

Академик АН БССР Б. И. СТЕПАНОВ, О. Б. ЗАПОЛЬСКИЙ

## О РОЛИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА

Фотохимические реакции обычно наблюдаются под действием излучения ультрафиолетовой и видимой области спектра, где энергия квантов составляет десятки тысяч обратных сантиметров. Поэтому в результате безызлучательных переходов хромофорных групп происходит сильное возбуждение колебаний молекул исследуемого вещества. Обычно все процессы, следующие за безызлучательным переходом, характеризуют словами «переходит в тепло» и считают, что они не оказывают влияние на протекание реакции. Однако в литературе обсуждается возможность того, что фотохимические реакции некоторых молекул (например, 1,3,5-циклогептатриена) идут через колебательно-возбужденное основное состояние (<sup>1</sup>).

В работах (<sup>2, 3</sup>) было выдвинуто предположение, что фотохимические реакции в некоторых полимерах осуществляются в результате колебательного возбуждения молекулы, вызываемого безызлучательными переходами в карбонильной группе. Хорошее согласие результатов расчета кинетики накопления карбонильных групп в полимере с экспериментальными данными подтвердило правильность исходного предположения о роли колебательного возбуждения. Однако механизм реакции в этих работах не детализировался.

В настоящей работе рассмотрена роль колебательного возбуждения в процессе фотохимической деструкции полиэтилена в вакууме на модели, использованной в (<sup>4-6</sup>). Молекула полимера рассматривается здесь как классическая макросистема, межмолекулярное взаимодействие не учитывается. В этом случае энергия колебаний молекулы  $E_0$  при колебательной температуре  $T_0$  равна  $pkT_0$ , где  $p$  — степень полимеризации. Будем считать, что каждая молекула содержит только одну карбонильную группу (<sup>7</sup>).

Число квантов внешней возбуждающей радиации, поглощенное в единице объема в единицу времени, равно  $nB(\nu)u$ . Здесь  $u$  — интегральная плотность радиации,  $B(\nu)$  — спектральный коэффициент Эйнштейна карбонильной группы для частоты радиации,  $n$  — число молекул в единице объема. В результате безызлучательного перехода в карбонильной группе энергия поглощенного кванта переходит в энергию колебаний углеродной цепи, тем самым скачком сильно повышая колебательную температуру молекулы от  $T_0 = E_0 / (pk)$  до  $T_1 = (E_0 + h\nu) / pk$ . При этом сделано предположение, что релаксация по различным колебательным степеням свободы углеродной цепи происходит очень быстро. Поскольку в результате безызлучательного перехода карбонильная группа возвращается в основное электронное состояние, она может снова поглотить квант падающего излучения и после нового безызлучательного перехода еще раз скачком повысить колебательную температуру молекулы до величины  $T_2 = T_1 + h\nu / (pk) = T_0 + 2h\nu / (pk)$ . Этот процесс может продолжаться и далее. Колебательная температура молекулы, поглотившей  $m$  квантов, будет

$$T_m = T_0 + mh\nu / (pk). \quad (1)$$

Процесс повышения температуры молекул под действием внешней радиации сопровождается их тепловым распадом. Ввиду этого имеется су-

щественная аналогия между термической и фотодеструкцией молекул\*. При термодеструкции осуществляется равновесное распределение отдельных молекул по их температурам, при фотодеструкции оно нарушено. Вид функции распределения в этом последнем случае зависит не только от свойств молекул и температуры среды, но и от интенсивности возбуждающей радиации. Пусть  $n_m$  — число молекул, поглотивших  $m$  квантов  $h\nu$  и, следовательно, характеризующихся колебательной температурой  $T_m$ . В стационарном режиме значение  $n_m$  сохраняется неизменным. Увеличение этого числа при поглощении внешней радиации молекулами, обладающими температурой  $T_{m-1}$ , компенсируется двумя обратными процессами: уменьшением  $n_m$  при поглощении радиации молекулами с температурой  $T_m$  и термическим распадом. Таким образом,

$$B(\nu)u(1-w)n_{m-1} = B(\nu)u(1-w)n_m + k_m n_m, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Множитель  $(1-w)$ , где  $w$  — квантовый выход люминесценции, учитывает существование излучательных переходов. Часть поглощенной энергии испускается в виде люминесценции и, таким образом, не производит возбуждения колебаний молекул. Параметр  $k_m$  характеризует скорость термического распада молекул. Разумеется, он зависит от колебательной температуры молекулы (номера  $m$ ).

Систему бесконечного числа уравнений (2) целесообразно решать при условии

$$\sum_{m=0}^{\infty} n_m = n. \quad (3)$$

В общем случае это условие несправедливо, так как в результате распада число молекул  $n$  может изменяться; одновременно с этим происходит уменьшение молекулярного веса<sup>(10)</sup>. Однако на начальных этапах реакции (и в любом другом относительно небольшом отрезке времени  $\Delta t$ ) изменением величины  $n$  можно пренебречь.

Решение системы (2), (3) имеет вид

$$n_0 = \frac{n}{1 + \frac{Bu(1-w)}{Bu(1-w) + k_1} + \frac{[Bu(1-w)]^2}{[Bu(1-w) + k_1][Bu(1-w) + k_2]} + \dots},$$

$$n_1 = \frac{Bu(1-w)n}{Bu(1-w) + k_1}, \quad (4)$$

$$n_2 = \frac{Bu(1-w)n_1}{Bu(1-w) + k_2},$$

.....

Зная распределение частиц по температурам, легко найти квантовый выход фотохимической реакции. Он равен отношению числа распадов со всех уровней к числу поглощенных квантов

$$n = \sum n_m k_m / (B(\nu)u_n). \quad (5)$$

Таким образом, если постоянные распада молекул при различных температурах известны, то можно рассчитать величину  $\eta$  для любой плотности падающего излучения.

Рассчитаем выход фотохимической реакции полиэтилена под действием излучения ( $\lambda = 254$  м $\mu$ ), воспользовавшись данными<sup>(7)</sup> для начальных скоростей распада молекул полиэтилена при различных температурах. Ниже приведены значения  $T_m$ , вычисленные по формуле (1), и соответствующие значения  $k_m$ . За начальную температуру  $T_0$  принята комнатная температура.

\* Эквивалентность термического и оптического возбуждения проявляется также в люминесценции сложных молекул<sup>(8, 9)</sup>.

$m$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$T_m$	239	345	415	476	537	598	659	720	6791
$k_m$	—	—	—	—	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	4,8	$2,2 \cdot 10^{+3}$

Значения  $k_m$  определялись по данным (7) отношением числа молекул, распавшихся за единицу времени к общему числу молекул и соответствующей интерпретацией.

Бесконечные ряды в (4) быстро сходятся вследствие экспоненциальной зависимости  $k$  от температуры. Поэтому расчет не представляет затруднений, тем более, что значениями  $k_m$  при температурах ниже  $500^\circ \text{K}$  можно пренебречь. Значения квантового выхода фотохимической реакции полиэтилена в вакууме, рассчитанные для различных интенсивностей возбуждающей радиации оказались следующими:

$v$ и $(1-w)$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
$10\eta/(1-w)$	1,5	1,6	1,7	1,9	2,0
$T, ^\circ \text{K}$	461	450	439	426	413

Как видно из приведенных данных, величина выхода равна  $\sim 10^{-1}$ . Эксперимент дает аналогичные значения ( $4 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ )<sup>(11)</sup>. Квантовый выход люминесценции в данном случае очень мал и его можно не учитывать. Расчеты дают несколько завышенную оценку  $\eta$ , что связано с пренебрежением межмолекулярным взаимодействием. Кроме того нужно иметь в виду, что расчетные значения  $\eta$  относятся к начальному периоду реакции, а экспериментальные — к длительному облучению (когда значение  $\eta$  нельзя считать постоянным). Из приведенных данных следует также, что по мере увеличения интенсивности падающего излучения выход фотохимической реакции медленно уменьшается. Это связано с увеличением средней температуры молекул  $T$ .

Естественно было определить также зависимость выхода от температуры среды  $T_0$ :

$T_0, ^\circ \text{K}$	293	323	348	373	398	423
$10\eta/(1-w)$	1,7	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7

Расчет произведен для  $Vu(1-w) = 10^{-4}$ , что соответствует плотности падающего излучения примерно  $10^{-8}$  эрг/см<sup>2</sup>. Как и следовало ожидать, с повышением начальной температуры выход должен расти.

К сожалению, отсутствие данных об изменении коэффициента поглощения с длиной волны в полиэтилене не позволяет определить зависимость  $\eta(\lambda)$ . Для детального сравнения теории с экспериментом и оценки роли различных взаимодействий, неучтенных в процессе вывода (4), было бы желательным также иметь надежные экспериментальные зависимости  $\eta$  и  $k$  от температуры и молекулярного веса.

Институт физики  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
18 XI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Калверт, Д. Питс, Фотохимия, М., 1968. <sup>2</sup> О. Б. Запольский, Журн. прикл. спектроскоп., 10, 89 (1969). <sup>3</sup> О. Б. Запольский, Диссертация, Инст. физики АН БССР, Минск, 1969. <sup>4</sup> E. Bartholome, E. Teller, Zs. phys. Chem., 19, 336 (1932). <sup>5</sup> Б. И. Степанов, ЖФХ, 14, 474 (1940); 15, 78 (1941). <sup>6</sup> Б. И. Степанов, О. П. Гирин, Тр. Гос. оптич. инст. им. С. И. Вавилова, 23, в. 139, 3 (1953). <sup>7</sup> W. Oakes, R. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929. <sup>8</sup> Н. А. Борисевич, Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, Минск, 1967. <sup>9</sup> Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск, 1956. <sup>10</sup> Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, 1959. <sup>11</sup> K. R. Osborne, J. Polym. Sci., 38, 357 (1959).