоселекции поляризованным светом; направление дипольного момента оптического перехода совпадает с главной осью  $g$ -тензора.

Из рис. 5.10б видно, что спектры, зарегистрированные при параллельном и перпендикулярном направлениях магнитного поля  $\mathbf{H}$  относительно электрического вектора света  $\mathbf{E}$ , существенно отличаются. При ориентации оси образца параллельно направлению магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{E}$  в ходе облучения исчезает компонента спектра в области  $g_{\parallel}$  и сохраняется компонента в области  $g_{\perp}$ . При другой ориентации образца  $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$  спектр ЭПР изменяется противоположным образом.

Макроскопическая анизотропия, наведенная неполяризованным светом, может быть не меньшей, чем анизотропия, полученная с помощью поляризованного света. В качестве примера приведем рассчитанные спектры ЭПР для случая фотоселекции под действием неполяризованного света рис. 5.11.

Для характеристики анизотропии, наблюдаемой методом ЭПР, часто используют величины, аналогичные анизотропии оптического поглощения. Для этого измеряют амплитуды спектров ЭПР, зафиксированных при двух взаимно-перпендикулярных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра:

$$A_{ESR} = \frac{h_1^{\parallel} - h_1^{\perp}}{h_1^{\parallel} + 2h_1^{\perp}} \quad (0.67)$$

где  $h_1^{\parallel}$ ,  $h_1^{\perp}$  - амплитуды компонент в области  $g_{\parallel}$  ( $h_1$  на рис. 5.10а) для спектров, зарегистрированных при параллельной и перпендикулярной ориентации оси анизотропии образца и магнитного поля спектрометра, соответственно.

Та же самая величина может быть оценена из одного спектра, ориентированного своей осью параллельно магнитному полю, если известен спектр изотропного образца:

$$A_{ESR} = \frac{(h_1^{\parallel} / h_2^{\parallel})(h_2^{iso} / h_1^{iso}) - 1}{(h_1^{\parallel} / h_2^{\parallel})(h_2^{iso} / h_1^{iso}) + 2} \quad (0.68)$$

где  $h_1$ ,  $h_2$  - показаны на рис. 5.10а и измерены для изотропного образца и параллельной ориентации образца в магнитном поле.

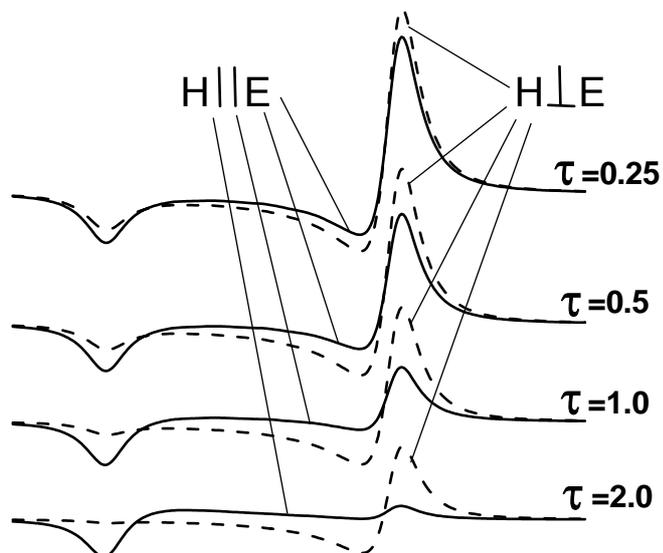


Рис. 5.11 Спектры ЭПР модельного парамагнитного центра с аксиальным  $g$ -тензором в ходе фотоселекции неполяризованным светом; направление дипольного момента оптического перехода совпадает с главной осью  $g$ -тензора.

Величина  $A_{\text{ESR}}$ , рассчитанная по формулам (0.67) или (0.68), отражает степень ориентированности парамагнитного центра и может быть использована для характеристики процесса вращательной релаксации наведенной анизотропии. Однако в отличие от величины анизотропии оптического поглощения эта характеристика является эмпирической. Ее связь с параметрами ориентационной функции распределения может быть рассчитана только с учетом конкретных свойств парамагнитной частицы. В связи с этим в эксперименте часто выбирают иные эмпирические параметры, которые представляют собой соотношения каких-либо компонент сложного спектра ЭПР.

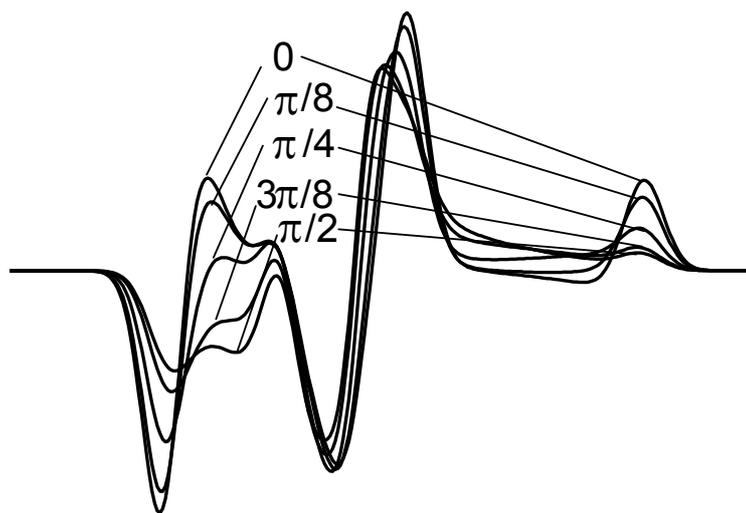


Рис. 5.12 Рассчитанные спектры ЭПР нитроксильного радикала для различной ориентации образца, подвергнутого фотоселекции, в магнитном поле спектрометра;  $\tau = 2$ , дипольный момент оптического перехода параллелен  $X_g$ .

Поскольку парамагнитные частицы с различной ориентацией дают резонансный сигнал в различных частях спектра ЭПР, угловая зависимость спектра ЭПР является более сложной, чем простая гармоническая зависимость величины оптического поглощения (0.14). Дополнительное осложнение вносит то обстоятельство, что собственные системы координат  $g$ -тензора, тензора СТВ и тензора коэффициента оптического поглощения парамагнитной частицы часто не совпадают, то есть направление главных осей этих тензоров в молекулярной системе координат различно. В качестве примера на рис. 5.12 показана угловая зависимость спектра ЭПР нитроксильного радикала после фотоселекции, рассчитанная в предположении, что дипольный момент оптического перехода совпадает с осью  $X$   $g$ -тензора.

Сложный характер угловой зависимости несет в себе информацию о взаимном расположении осей оптических и магнитных тензоров парамагнитного центра, а также о форме ориентационной функции распределения. Методом количественного моделирования таких спектров можно определить моменты ориентационной функции распределения высших порядков (0.13), а также коэффициенты разложения (0.8), которые описывают неаксиальную ориентационную функцию распределения.

Частный случай использования метода ЭПР для регистрации процесса фотоселекции долгоживущих триплетных возбужденных состояний получил название "магнитофотоселекция". В этом методе триплетные возбужденные состояния органических молекул, в первую очередь конденсированных ароматических соединений, заселяются поляризованным облучением непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Регистрируется спектр ЭПР триплетных молекул при параллельной и перпендикулярной ориентации электрической компоненты света относительно направления магнитного поля. Поскольку триплетные состояния имеют два неспаренных электрона ( $S = 1$ ), в этих частицах наблюдается значительное тонкое взаимодействие, которое описывается тензором  $D$  (0.62), (0.65). В спектрах ЭПР обычно проявляются только частицы, находящиеся в канонических ориентациях, то есть те, у которых ось  $X$ ,  $Y$  или  $Z$  направлены параллельно направлению магнитного поля. При изменении поляризации облучения, изменяется число триплетных молекул, ориентированных различным образом, что проявляется в изменении соотношения компонент спектра, соответствующих различным каноническим ориентациям. На рис. 5.13 схематически представлен спектр ЭПР нафталина в триплетном возбужденном состоянии при различной поляризации облучения. Знаками  $H_S$ ,  $H_L$  обозначены компоненты спектра, соответствующие молекулам, которые ориентированы своей короткой и длинной осями параллельно направлению магнитного поля. Компонента  $H_N$  связана с молекулами, у которых параллельно магнитному полю расположена нормаль к плоскости молекулы. На схеме верхний спектр соответствует изотропно ориентированным триплетным молекулам. Близкую к изотропной ориентации можно получить, если облучение производить неполяризованным светом и быстро вращать образец вокруг оси, перпендикулярной направлению света.

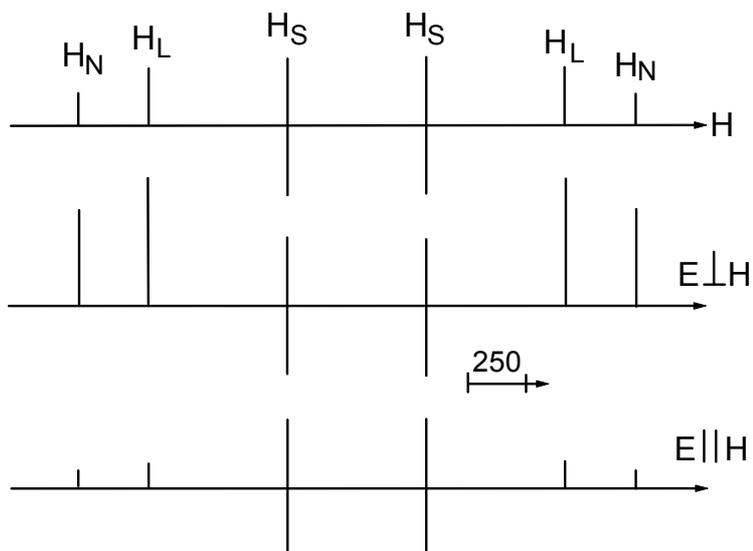


Рис. 5.13 Схематическое представление спектров ЭПР, наблюдаемых в ходе магнитофотоселекции дейтеронафталина в стеклообразном растворе при 77К. Компоненты каждого спектра нормированы на величину компоненты  $H_S$ .

Из рис. 5.13 видно, что когда электрическая компонента поляризованного света параллельна магнитному полю, максимальной по амплитуде в спектре ЭПР является компонента  $H_S$  спектра ЭПР, а при перпендикулярном направлении электрической компоненты света, наибольшими становятся компоненты  $H_L$  и  $H_N$ . Из этих наблюдений очевидно, что дипольный момент перехода в молекуле направлен параллельно ее короткой оси. Таким образом, в некоторых случаях даже качественный анализ спектров ЭПР при фотоселекции позволяет определить взаимную ориентацию оптического и магнитного тензоров в молекуле. При известном расположении в молекулярной системе координат осей одного из них возможно определение направления осей другого.

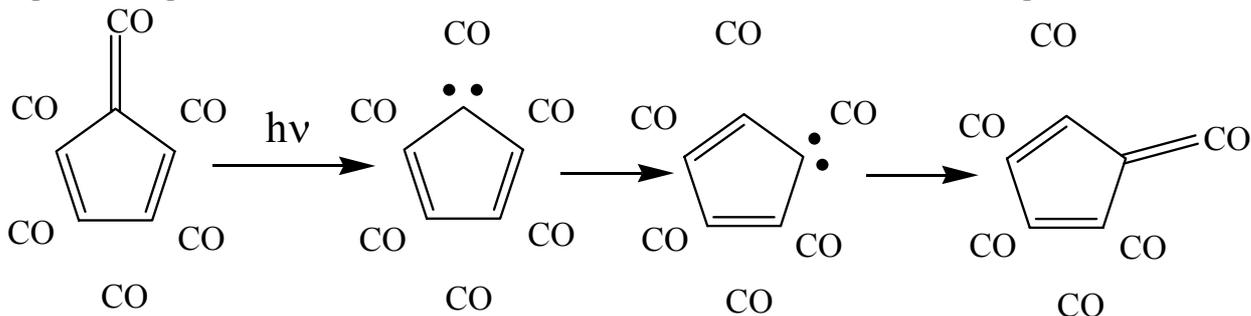
### 9. Фотоориентация.

Возникновение под действием света ориентационной упорядоченности молекул возможно не только в ходе необратимых фотохимических реакций поглощающего свет вещества, но и в некоторых случаях, когда концентрация поглощающих свет молекул не изменяется. Такая ситуация реализуется, если молекулы, поглотившие фотон, изменяют свою ориентацию в пространстве. Стимулированная светом вращательная подвижность приводит к тому, что молекулы с дипольным переходом близким по направлению к направлению электрического вектора света испытывают вращательные движения, и их число уменьшается, а число молекул с дипольным моментом, направленным перпендикулярно электрической компоненте световой волны, увеличивается. Таким образом, под действием света происходит ориентационное упорядочение поглощающих свет молекул, которое называется процессом фотоориентации.

Рассматривается несколько механизмов процесса фотоориентации. Исторически первым был предложен механизм стимулированной светом броуновской вращательной диффузии. Этот механизм может реализоваться, если энергия поглощенного фотона или хотя бы ее часть, диссипируя в среде, на некоторое время увеличивает температуру среды вблизи поглотившей свет частицы и, таким образом, увеличивает ее вращательную подвижность. Процесс фотоориентации, протекающий по этому механизму, экспериментально, однако, до сих пор не был надежно зафиксирован. Причиной этого является, по-видимому, то, что диссипация энергии фотона недостаточно сильно

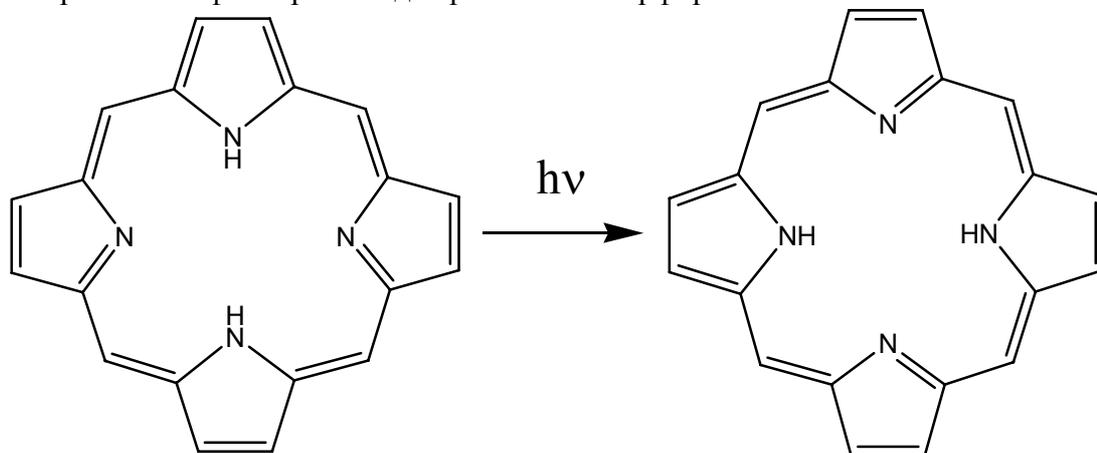
увеличивает вращательную подвижность, если принять во внимание, что броуновское вращение в отсутствии света эффективно восстанавливает случайное ориентационное распределение.

Другим механизмом, который вызывает процесс фотоориентации, является фотостимулированное псевдовращение молекул. Известны несколько примеров фотохимической перестройки поглотившего свет центра, которая приводит к образованию того же центра в другой пространственной ориентации. Так, в ходе фотохимического распада циклопентаденилиденкетена в низкотемпературной матрице оксида углерода образуется соответствующий карбен, который может изменить свою ориентацию в пространстве либо посредством вращения в клетке матрицы, либо по механизму переноса атома водорода с одного углеродного центра на другой. Реагируя с молекулой матрицы, карбен воспроизводит исходное соединение в одной из пяти возможных ориентаций:



Многочисленное повторение таких фотохимических актов приводит к тому, что в ходе облучения в образце накапливаются такие ориентации молекул, поглощение которых минимально.

Стимулированное светом псевдовращение по механизму внутримолекулярного переноса протонов зафиксировано для различных порфиринов:

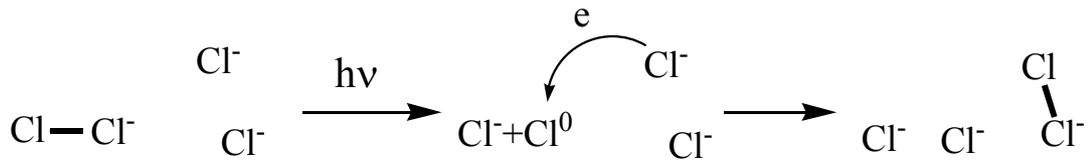


В этом случае поворот дипольного момента перехода молекулы вызван переходом между двумя возможными изомерными структурами, которые являются химически неразличимыми. Модель псевдовращения, связанного с фотоиндуцированным переходом между двумя формами, позволяет оценить величину возможного дихроизма. Пусть поворот дипольного момента перехода при таком переходе составляет угол  $\omega$ . Известно, что в этом случае предельный дихроизм, достижимый при длительной фотоориентации под действием поляризованного света, характеризуется величиной:

$$\frac{D_{\parallel}^{\infty}}{D_0} = 1 - \frac{\sin^2 \omega}{1 + \sin \omega} \quad (0.69)$$

Максимальный дихроизм при этом наблюдается, если угол поворота составляет величину  $\omega = \pi/2$ . Именно такой поворот реализуется в приведенном примере. Оптическая плотность при длительном облучении должна достигать в этом случае величины  $D_{\parallel}^{\infty} / D_0 = 1/2$ , а анизотропия оптического поглощения -  $d^{\infty} = -1/4$ .

Еще одним примером фотостимулированного псевдовращения являются процессы фотомиграции радикальных дефектов в щелочногаллоидных кристаллах, а также в низкотемпературных стеклах, содержащих значительные концентрации галогенид-ионов. В этих системах под действием света или проникающей радиации образуются радикальные дефекты, которые представляют собой анион-радикалы  $\text{Hal}_2^-$ . Под действием света такие дефекты способны к перемещениям, протекающим по механизму переноса электрона.



Стимулированное светом перемещение анион-радикалов  $\text{Hal}_2^-$  сопряжено с изменением их ориентации в пространстве. В связи с этим в таких системах наблюдается эффективный процесс фотоориентации. Отличие этого примера от предыдущего заключается в том, что набор возможных ориентаций анион-радикалов  $\text{Hal}_2^-$  определяется структурой матрицы. В щелочно-галлоидных кристаллах имеется шесть возможных ориентаций анион-радикала, расположенных по диагоналям граней кубической ячейки кристалла. В стеклообразных галогенид-содержащих средах ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  замороженные стеклообразные растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  и т.п.) анион-радикалы под действием света изменяет свою ориентацию на любую другую, то есть поворачивается на произвольный угол. В этом частном случае процесс фотоориентации описывается простым кинетическим уравнением:

$$\frac{d[\rho(\beta)]}{d\tau} = -\varepsilon'_{\parallel}(\beta)\rho(\beta) + \frac{\sin\beta}{2} \int_0^{\pi} \varepsilon'_{\parallel}(\beta)\rho(\beta)d\beta \quad (0.70)$$

где  $\rho(\beta)$  - ориентационная функция распределения;  $\varepsilon'_{\parallel}(\beta)$  - безразмерный эффективный коэффициент оптического поглощения;  $\tau$  - безразмерное время облучения (0.25), в которое входит квантовый выход элементарного перемещения частицы  $\text{Hal}_2^-$ .

Первый член в правой части уравнения (0.70) описывает убыль частиц с данной ориентацией  $\beta$  при поглощении света и изменении ориентации. Второй член учитывает то, что любая поглотившая свет частица может попасть в подансамбль с данной ориентацией  $\beta$ . Вероятность попадания в этот подансамбль описывается случайным

распределением  $\rho_0(\beta) = \frac{1}{2} \sin\beta$ .

Эволюция ориентационной функции распределения в ходе фотоориентации, протекающей по механизму некоррелированных скачков может быть рассчитана численным решением уравнения (0.70). Результаты такого расчета для случая неполяризованного облучения приведены на рис. 5.14. Из рисунка видно, что в ходе облучения число частиц с дипольным моментом перехода, параллельным направлению луча света растет, а число частиц с дипольным моментом перехода перпендикулярным

направлению света и, таким образом, параллельным его электрическому вектору уменьшается.

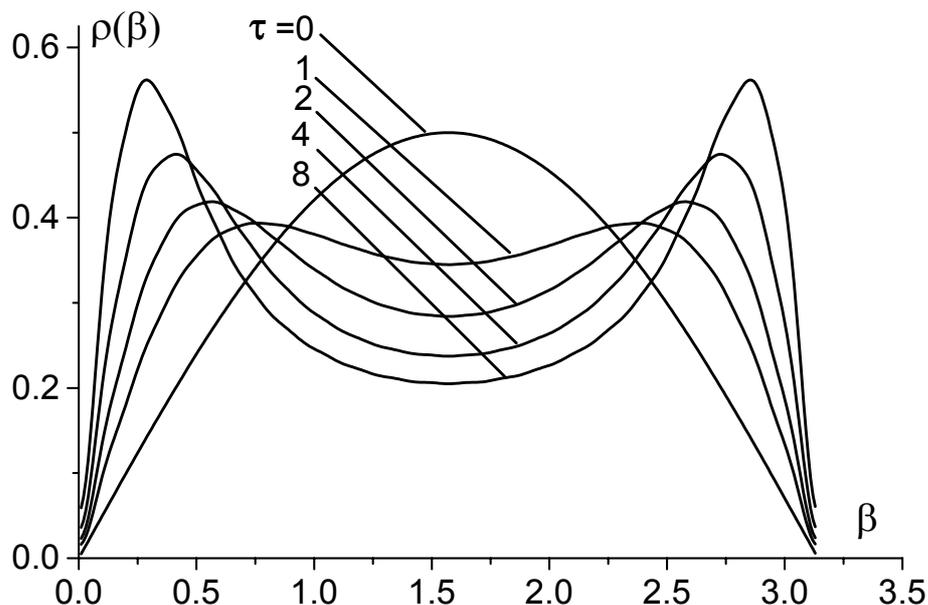


Рис. 5.14 Изменение ориентационной функции распределения в ходе фотоориентации под действием неполяризованного света молекул, поглощающих свет в одном направлении.

В эксперименте процесс фотоориентации может быть зафиксирован как появление индуцированного светом дихроизма (Рис. 5.15).

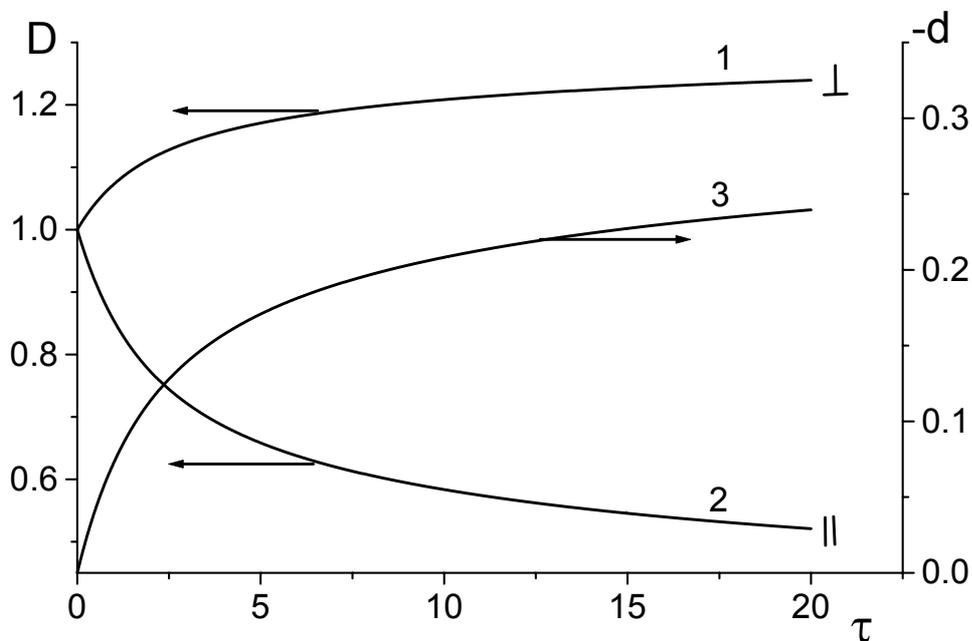


Рис. 5.15 Изменение оптической плотности (1 и 2) и линейного дихроизма (3) в ходе фотоориентации под действием неполяризованного света молекул, поглощающих свет в одном направлении.

Сравнение рис. 5.15 с рис. 5.7 показывает, что дихроизм образца в ходе процесса фотоориентации растет значительно медленнее, чем в ходе процесса фотоселекции. Тем не менее, в идеализированном случае молекул, поглощающих свет в одном направлении ( $\epsilon_x = \epsilon_y \neq 0; \epsilon_z = 0$ ), при длительном облучении ( $\tau \rightarrow \infty$ ) должны достигаться предельные величины  $D_{||} = 0; d = -1/2$ . В реальном эксперименте, однако, вследствие имеющейся молекулярной подвижности и неизбежного несовершенства оптических систем эффективный тензор коэффициента поглощения не имеет нулевых компонент. Вследствие этого экспериментально наблюдаемые характеристики наведенного линейного дихроизма не достигают предельных величин, но могут быть использованы для оценки анизотропии эффективного тензора.

Действительно, при условии  $\epsilon_x = \epsilon_y \neq 0; \epsilon_z \neq 0$  при длительном облучении достигается стационарная ориентационная функция распределения. Приравнявая нулю правую часть уравнения (0.70), получим для стационарной функции распределения:

$$\rho^\infty(\beta) = \frac{\sin\beta}{2\epsilon'_{||}(\beta)} \int_0^\pi \epsilon'_{||}(\beta) \rho^\infty(\beta) d\beta \quad (0.71)$$

Учтем, что интеграл в уравнении (0.70) отражает оптическое поглощение образца

$$\int_0^\pi \epsilon'_{||}(\beta) \rho(\beta) d\beta = \frac{D}{D_0} \quad (0.72)$$

Тогда выражение (0.71) примет вид:

$$\rho^\infty(\beta) = \frac{\sin\beta}{2\epsilon'_{||}(\beta)} \frac{D_{||}^\infty}{D_0} \quad (0.73)$$

Используя условия нормировки для ориентационной функции распределения, из (0.73) имеем:

$$\frac{D_{||}^\infty}{D_0} = 1 / \int_0^\pi \frac{\sin\beta d\beta}{2\epsilon'_{||}(\beta)} \quad (0.74)$$

Подставляя в (0.74) эффективный коэффициент поглощения, получим для поляризованного света:

$$\frac{D_{||}^\infty}{D_0} = \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_3 > \epsilon_1 \quad \frac{\sqrt{\epsilon_1(\epsilon_3 - \epsilon_1)}}{\arctg \sqrt{(\epsilon_3 - \epsilon_1)/\epsilon_1}} \\ \epsilon_3 < \epsilon_1 \quad \frac{2\sqrt{\epsilon_1(\epsilon_1 - \epsilon_3)}}{\ln \left[ \frac{\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_3)}}{\sqrt{\epsilon_1} - \sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_3)}} \right]} \end{array} \right\} \quad (0.75)$$

и для неполяризованного света:

$$\frac{D_{\parallel}^{\infty}}{D_0} = \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_3 > \varepsilon_1 \frac{\sqrt{(\varepsilon_3 + \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)}}{\ln \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_3 + \varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_3 + \varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}} \right]} \\ \varepsilon_3 < \varepsilon_1 \frac{\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)}}{2 \operatorname{arctg} \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}} \end{array} \right\} \quad (0.76)$$

Формулы (0.75) и (0.76) совместно с условием  $\varepsilon_3 + 2\varepsilon_1 = 3$  позволяют определить компоненты эффективного тензора коэффициента поглощения, используя экспериментально измеренную величину оптической плотности после длительного процесса фотоориентации.

Другой характеристикой, которая легко определяется в ходе изучения кинетики фотоориентации, является начальная скорость изменения оптического поглощения. Используя (0.70) и (0.18) можно получить следующее выражение:

$$\frac{1}{D_0} \left. \frac{dD_{\parallel}}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = p \frac{I_0 \phi \bar{\varepsilon} l}{45V} (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2 \quad (0.77)$$

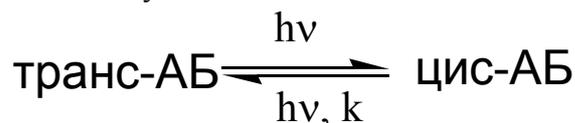
где  $p = 4$  для поляризованного и  $p = 1$  для неполяризованного света; остальные обозначения идентичны приведенным в (0.24).

Выражение (0.77) показывает, что в случае использования поляризованного фотолизирующего и зондирующего света скорость изменения оптической плотности в четыре раза больше, чем в случае использования неполяризованного света. Оно может быть использовано для определения квантового выхода элементарного поворота молекулы под действием света, если известен эффективный тензор коэффициента поглощения.

### 10. Фотоориентация по механизму фотоизомеризации.

Явление фотоориентации часто регистрируется в ходе реакций обратимой фотоизомеризации различных органических соединений - азосоединений, спиропиранов, стильбенов и т.д. в полимерных матрицах. Такие системы активно изучаются вследствие возможностей их практического применения. Наибольшая величина наведенной светом анизотропии наблюдается при фотоизомеризации азобензольных (АБ) хромофоров в полимерных матрицах. Поэтому рассмотрим эту систему более подробно.

Вследствие перекрытия спектров поглощения транс и цис изомеров азобензола и его производных при облучении светом таких соединений протекают одновременно фотохимические реакции транс→цис и цис→транс изомеризации. Одновременно, как правило, протекает термическая цис→транс изомеризация, поскольку транс изомер является термодинамически более устойчивым.

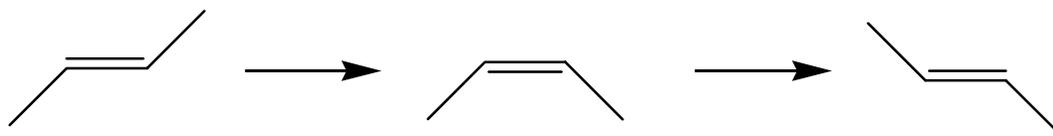


Кинетические характеристики трех указанных реакций зависят от природы заместителей в азобензольном фрагменте, полярности среды, длины волны облучающего света и т.д.

Наведенная светом анизотропия при облучении таких систем может возникать по нескольким механизмам. Первым из них является процесс фотоселекции в ходе прямой фотохимической изомеризации транс изомера. Закономерности этого процесса рассмотрены выше в разделах IV-IV. Этот механизм описывает наблюдаемую анизотропию при небольших дозах облучения, когда степень фотохимического

превращения исходного транс изомера невелика. Некоторым осложнением при применении приведенных выше формул является перекрывание полос поглощения изомеров. Вследствие этого дихроизм образца определяется суммой дихроизмов полос поглощения обоих изомеров.

Вторым механизмом возникновения анизотропии в азобензол-содержащих системах является фотоориентация в результате многократного повторения циклов транс→цис→транс изомеризации. Поскольку в ходе изомеризации изменяются геометрические характеристики молекулы, молекула транс изомера после протекания цикла превращений может оказаться в пространственной ориентации, отличной от исходной:



Изменение ориентационных функций распределения транс-изомера  $\rho_t(\beta)$  и цис-изомера  $\rho_c(\beta)$  в ходе облучения светом в этом случае описывается уравнениями:

$$\frac{d[\rho_t(\beta)]}{dt} = -I' \phi_t \bar{\epsilon}_t \epsilon'_{\parallel,t}(\beta) \rho_t(\beta) + I' \phi_c \bar{\epsilon}_c \int_0^{\pi} \epsilon'_{\parallel,c}(\beta') \rho_c(\beta') P_c(\beta' \rightarrow \beta) d\beta' + k \int_0^{\pi} \rho_c(\beta') Q(\beta' \rightarrow \beta) d\beta' \quad (0.78)$$

$$\frac{d[\rho_c(\beta)]}{dt} = -I' \phi_c \bar{\epsilon}_c \epsilon'_{\parallel,c}(\beta) \rho_c(\beta) - k \rho_c(\beta) + I' \phi_t \bar{\epsilon}_t \int_0^{\pi} \epsilon'_{\parallel,t}(\beta') \rho_t(\beta') P_t(\beta' \rightarrow \beta) d\beta'$$

где  $I' = \frac{2.303 I_0 l}{V}$ ;

$\bar{\epsilon}_t, \bar{\epsilon}_c$  - изотропные коэффициенты поглощения транс и цис изомера, соответственно;

$\phi_t, \phi_c$  - квантовые выходы транс→цис и цис→транс изомеризации;

$k$  - константа термической изомеризации.

Ключевыми параметрами в уравнениях (0.78) являются функции  $P_t(\beta' \rightarrow \beta)$ ,  $P_c(\beta' \rightarrow \beta)$  и  $Q(\beta' \rightarrow \beta)$ , которые описывают изменение ориентации молекулы в ходе фотохимической транс→цис, а также фотохимической и термической цис→транс изомеризации, соответственно. Если в ходе реакции продукт образуется в случайной ориентации, уравнения (0.78) будут описывать процесс фотоориентации по механизму некоррелированных скачков, описанный в предыдущем разделе. Если в ходе циклического транс→цис→транс превращения молекула не изменяет своей ориентации вследствие, например, жесткости матрицы, наведенная анизотропия будет описываться только явлением фотоселекции. Для расчета кинетики фотоориентации в промежуточных случаях необходимо знание характеристик вращательных движений молекулы в ходе элементарного акта реакции.

Важными параметрами уравнения (0.78) являются также характеристики эффективных коэффициентов поглощения транс и цис изомеров -  $\epsilon'_{||,t}(\beta)$  и  $\epsilon'_{||,c}(\beta)$ . Эти функции, как было показано ранее, отражают анизотропию тензоров коэффициента поглощения и зависят от степени поляризации света. При обсуждении фотоориентации соединений, содержащих азобензольный хромофор, часто используют предположения либо об одноосности тензоров транс- и цис-изомеров и совпадении их главных осей, либо об изотропности тензора коэффициента поглощения цис изомера.

Особенно большие величины наведенного светом дихроизма и двулучепреломления наблюдаются в системах, в которых азобензольные фрагменты находятся в среде нематического жидкого кристалла. Такими материалами являются в частности полимеры, содержащие азобензольные и жидкокристаллические боковые группы. Эти материалы демонстрируют возникновение под действием света ориентированности не только азобензольных фрагментов, но и жидкокристаллической фазы. Вследствие этого наведенная светом анизотропия материала оказывается аномально высокой. Возникновение такой ориентированности происходит по механизму доменной фотоориентации. Этот процесс связан с различиями геометрии и физических свойств транс- и цис-изомеров азобензольного хромофора. Молекулы транс-изомера имеют почти линейную стержнеобразную форму. Дипольный момент молекул транс-изомера равен нулю. Такие молекулы легко встраиваются в нематическую жидкокристаллическую фазу. Молекулы цис изомера азобензола имеют более сложную изогнутую форму. Дипольный момент этих молекул направлен перпендикулярно N-N связи. Такие молекулы, находясь в нематической среде, нарушают ее упорядоченность, то есть представляют собой существенный дефект надмолекулярной структуры жидкого кристалла. Процесс доменной фотоориентации, связанный с этими различиями в свойствах изомеров, проиллюстрирован на рис. 5.16 и 5.17.

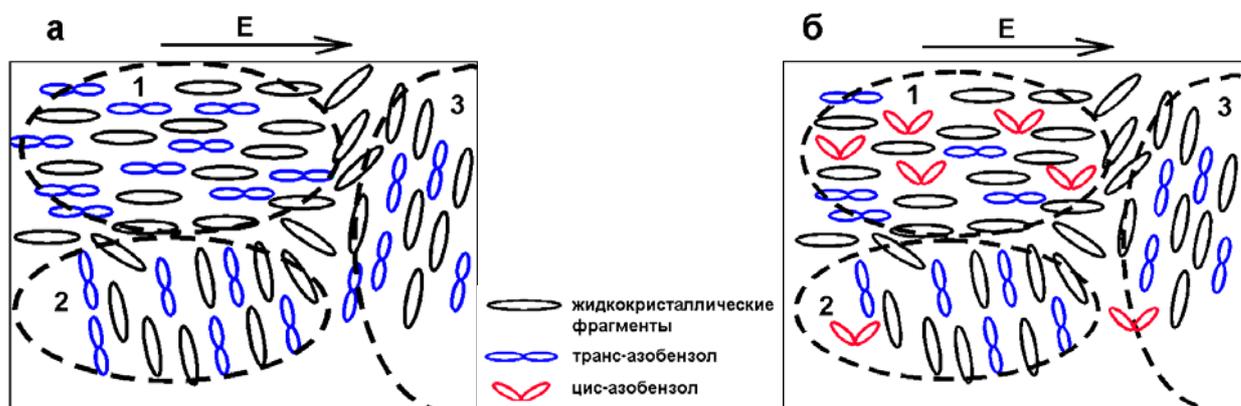


Рис. 5.16 Материал, содержащий жидкокристаллические и азобензольные фрагменты под действием поляризованного света с горизонтальным направлением вектора электрической компоненты.

На рис. 5.16а схематически показаны домены нематической фазы с различной пространственной ориентацией. Молекулы транс-азобензола встроены в жидкокристаллическую матрицу. Статистическая ориентация доменов приводит к изотропности макроскопических свойств материала. Известно, что длинноволновая полоса поглощения азобензола ориентирована приблизительно вдоль длинной оси молекулы. Таким образом, в доменах, ориентированных параллельно электрическому вектору падающего на образец света (домен 1 на рис. 16) образуется азобензол в цис форме. В доменах 2 и 3 на рис.16 реакция изомеризации практически не происходит в связи с малой вероятностью поглощения света хромофором. Вследствие того, что молекулы цис-изомера нарушают нематическую упорядоченность, домены, содержащие

этот изомер, оказываются термодинамически неустойчивыми по сравнению с доменами, содержащими транс изомер (Рис.5.17).

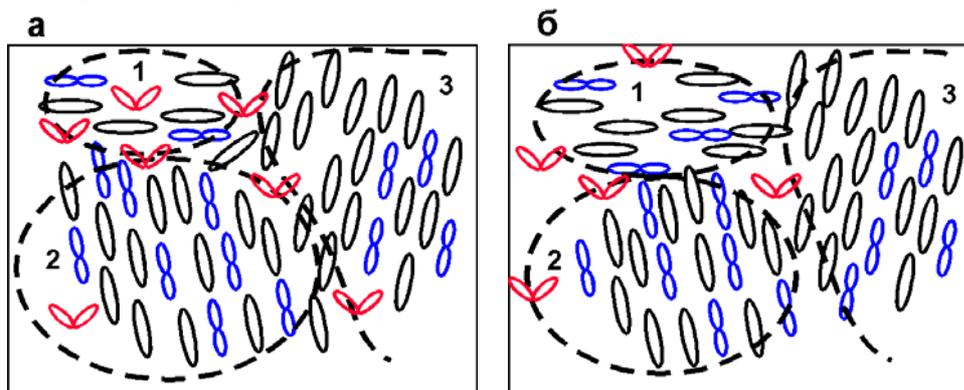


Рис. 5.17 Изменение размеров доменов в ходе фотоориентации (а) и релаксации материала при прекращении облучения (б).

Более устойчивые домены (домены 2 и 3 на рис.17а) растут за счет менее устойчивых (домен 1), что проявляется как наведенная светом ориентированность жидкого кристалла. Одновременно с изменением доменной структуры происходит обратная термическая реакция цис-транс изомеризации. Кроме того, азобензольные фрагменты в ходе перестройки доменной структуры вытесняются в дефектные междоменные зоны. Вследствие этих двух процессов после прекращения облучения наблюдается некоторая релаксация материала и уменьшение наведенной светом анизотропии. Там не менее, после облучения материал остается анизотропным в течение длительного времени. Такая доменная фотоориентация, по-видимому, может наблюдаться не только в жидкокристаллических материалах, но и в полимерных средах, имеющих микрокристаллические или микроупорядоченные области.

## 11. Практические работы.

### 11.1 Фотоселекция хлора в стеклообразной матрице 77К [3].

Раствор хлора в метилциклогексане готовится в затемненном помещении растворением газообразного хлора до концентрации не более 0,1М. Концентрация раствора определяется спектрофотометрически по оптической полосе поглощения с максимумом 335 нм  $\epsilon=95$  л/(моль·см). В качестве оптической кюветы используются кварцевые ампулы с прямоугольным сечением размерами 2,5-3,5 мм либо две кварцевые пластины, параллельно закрепленные на расстоянии 0,2 мм, между которыми раствор удерживается капиллярными силами. При погружении таких образцов в жидкий азот образуются стеклообразные растворы. Для уменьшения напряжений следует медленно охлаждать образец, постепенно погружая его в жидкий азот в течение 3-10 с. После полного погружения необходимо выдержать образец при температуре 77К в течение нескольких часов.

Фотопревращение хлора в стеклообразной матрице инициируется облучением светом ртутной лампы высокого давления с длиной волны 365 нм, выделенным с помощью стеклянных светофильтров. Поляризация луча достигается использованием поляризатора. На рис. 5.18 представлены спектры оптического поглощения, зарегистрированные в поляризованном свете в ходе такого эксперимента.

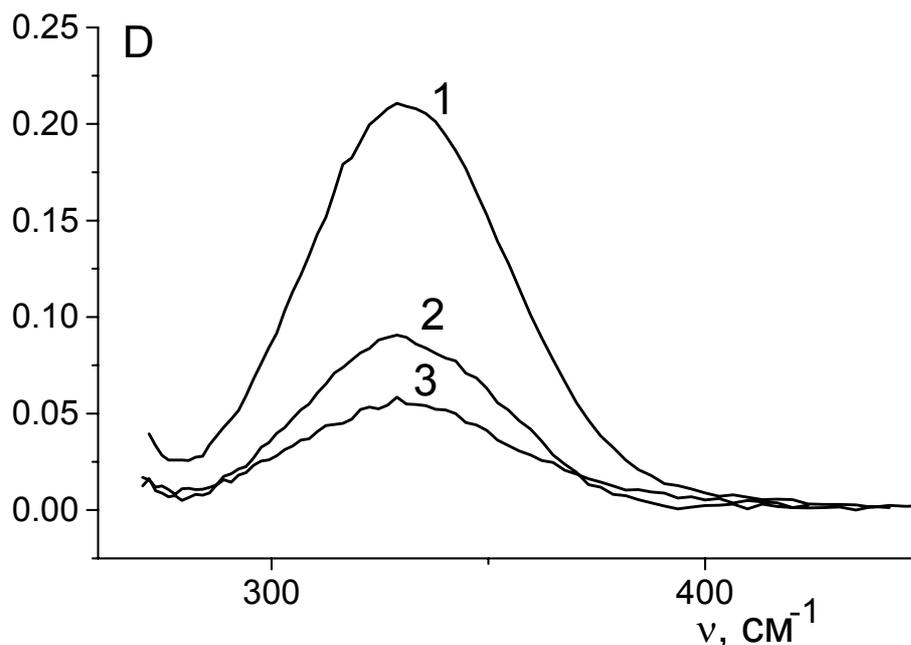


Рис.5.18 Спектры оптического поглощения стеклообразного раствора хлора в метилциклогексане при 77К до облучения (1) и после облучения поляризованным светом 365 нм, зарегистрированные при параллельной (3) и перпендикулярной (2) поляризации зондирующего луча относительно фотолизующего.

Кинетические кривые изменения оптической плотности при параллельной и перпендикулярной поляризации зондирующего луча относительно фотолизующего луча представлены на рис.5.19.

Используем полученные результаты для определения направления дипольного момента перехода в молекуле хлора. Из симметрии молекулы ясно, что дипольный момент перехода должен быть либо параллелен оси молекулы, либо перпендикулярен ей. В первом случае компоненты тензора коэффициента поглощения  $\epsilon_1 = 0$ ,  $\epsilon_3 = 3$ , во втором случае –  $\epsilon_1 = 3/2$ ,  $\epsilon_3 = 0$ . Сравним полученные кинетические кривые с результатами теоретического расчета, показанными на рис. 5.5 и 5.6. Сравнение показывает, что экспериментально наблюдаемая разность величин  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  значительно меньше той, которая должна наблюдаться при поляризованном облучении молекул с линейным тензором коэффициента поглощения (кривые, помеченные цифрой 1 на рис.5.5 и 5.6). Величины оптических плотностей, рассчитанные в предположении плоского тензора коэффициента поглощения ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 3/2$ ;  $\epsilon_3 = 0$ ), представлены на рис. 5.19 в виде кривых. Видно, что они удовлетворительно совпадают с величинами, измеренными экспериментально. Некоторые расхождения наблюдаются при больших степенях превращения фотохимической реакции, когда точность экспериментальных измерений уменьшается ввиду малых величин оптической плотности. Для получения удовлетворительного согласия результатов эксперимента с теоретическими предсказаниями, однако, необходимо учесть следующие факторы.

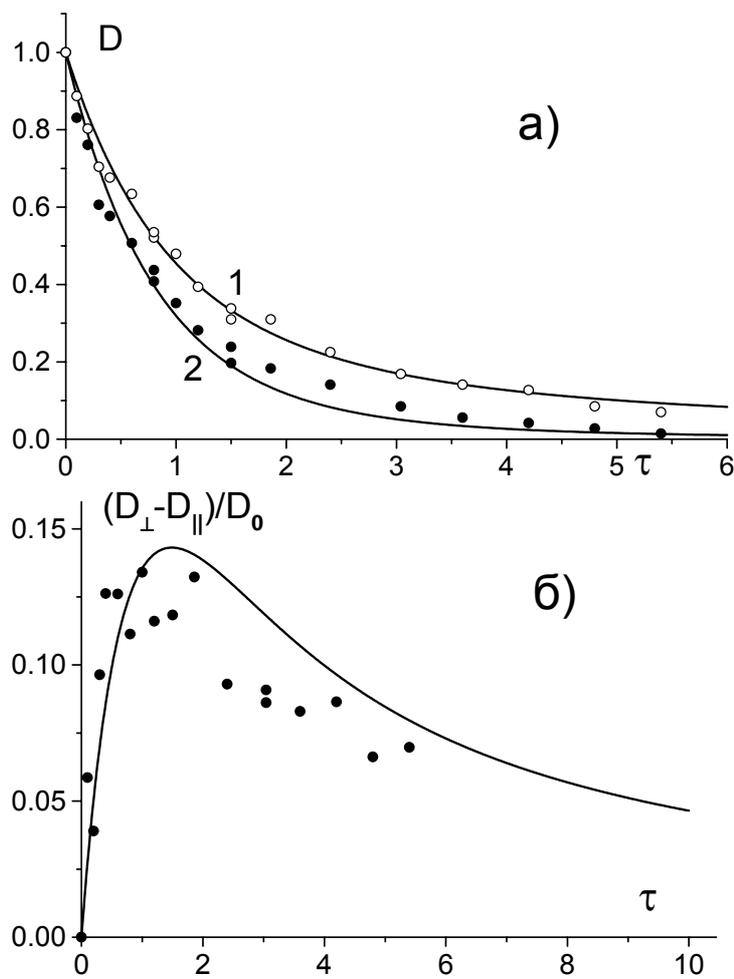


Рис.5.19. Кинетические кривые изменения оптического поглощения образца в ходе фотоселекции хлора в стеклообразном метилциклогексане при параллельной (2) и перпендикулярной (1) поляризации фотолизирующего и зондирующего лучей

**Геометрия образцов и механические напряжения в стекле.** Твердые образцы и особенно замороженные стеклообразные растворы, как правило, имеют механические напряжения, величина которых зависит от размеров и формы образца, его температуры и биографии. Такие напряжения препятствуют наблюдению наведенной светом анизотропии вследствие деполяризации и рассеянии света в напряженном материале и на трещинах. К деполяризации света приводит также использование цилиндрических ампул. В таких условиях значительно уменьшается линейный дихроизм, наблюдаемый в ходе фотоселекции. Оптимальным является использование образцов с малой длиной оптического пути.

**Комплексообразование** поглощающих свет молекул может в значительной степени изменить тензор коэффициента поглощения и вызвать изменения в величине наведенного в ходе фотоселекции дихроизма. В рассматриваемой системе примеси толуола в метилциклогексане приводят к увеличению наблюдаемого дихроизма и зависимости его величины от длины волны. Известно, что хлор образует с ароматическими молекулами комплекс с переносом заряда. Образование такого комплекса хорошо видно по увеличению оптической плотности раствора при охлаждении его до 77К. Комплекс с переносом заряда имеет более анизотропный тензор коэффициента поглощения. К образованию комплексов с молекулами хлора приводят примеси непредельных соединения также примеси хлористого водорода в газообразном хлоре. Комплексы

молекулярного хлора демонстрируют в ходе фотоселекции значительно больший дихроизм, чем индивидуальные молекулы хлора.

**Процессы релаксации.** В стеклообразных материалах после их приготовления наблюдаются достаточно длительные процессы механической релаксации к равновесному состоянию, которые стимулирует вращательные движения молекул твердого материала. Свежеприготовленные образцы в ходе фотоселекции демонстрируют значительно меньший дихроизм, чем образцы после длительной релаксации. В рассматриваемой системе процессы релаксации наведенного дихроизма наблюдаются также при использовании стеклообразных растворов с концентрацией хлора более 0,2М. В этом случае релаксация линейного дихроизма, по-видимому, вызвана самоассоциацией молекул хлора при охлаждении материала. На рис. 5.20 представлена кинетическая кривая релаксации дихроизма в таком образце.

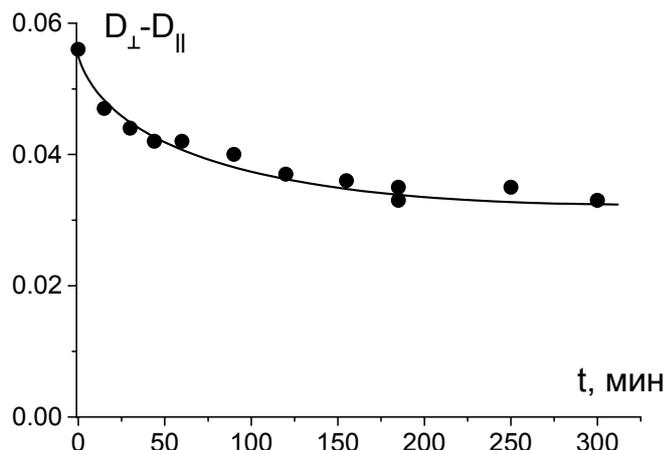


Рис.5.20 Кинетика релаксации наведенной светом анизотропии хлора в метилциклогексане при больших концентрациях хлора.

## 11.2 Фотоселекции $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ при неполяризованном облучении.

### Регистрация методом ЭПР [4].

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{ClO}_4$  растворяют в 5М водном растворе LiCl. Раствор помещают в цилиндрическую кварцевую ампулу с внутренним диаметром ~3 мм и охлаждают, погружая в жидкий азот. Стеклообразный образец при 77К облучают параллельным лучом света ртутной лампы высокого давления с длиной волны 365 нм, выделенным с помощью стеклянных светофильтров. Для увеличения анизотропии образца можно использовать облучение при температуре 128 К.

Регистрация анизотропии, индуцированной в ходе фотоселекции неполяризованным светом, имеет ряд сложностей. Величина анизотропии при неполяризованном облучении меньше, чем при поляризованном облучении. Она становится значительной при больших степенях превращения исходного вещества. Для измерения дихроизма образца необходима регистрация оптического поглощения, когда зондирующий луч света направлен перпендикулярно фотолизирующему лучу. При этом возникают ошибки, связанные с неравномерностью протекания фотохимической реакции по толщине образца, связанные с поглощением фотолизирующего света. В связи с этим, воспользуемся для регистрации анизотропии методом ЭПР. На рис.5.21 показан спектр ЭПР  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$  и изменения его низкополевой компоненты в ходе фотоселекции.

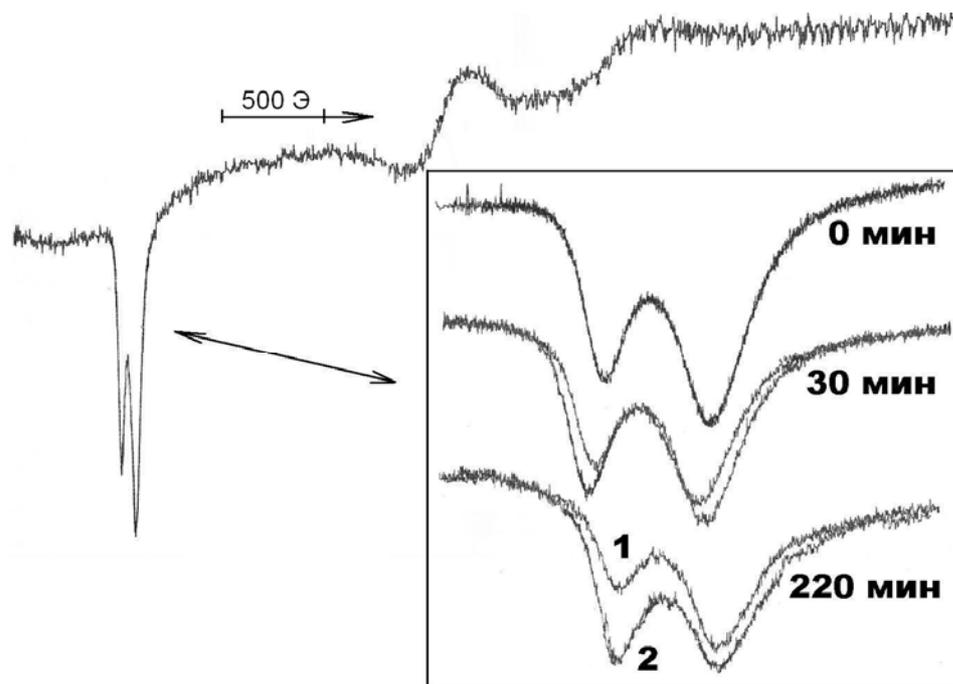
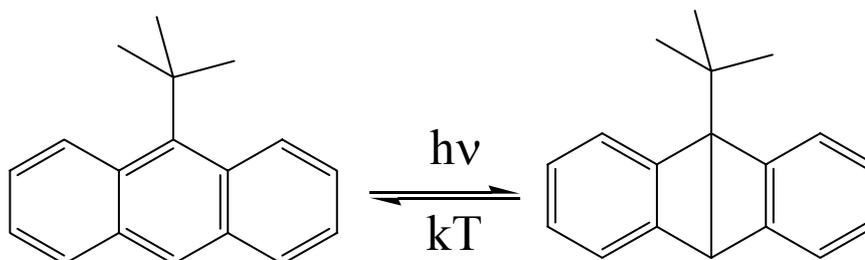


Рис.5.21 ЭПР спектр  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$  и изменения его низкополевой компоненты в ходе фотоселекции; направление облучения параллельно (1) и перпендикулярно (2) направлению магнитного поля спектрометра.

Из рис.5.21 видно, что в ходе фотоселекции появляется угловая зависимость спектра ЭПР, проявляющаяся в разном соотношении компонент спектра при различной ориентации образца относительно магнитного поля ЭПР спектрометра. Величина анизотропии образца может быть эмпирически охарактеризована с использованием формул (5.68) или (5.69). Зависимость величины анизотропии образца от длины волны облучения позволяет делать заключения об анизотропии тензора коэффициента поглощения в различных полосах поглощения. По кинетике релаксации анизотропии определяется характеристическое время вращательной подвижности комплексного иона (см. XI.1).

### 11.3 Фотоселекции *трет*-бутилантрацена в полистироле [5,6].

Пленки полистирола толщиной  $\sim 200$  мкм, содержащие  $(0,1-1) \cdot 10^{-2}$  М *трет*-бутилантрацена, готовят, высушивая на целлофане раствор необходимых количеств полистирола и *трет*-бутилантрацена в бензоле. Остатки растворителя удаляют из воздушно-сухих пленок откачиванием в вакууме при  $10^{-3}$  Торр в течение 2-4 суток. Под действием света *трет*-бутилантрацен претерпевает реакцию изомеризации в дюаровский изомер:



На рис. 5.22 показан спектр оптического поглощения *трет*-бутилантрацена после фотоселекции светом 405 нм при комнатной температуре.

В присутствии кислорода воздуха кроме реакции изомеризации протекает эффективное окисление *трет*-бутилантрацена. Если облучение пленки производить в вакууме, после окончания облучения при комнатной температуре наблюдается обратная термическая изомеризация с характерным временем  $\sim 130$  мин. Таким образом, имеется возможность регистрировать кинетику реакции в различных условиях, используя один образец.

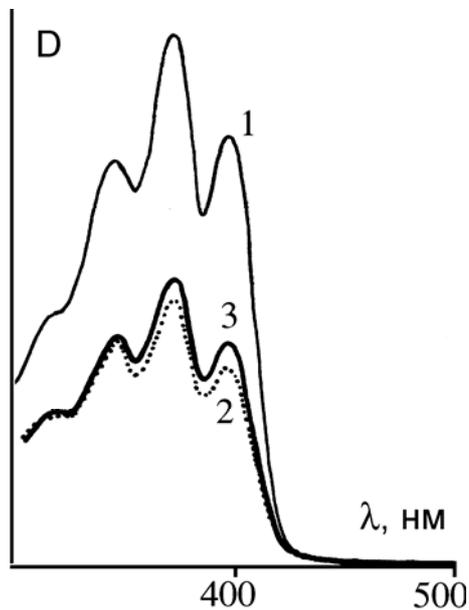


Рис. 5.22. Спектр оптического поглощения *трет*-бутилантрацена в полистироле до (1) и после облучения поляризованным светом с длиной волны 405 нм, зарегистрированные при параллельном (2) и перпендикулярном (3) направлении поляризации облучающего и зондирующего лучей света.

Наблюдаемая разница в спектрах поглощения при различной поляризации зондирующего луча после облучения уменьшается в результате обратной термической реакции изомеризации и вращательной подвижности молекул красителя (Рис.5.23).

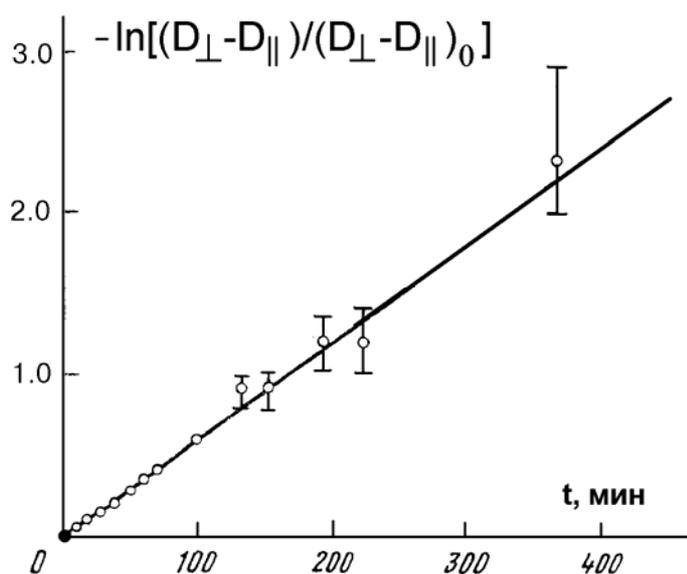


Рис.5.23. Кинетика релаксации дихроизма *трет*-бутилантрацена в полистироле при комнатной температуре.

Для исключения процессов релаксации используем облучение при температуре ниже 0 С и зафиксируем начальный участок кинетической кривой накопления дихроизма. На рис.5.24 представлены результаты такого эксперимента в координатах уравнения (5.37).

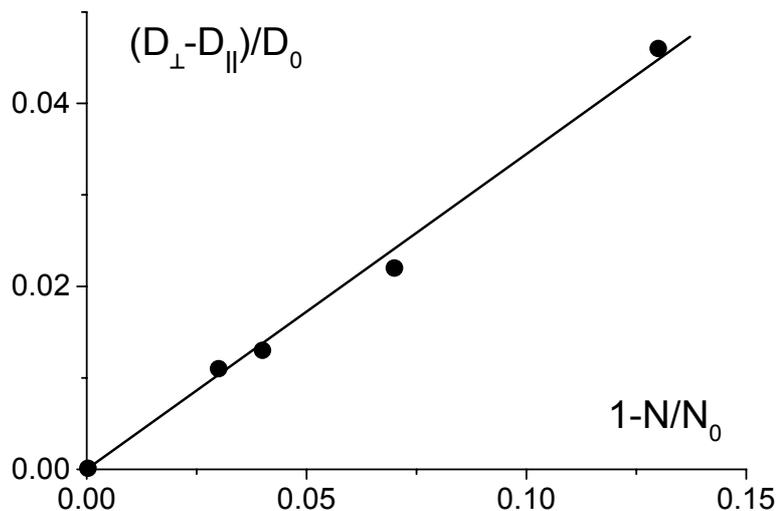
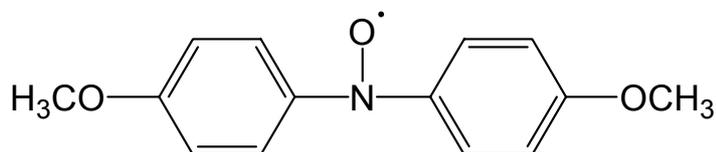


Рис.5.24. Начальный участок кинетики накопления дихроизма в координатах уравнения (5.37).

Степень превращения в ходе реакции определяется с использованием формулы (5.33). Величина  $\xi$ , полученная из наклона зависимости на рис. 5.24, составляет 0,34. Решение уравнения 5.37 совместно с условием  $2\varepsilon_1 + \varepsilon_3 = 3$  дает величины компонентов тензора коэффициента поглощения.  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0,47 \pm 0,02$ ,  $\varepsilon_3 = 2,05 \pm 0,03$ . Эти величины показывают, что эффективный тензор коэффициента поглощения не является линейным. Очевидно, что наблюдаемый тензор в некоторой степени усреднен вследствие вращательных движений молекулы в матрице, а также в результате перекрывания различных вибронных полос поглощения, дипольный момент перехода в которых отличается по направлению. Действительно из рис. 5.22 видно, что разность оптических плотностей, определяющая дихроизм образца, зависит от длины волны регистрации. В разных полосах поглощения наблюдаемый дихроизм различен, что свидетельствует о различии тензоров коэффициента поглощения.

#### 11.4 Фотоселекция ди-пара-анизил-нитроксила [7].

Ди-пара-анизил-нитроксила



растворяют в 96% этаноле до концентрации не более  $2 \cdot 10^{-3}$  М, помещают в ампулу и охлаждают, погружением в жидкий азот. Концентрацию растворенного вещества определяют по величине оптической плотности в полосе поглощения 335 нм ( $\varepsilon = 1,9 \cdot 10^4$  л/(моль см)).

Ди-пара-анизил-нитроксила в пленках полистирола толщиной  $\sim 200$  мкм готовят растворением совместно с полимером в бензоле, высушиванием на целлофане и откачиванием воздушно-сухих пленок в вакууме  $10^{-3}$  Торр в течение не менее суток.

Спектры оптического поглощения образцов после облучения поляризованным светом 365 нм показаны на рис.5.25

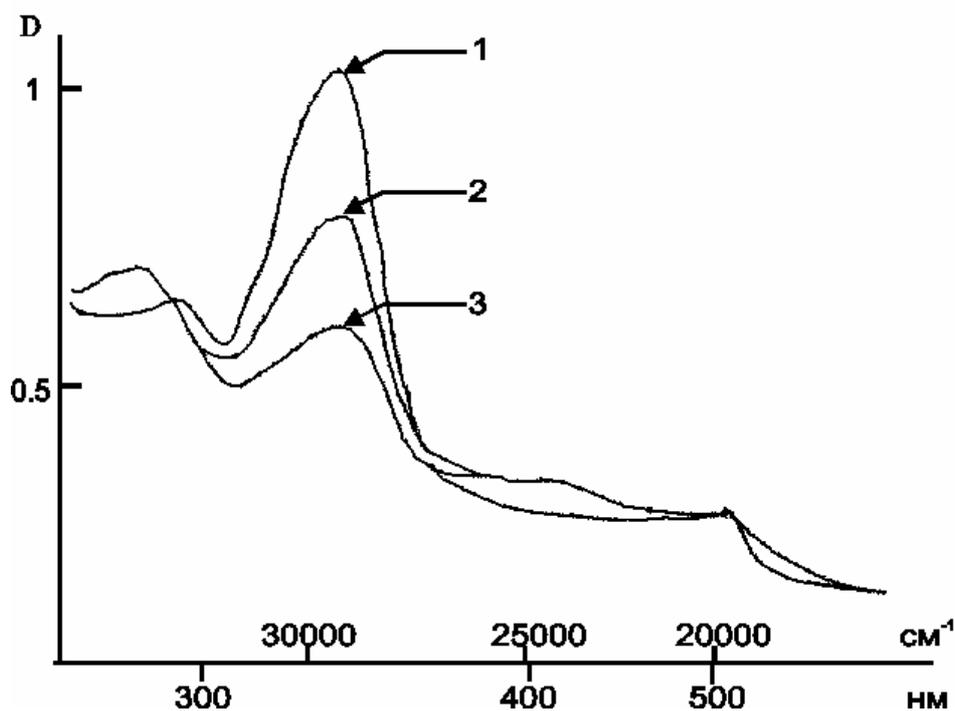


Рис.5.25. Спектр оптического поглощения ди-пара-анизил-нитроксила в этаноле при 77 К до (1) и после облучения поляризованным светом с длиной волны 365 нм, зарегистрированные при параллельном (3) и перпендикулярном (2) направлении поляризации облучающего и зондирующего лучей света.

Для определения эффективного тензора коэффициента поглощения построим зависимость разности оптического поглощения образца  $D_{\perp} - D_{\parallel}$  от степени превращения на начальной участке кинетической кривой (Рис. 5.26 в координатах уравнения (5.37)). Степени превращения рассчитываются с использованием формулы (5.33).

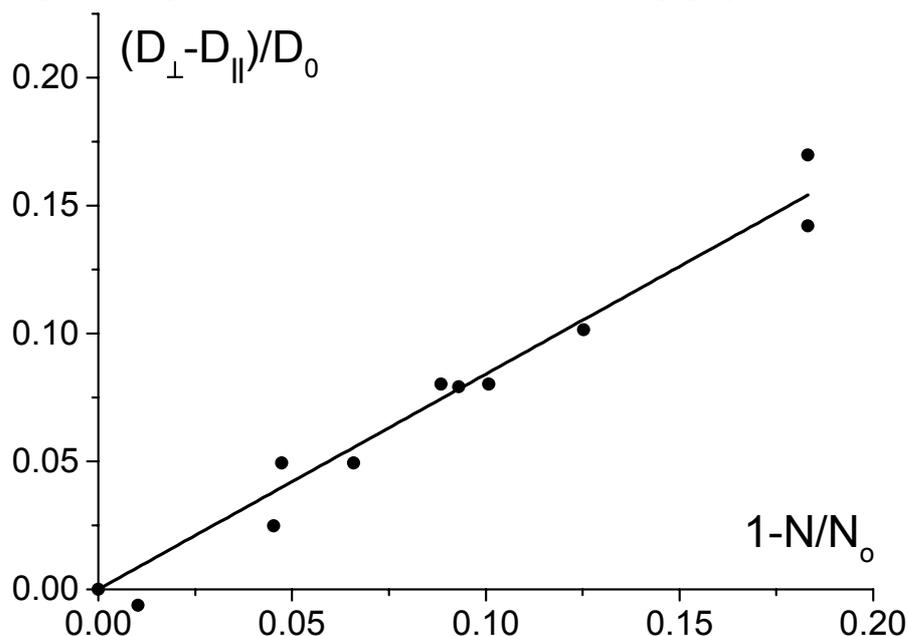


Рис.5.26. Начальный участок кинетики накопления дихроизма ди-пара-анизил-нитроксила в полистироле при 77К в координатах уравнения (5.37).

Используя условие  $2\epsilon_1 + \epsilon_3 = 3$  и уравнение (5.37) получим значения компонент эффективного тензора коэффициента поглощения, представленные в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Эффективные компоненты тензора коэффициента поглощения, определенные из кинетики накопления линейного дихроизма.

Матрица	T, К	$\epsilon_3$	$\epsilon_1 = \epsilon_2$
этанол	77	$2,58 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,02$
полистирол	77	$2,67 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,03$
полистирол	293	$1,68 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,02$

Из таблицы видно, что анизотропия тензора коэффициента поглощения в полистироле зависит от температуры. Очевидно, что эта зависимость является отражением различной подвижности молекул в полимерной среде. Действительно, при комнатной температуре в полимерной матрице наблюдается релаксация наведенной в ходе фотоселекции анизотропии (Рис.5.27).

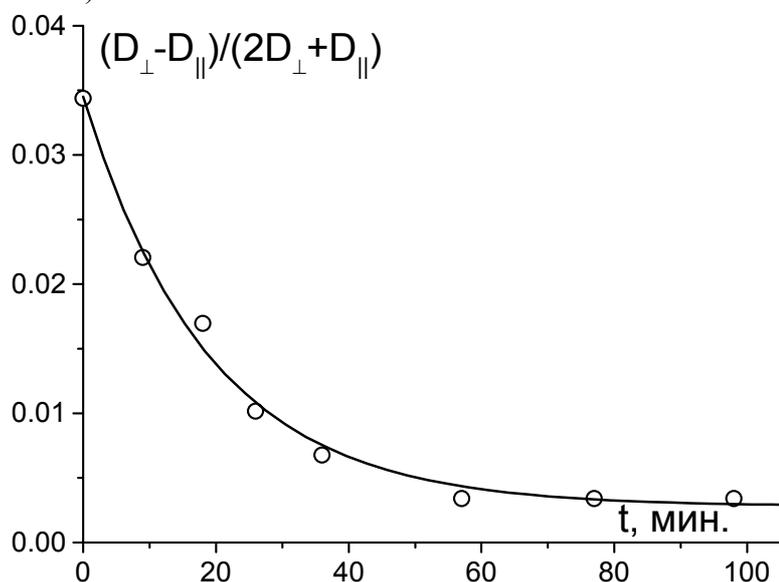


Рис.5.27. Кинетика релаксации дихроизма ди-пара-анизил-нитроксила в полистироле при.

Преимущественная ориентированность ди-пара-анизил-нитроксила, полученная в ходе фотоселекции может быть зафиксирована также методом ЭПР (Рис.5.28, спектр 4).

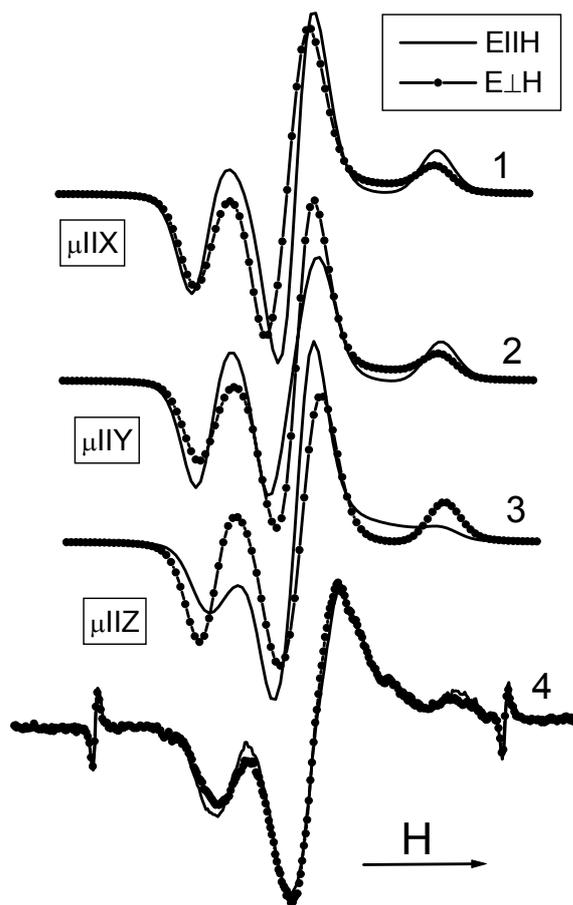
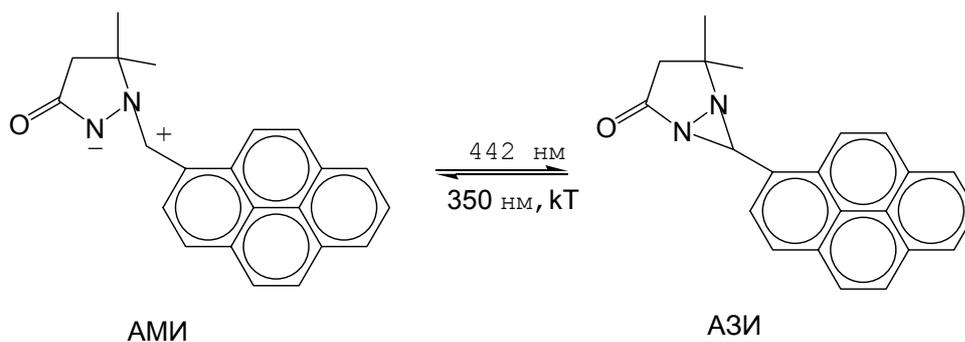


Рис. 5.28. Спектры ЭПР при параллельной и перпендикулярной ориентациях направления поляризации фотолизирующего света и направления магнитного поля спектрометра: 1-3 - теоретический расчет, 4 - эксперимент.

Анализ угловой зависимости спектра ЭПР совместно с величиной линейного дихроизма позволяет установить направление осей тензора коэффициента поглощения в молекулярной системе координат. Из табл.5.3 видно, что ди-*para*-анизил-нитроксил характеризуется практически линейным тензором коэффициента поглощения. Используя формулу (5.66) проведем расчет формы спектра ЭПР в предположении параллельности дипольного момента оптического перехода  $\mu$  молекулярным осям нитроксильного радикала  $\mu||X$ ,  $\mu||Y$  и  $\mu||Z$ . Результаты такого расчета представлены на рис. 5.28 (спектры 1-3). Сравнение расчетных спектров и экспериментального показывает, что наблюдаемая угловая зависимость спектра качественно соответствует расчетной, полученной в предположении, что дипольный момент перехода в молекуле направлен вдоль оси Y. Более точное определение направления дипольного момента перехода может быть достигнуто методом количественного моделирования спектров ЭПР.

### 11.5 Фотоселекция (3' -пиренил)-5,5'-диметилпиразолидон-(3)-азометинимина [5,8].

(3' -пиренил)-5,5'-диметилпиразолидон-(3)-азометинимин (АМИ) под действием света претерпевает обратимую реакцию изомеризации в соответствующий азиридин (АЗИ):



Пленки полистирола толщиной  $\sim 200$  мкм, содержащие  $(0,1-2) \cdot 10^{-3}$  М АМИ готовят, высушивая на целлофане раствор необходимых количеств веществ в бензоле и откачивая воздушно-сухие пленки в вакууме  $10^{-3}$  Торр в течение не менее двух суток.

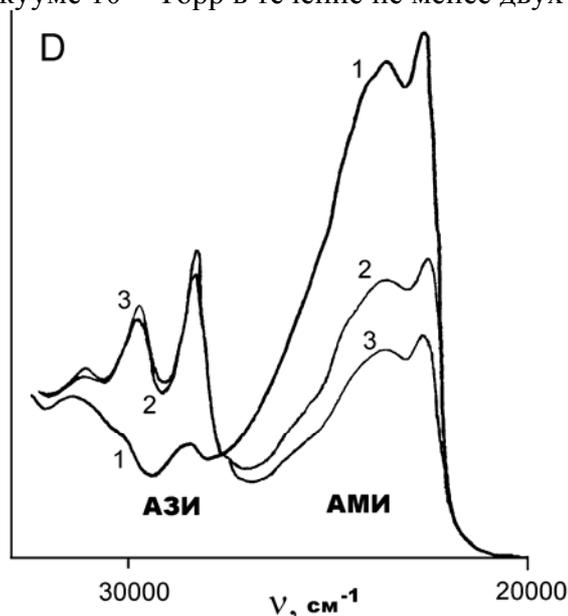


Рис. 5.29. Спектры оптического поглощения азометинимина в полистироле до облучения (1) и после облучения светом 442 нм при 293К, зарегистрированные при параллельном (3) и перпендикулярном (2) направлении поляризации облучающего и зондирующего лучей света.

Изменения спектра оптического поглощения АМИ при облучении образца светом длиной волны 442 нм показаны на рис. 5.29. Если после облучения светом 442 нм облучать образец светом 350 нм, наблюдается обратная фотохимическая изомеризация АЗИ в АМИ. Термическая обратная изомеризация имеет характерное время  $\sim 10^4$  с. Таким образом, при небольших временах этим процессом можно пренебречь.

Используя уравнение (5.37) для начального участка кинетика накопления оптической анизотропии, можно определить компоненты эффективного тензора коэффициента экстинкции азометинимина аналогично тому, как это показано в 10.3 и 10.4. Результаты такого определения приведены в табл. 5.4. При длительном фотолизе можно произвести полную изомеризацию АМИ в АЗИ. Если после этого измерить накопление линейного дихроизма в полосе поглощения АЗИ в ходе обратной изомеризации под действием света 350 нм, можно определить также компоненты эффективного тензора коэффициента поглощения АЗИ (Табл.5.4).

Таблица 5.4.

Компоненты тензора коэффициента поглощения АМИ и продукта его фотохимической изомеризации

Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_3$	$\epsilon_1 = \epsilon_2$	$\bar{\epsilon}$ , л/(моль см)
АМИ	442	2,66±0,01	0,17±0,01	4,8·10 <sup>4</sup>
АЗИ	350	2,30±0,06	0,35±0,03	3,8·10 <sup>4</sup>

Из рисунка 5.29 видно также, что анизотропия оптического поглощения наблюдается не только в полосе поглощения исходного АМИ, но и в полосе поглощения образующегося АЗИ. Это обстоятельство позволяет определить величину угла поворота хромофора  $\theta^*$  в ходе элементарного акта изомеризации. Для этого построим дихроизм оптического поглощения продукта реакции в зависимости от дихроизма оптического поглощения исходного АМИ в соответствии с уравнением (5.50) (Рис.5.30).

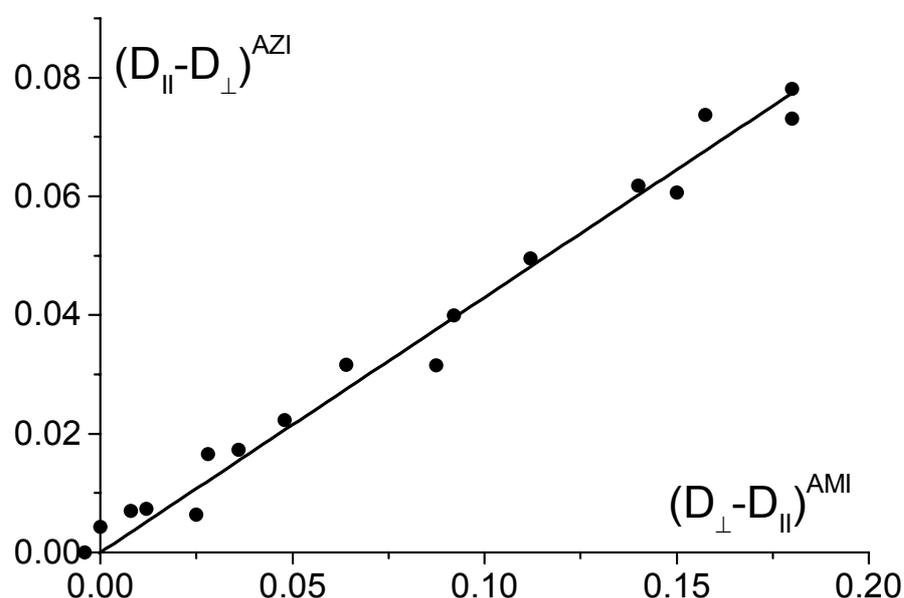


Рис. 5.30. Зависимость дихроизма в полосе поглощения продукта реакции АЗИ от дихроизма в полосе поглощения исходного АМИ в координатах уравнения (5.50).

Используя (5.50) и (5.25), находим:

$$P_2(\cos\theta^*) = -\frac{\epsilon_z^B - \epsilon_x^B}{\epsilon_z^A - \epsilon_x^A} \frac{D_{\parallel}^A - D_{\perp}^A}{D_{\parallel}^B - D_{\perp}^B} = -\frac{(\epsilon_3^B - \epsilon_1^B)\bar{\epsilon}^B}{(\epsilon_3^A - \epsilon_1^A)\bar{\epsilon}^A} \cdot \frac{D_{\parallel}^A - D_{\perp}^A}{D_{\parallel}^B - D_{\perp}^B} \quad (5.79)$$

Подставляя в (5.79) значения из таблицы 5.4 и коэффициент наклона прямой на рис. 5.30, получаем, что  $P_2(\cos\theta^*) = 0,69$ , и угол поворота хромофора в ходе изомеризации  $\cos\theta^* \approx 27^\circ$ .

По форме спектра оптического поглощения изучаемого вещества можно заключить, что хромофорным фрагментом является пирен. Таким образом, найденный угол характеризует поворот длинной оси пиренового фрагмента молекулы в ходе реакции изомеризации.

### 11.6 Фотоселекция азобензола.

Молекулы азобензола способны претерпевать фотохимическую транс→цис и цис→транс изомеризацию. На рис.5.31 представлены спектры оптического поглощения изомеров азобензола.

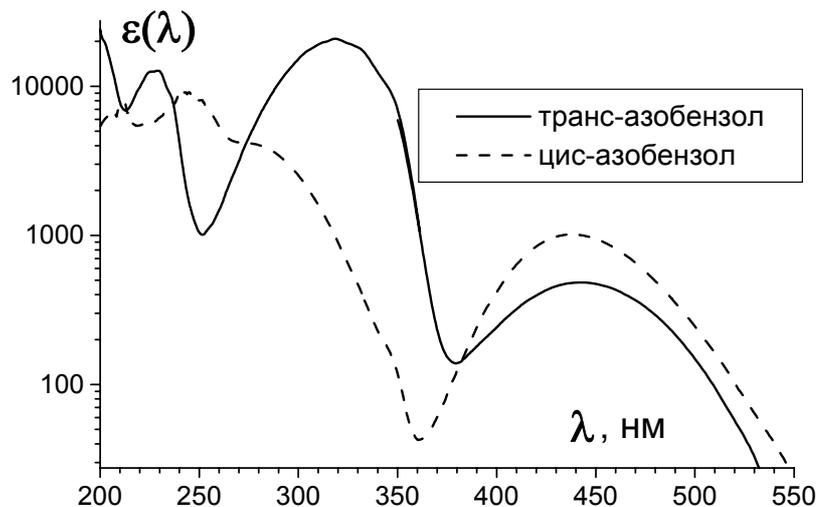


Рис. 5.31. Спектры оптического поглощения транс- и цис- азобензола в этаноле.

Пленку полиэтилена высокой плотности выдерживают в бюксе с кристаллическим азобензолом при комнатной температуре не менее суток. Транс-азобензол растворяется в полиэтилене за счет своей летучести.

Полученную пленку подвергнем облучению неполяризованным светом ртутной лампы 313нм при комнатной температуре в течение ~30 мин. В ходе такого облучения значительная часть азобензола превращается в цис-форму. Зафиксируем спектр оптического поглощения полученного образца при 77К до и после облучения (Рис.5.32). Изменение спектра поглощения при облучении светом 313 нм соответствует транс-цис изомеризации. Следует отметить, что образец, полученный длительным облучением неполяризованным светом при комнатной температуре, оказывается оптически изотропным, то есть спектр поглощения такого образца не зависит от направления поляризации зондирующего луча.

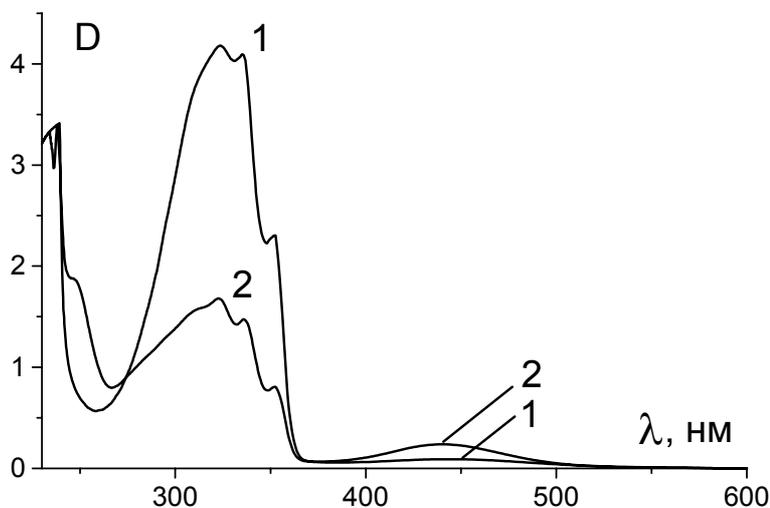


Рис. 5.32. Спектры оптического поглощения полиэтиленовой пленки, содержащей азобензол, зарегистрированные при 77К до фотолиза (1) и после облучения 20 мин светом 313 нм при 293К (2).

Из рисунка 5.32 видно, что транс азобензол имеет интенсивную полосу поглощения с длиной волны 324 нм, в которой наблюдается колебательная структура. Цис-азобензол имеет полосу поглощения с максимумом 441 нм и интенсивную полосу поглощения в области 250 нм. Из рис.5.31 следует, однако, что спектры поглощения транс- и цис-изомеров азобензола перекрываются во всем представленном диапазоне длин волн.

Полученный таким образом изотропный образец, содержащий в основном цис-азобензол, облучим светом 436 нм при 77. Спектры поглощения, зарегистрированные в поляризованном свете после такого облучения, представлены на рис.5.33.

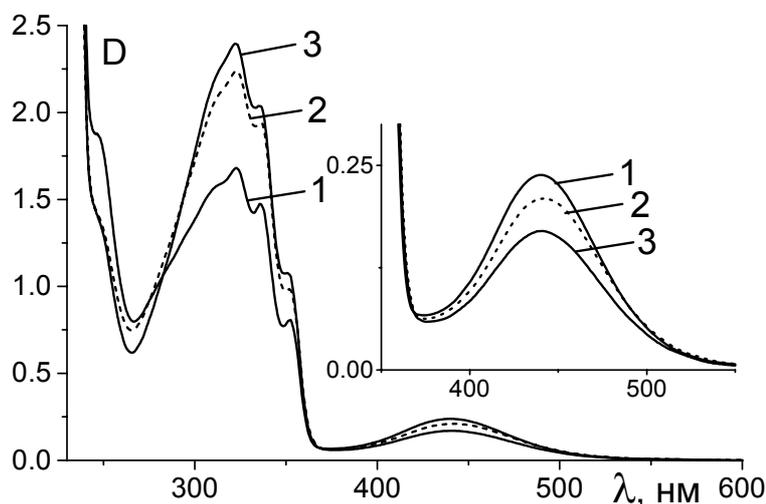


Рис. 5.33. Спектры оптического поглощения пленки до облучения светом 436 нм (1) и после облучения 15 с поляризованным светом 436 нм при 77К при параллельном (3) и перпендикулярном (2) направлении поляризации зондирующего и фотолизирующего лучей.

Из рис.5.33 видно, что под действием света 436 нм протекает обратная цис→транс изомеризация азобензола. В ходе этой реакции наблюдается дихроизм в области поглощения как цис-, так и транс-изомера. В результате перекрывания полос поглощения изомеров количественный анализ наведенного в ходе фотоселекции дихроизма требует моделирования спектров поглощения в ходе фотохимического превращения с учетом ориентационных функций распределения обоих изомеров. В связи с этим ограничимся качественным и полуколичественным анализом полученного результата.

Сначала определим степень превращения реакции цис→транс изомеризации, которая прошла под действием поляризованного облучения 436 нм. Мерой исходной концентрации цис-изомера является разность оптических плотностей в двух спектрах, показанных на рис.5.32. Оптическую плотность пленки после поляризованного облучения определим, используя формулу (5.33). Из этих данных получаем, что в ходе цис→транс изомеризации степень превращения составляет 0,245. Построим спектр разности  $D_{||} - D_{\perp}$  образца после облучения светом 436 нм (Рис.5.34). Измерив разность оптических плотностей в области поглощения цис-изомера (~400 нм), рассчитаем

$$\text{значение } \frac{D_{||} - D_{\perp}}{D_0} = 0,171.$$

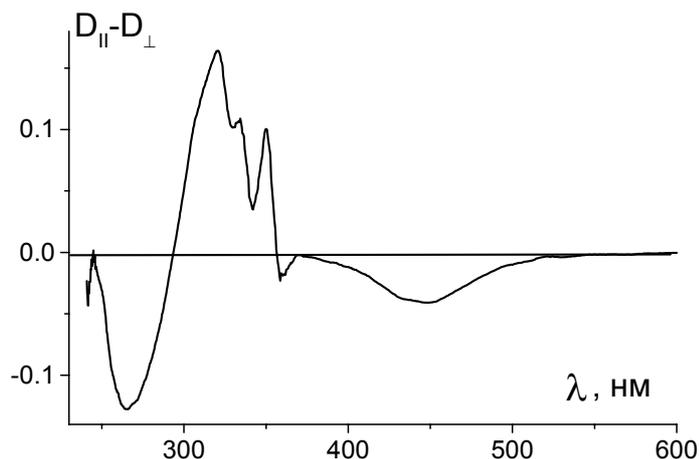


Рис. 5.34. Спектр разности  $D_{||} - D_{\perp}$  после 15 с облучения цис-азобензола в полиэтилене поляризованным светом 436 нм при 77К.

Воспользовавшись графиками на рис.5.3, можно заключить, что степени превращения 0,245 соответствует безразмерное время фотохимической реакции  $\tau \sim 0,3$ . Из рис.5.5 видно, что найденное нами значение 0,171 при безразмерном времени 0,3 более всего соответствует линейному тензору коэффициента поглощения. Рис 5.34 показывает, что дихроизм образца в двух полосах поглощения цис-азобензола ( $\sim 440$  нм и  $\sim 250$  нм) имеет одинаковый знак. Количественная оценка дихроизма по формуле (5.17) в этих полосах поглощения дает величины  $-0,071$  и  $-0,060$ , соответственно. Это означает, что направление и симметрия тензора коэффициента поглощения в этих полосах близки между собой. Таким образом, изученные полосы поглощения цис азобензола имеют близкий к линейному тензор коэффициента поглощения.

Дихроизм полосы поглощения транс-азобензола, который является в этом эксперименте продуктом фотохимической реакции, имеет положительный знак. Из рис.5.34 видно также, что в дихроизм в различных вибронных полосах поглощения транс-азобензола различен. Действительно, оценка по формуле (5.17) дает следующие значения:  $d_{350}=0,033$ ,  $d_{334}=0,0185$ ,  $d_{320}=0,0060$ , которые указывают, что дипольный момент перехода транс-азобензола в различных вибронных полосах поглощения имеет несколько различное направление. Полученные величины значительно меньше максимально возможного значения  $2/5$  (см. (5.47)). Это означает, что дипольный момент перехода молекулы транс-изомера составляет значительный угол с дипольным моментом перехода молекулы цис-изомера, из которой он образовался. С другой стороны, положительный знак найденных величин дихроизма говорит о том, что этот угол меньше, чем угол  $54,7^\circ$ , который соответствует изменению знака дихроизма.

### 11.7 Фотоориентация анион-радикала $Cl_2^-$ [9,10].

Образцы, содержащие анион-радикалы  $Cl_2^-$ , готовят следующим образом. В качестве матрицы используют 5М водный раствор LiCl или 6М водный раствор HCl, который помещают в кварцевые ампулы с квадратным сечением 2,5x2,5 мм или цилиндрические кварцевые ампулы диаметром 3 мм. При быстром охлаждении образцов до температуры жидкого азота получают прозрачные стекла. Анион-радикалы зарождают фотолизом светом ртутной лампы низкого давления ( $\lambda=254$  нм) персульфата аммония, содержащегося в образце в концентрации  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  М. Можно также получить анион-радикалы фотолизом полным светом ртутной лампы высокого давления следов хлора, растворенного в матрице. После фотолиза образцы выдерживают 10 мин при температуре

130К для достижения равномерного пространственного и ориентационного распределения анион-радикалов.

Фотоориентацию анион-радикалов стимулируют облучением светом ртутной лампы высокого давления с длиной волны 365 или 313 нм. Для фотоориентации можно использовать как поляризованное, так и неполяризованное облучение. На рис. 5.35 показаны спектры оптического поглощения, зарегистрированные в ходе такого эксперимента. Из рисунка видно, что оптическая плотность образца различается при различной взаимной ориентации (или направлении поляризации) облучающего и зондирующего лучей света.

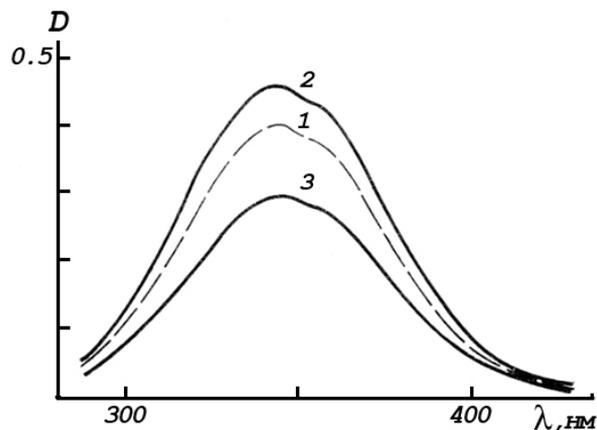


Рис. 5.35. Спектры оптического поглощения исходного образца, содержащего анион-радикал  $\text{Cl}_2^-$  в 5М LiCl (1), и подвергнутого длительной фотоориентации; спектры зафиксирована при перпендикулярной (2) и параллельной (3) взаимной ориентации зондирующего и фотолизирующего лучей.

Наведенная светом ориентированность анион-радикалов может быть изменена с помощью облучения светом с другим направлением или поляризации света. На рис.5.36 приведена кинетика накопления дихроизма образца в ходе фотоориентации параллельным лучом неполяризованного света длиной волны 365 нм. В момент времени, отмеченный стрелкой, направление фотолизирующего луча было изменено на перпендикулярное. Видно, что в ходе облучения анион-радикалы выстраиваются вдоль нового направления, заданного лучом света.

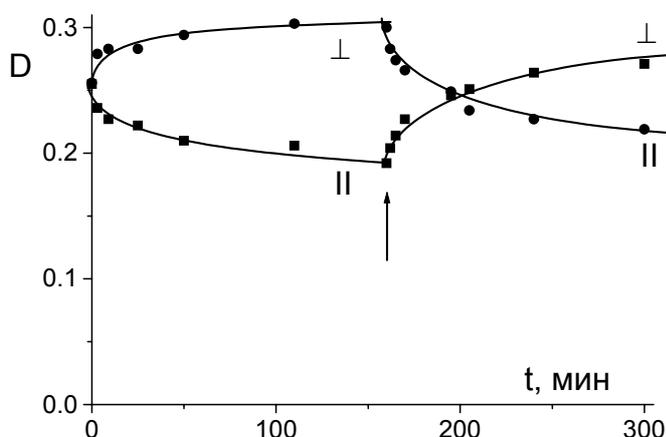


Рис. 5.36. Кинетика накопления дихроизма в ходе фотоориентации анион-радикалов  $\text{Cl}_2^-$  под действием неполяризованного света длиной волны 365 нм. В момент времени отмеченный стрелкой направление фотолизирующего луча изменено на перпендикулярное.

При длительном облучении неполяризованным светом уменьшение оптической плотности по сравнению с исходным образцом составляет величину.  $D_{\parallel}^{\infty} / D_0 = 0,69$ . Воспользуемся этим значением для определения компонент эффективного тензора коэффициента поглощения анион-радикалов. Из формулы (5.76) с учетом соотношения  $\epsilon_3 + 2\epsilon_1 = 3$  следует, что:

$$\frac{D_{\parallel}^{\infty}}{D_0} \ln \left[ \frac{\sqrt{3 - \epsilon_1} + \sqrt{3(1 - \epsilon_1)}}{\sqrt{3 - \epsilon_1} - \sqrt{3(1 - \epsilon_1)}} \right] = \sqrt{3(3 - \epsilon_1)(1 - \epsilon_1)} \quad (5.80)$$

Подставляем в (5.80) экспериментально найденное значение соотношения оптических плотностей и решаем полученное трансцендентное уравнение относительно  $\epsilon_1$ , например, графически (Рис.5.37).

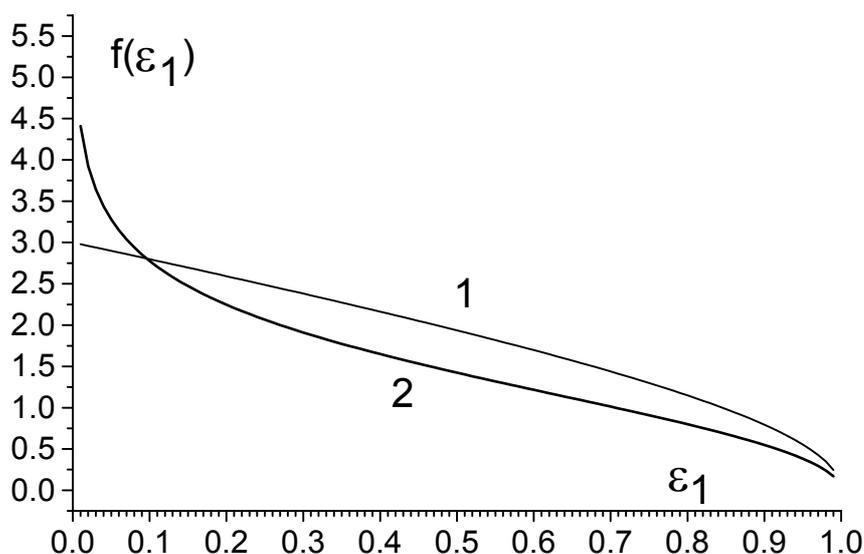


Рис. 5.37. Графическое решение уравнения (5.80); правая (1) и левая (2) части.

Решение показывает, что эффективные компоненты тензора коэффициента поглощения имеют следующие значения  $\epsilon_1 \approx 0,095$ ,  $\epsilon_3 = 3 - 2\epsilon_1 \approx 2,81$ . Таким образом, тензор коэффициента поглощения практически линеен. Используя полученные значения и формулу (5.77) можно оценить величину квантовый выхода элементарного акта фотохимической переориентации анион-радикала, которая составляет  $\phi = 0,004$ .

#### Литература.

1. F. Weigert, Verh.Phys.Ges., v.21, p.485 (1919), Ann.Phys., v.63, p.682 (1920).
2. П.П. Феofilов, "Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов" М., Физматгиз, 1959, 288 с.
3. А.Х.Воробьев, В.С.Гурман. Хим.физика, т.8, с.1326, (1989).
4. А.Х.Воробьев, В.С.Гурман. Ж.Физ.химии, т.68, с.1487, (1994).
5. В.В. Миняйлов, А.Х. Воробьев, В.С. Гурман. Оптика и спектроскопия, т.76, с.943, (1994).
6. В.В. Миняйлов, А.Х. Воробьев, В.С. Гурман. Хим.физика, т.12, с.504 (1993).
7. А.Х. Воробьев, В.С. Гурман, Т.А. Клименко. Хим.физика т.17, с.72 (1998).
8. V.V.Minaylov, A.Kh. Vorobiev, V.S. Gurman. Mol.Cryst.Liq.Cryst.,v.248, p.97 (1994).
9. А.Х.Воробьев, В.С.Гурман. Хим.физика т.6, с.1220 (1987).
10. А.Кh. Vorobiev, V.S.Gurman. Chem.Phys., v.167, p.341 (1992)

**Рекомендованная литература.**

1. П.П. Феофилов, "Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов" М., Физматгиз, 1959, 288 с.
2. А.С. Albrecht. *Progr.React.Kinetic.*1970, v.5, p.301.
3. J. Michl, E.W. Thulstrup, "Spectroscopy with Polarised Light Solute" N.Y., VCH Pub. Inc., 1995, 573 p.
4. E.W. Thulstrup, J. Michl, "Elementary polarization spectroscopy" Wiley VCH, 1997.
5. D. Magde, *J.Chem.Phys.*, v.68, №8, p.3717 (1978).
6. A. Ansari and A. Szabo, *Bipphys.J.*, v.64, p.838 (1993).