

Е. А. ГАЛАШИН, А. В. ФЕСЕНКО, член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ

**К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЕКТРАХ
ПОГЛОЩЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИ ОКРАШЕННЫХ
ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА**

Впервые Кириллов (¹) обнаружил в спектрах поглощения фотохимически или аддитивно окрашенных микрокристаллов галогенидов серебра, а также напыленных слоев или зольей металлического серебра и некоторых других металлов существование большого числа близко расположенных максимумов, получивших название тонкой структуры. Подробные исследования эффекта позволили установить, что узкие полосы тонкой структуры не подчиняются закономерностям, присущим спектрам поглощения коллоидных частиц металла (^{1, 2}). Отсюда Кириллов (¹) высказал предположение, что появление тонкой структуры обусловлено поглощением света отдельными атомами или небольшими группами атомов серебра. Точнее, эффект тонкой структуры возникает в результате наложения спектров поглощения, принадлежащих частицам с различными числом и конфигурацией составляющих их атомов серебра. Развивая эту точку зрения, Латышев и Молоцкий (³) пришли к выводу, что области спектра, в которых наблюдается тонкая структура, совпадают с рассчитанными положениями полос поглощения квазимолекул серебра типа Ag_2-Ag_6 , адсорбированных на поверхности кристаллов галогенидов. Расчеты Молоцкого (⁴) показали, что первые разрешенные электронные переходы в линейных центрах Ag_2 , Ag_3 , Ag_4 и Ag_6 должны вызывать появление электронно-колебательных полос поглощения начиная с 435,2; 525,3; 706; 774 и 1000 нм. Действительно, поскольку при поглощении электронные переходы должны происходить с нижнего колебательного уровня нормального состояния на разные колебательные уровни возбужденного состояния, то спектры соответствующих серебряных квазимолекул должны начинаться от указанных длин волн и простираться в более коротковолновую область. Изложенные особенности спектрального поглощения малых частиц серебра хорошо согласуются с основными особенностями поведения полос тонкой структуры (³). В последнее время появился ряд работ (⁵), в которых были высказаны сомнения в реальности существования тонкой структуры. В частности, было выдвинуто предположение об интерференционном происхождении эффекта. С другой стороны, Глауберман (⁶) показал возможность появления ряда узких максимумов на широкой колоколообразной кривой поглощения серебряных частиц, имеющих промежуточные размеры между центрами молекулярного типа и коллоидными частицами (так называемые квазиметаллические центры).

В настоящей работе исследовалось влияние постепенной ассоциации молекул бензола и его простейших производных на электронно-колебательные спектры поглощения этих веществ в паровой фазе. При выборе системы исходили из предположения об общности эффекта для разнообразных веществ и из необходимости полного исключения влияния интерференции.

В основу экспериментов были положены старые наблюдения Типдала (⁷), Вильсона (⁸) и других авторов (^{9, 10}), которые установили, что облучение паров некоторых жидкостей ультрафиолетовым светом в зоне собственного поглощения инициирует процесс фотоассоциации их молекул.

вплоть до образования капель тумана. Последние легко обнаруживаются по эффекту светорассеяния. Природа этого явления обсуждалась во многих работах (8-12).

В экспериментах использовалась газовая кювета с окнами из оптического кварца, которая заполнялась парами исследуемой жидкости. Спектры поглощения снимались с помощью скоростного регистрирующего спектрофотометра. Запись спектра в интервале 220-300 нм осуществлялась за 10 сек. Толщина слоя паров составляла 100 мм. Облучение паров у.-ф. светом производилось через жидкостный светофильтр с помощью специального осветителя, выполненного на основе точечной ртутной лампы

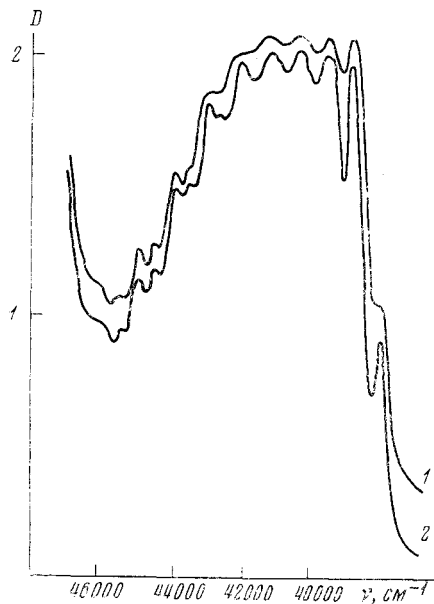


Рис. 1

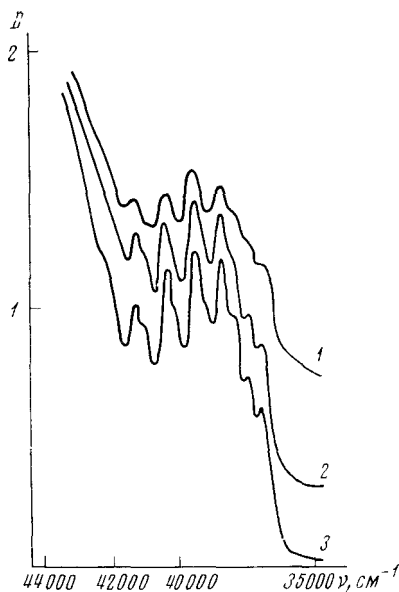


Рис. 2

Рис. 1. Спектр поглощения паров бензола до (2) и после (1) облучения у.-ф. светом

Рис. 2. Спектр поглощения паров бромбензола: 1 - после облучения у.-ф. светом; 2 - через 3 мин. и 3 - через 20 мин. после окончания облучения (этот спектр полностью совпадает со спектром поглощения паров до облучения)

НВО-100 «Нарва» (ГДР). Эффективная плотность у.-ф. излучения в интервале 235-313 нм составляла около 10^{16} фотон/см²·сек. Немедленно после прекращения облучения записывался спектр поглощения паров. Запись повторялась через определенные промежутки времени и таким образом определялось время спектральной релаксации. Исследовано поведение паров бензола, хлорбензола, бромбензола и этилбензола. Результаты экспериментов для бензола и бромбензола приведены на рис. 1-3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при облучении паров у.-ф. светом происходит увеличение эффективного светопоглощения, которое сопровождается постепенным исчезновением колебательной структуры в спектрах поглощения соответствующих углеводородов. Наряду с этим в кювете наблюдается образование достаточно плотного тумана и увеличение светорассеяния. После прекращения облучения происходит постепенная релаксация туманообразования и через некоторое время полностью восстанавливается исходный вибранный спектр, записанный до облучения.

Во время облучения паров углеводородов не возникает каких-либо необратимых фотохимических изменений. Об этом свидетельствует полное совпадение спектров поглощения паров, записанных до и после длительного облучения у.-ф. лучами (рис. 2). Вместе с тем под влиянием облучения

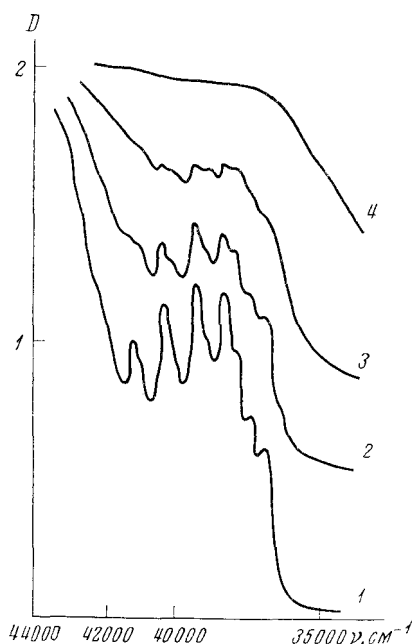


Рис. 3. Влияние длительности облучения на спектральное поглощение паров бромбензола: 1 — спектр поглощения до облучения; 2 — облучение 10 сек.; 3 — облучение 50 сек.; 4 — облучение 100 сек.

ся электронейтральным. Увеличение энергии связи может быть значительным и обеспечить не только стабилизацию кластера, но и его дальнейший рост даже при концентрациях, далеких от насыщения. Простей-

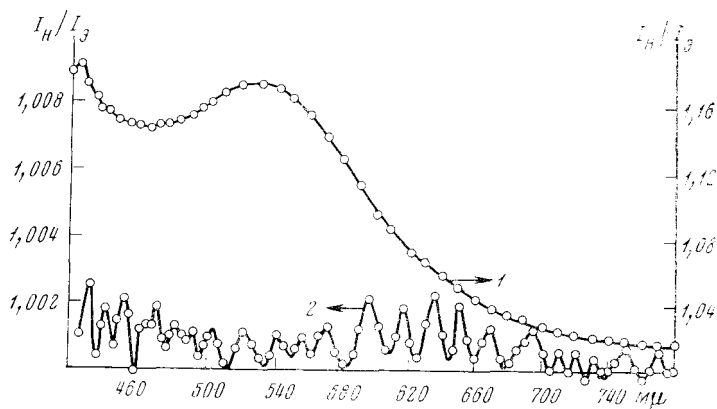


Рис. 4. Влияние продолжительности засветки на спектр поглощения бромистого серебра по данным (1). 1 — длительная засветка; 2 — короткая засветка

шие расчеты на основе классической электростатической теории, проведенные для бензола, показывают, что поляризационная энергия одной разделенной электронодырочной пары составляет примерно $-0,9$ эв. Это означает, что при температуре $T \approx 300^\circ \text{K}$ одна пара зарядов может стабилизировать кластер, состоящий из 20–30 молекул бензола. Предложенный механизм позволяет объяснить многие характерные особенности

происходит постепенная ассоциация молекул пара, завершающаяся образованием молекулярных кластеров и затем капелек тумана. Этот процесс вызывает увеличение эффективного светопоглощения и сглаживание колебательной структуры вибронного спектра подобно тому, как это происходит при переходе от простых к сложным молекулам (13). После прекращения облучения возникшие кластеры постепенно распадаются и система возвращается в исходное состояние.

Совокупность полученных данных позволяет предложить следующей механизм процесса. Согласно теории переходных явлений Френкеля (14), в паровой фазе постоянно происходит флуктуационное образование и распад молекулярных кластеров различной величины. При освещении системы у.-ф. светом в зоне собственного поглощения паров в кластерах возникают неравновесные носители заряда. Действительно, для всех исследованных в работе жидкостей обнаружен эффект фотопроводимости. Пространственно разделенные носители поляризуют молекулы кластера, увеличивая тем самым эффективную энергию связи. Кластер в целом остается

процесса фотообразования кластеров п, в частности, его инерционность и значительную величину эффекта.

Обращает на себя внимание далеко идущая аналогия в явлениях возникновения и исчезновения тонкой структуры в спектрах поглощения углеводородов и фотоэмulsionных кристаллов. В обоих случаях под влиянием облучения актиничным светом наблюдается постепенное сглаживание осцилляций вплоть до полного исчезновения тонкой структуры (см. рис. 3 и рис. 4). Разумно поэтому приписать исчезновение тонкой структуры развитию процесса фотоассоциации, который завершается образованием частиц коллоидной степени дисперсности.

Предпринятые нами модельные эксперименты подтверждают возможность возникновения тонкой структуры и хорошо согласуются с представлениями о природе эффекта, развитыми в работах Кириллова, Латышева и Молоцкого. Можно предположить, что обнаруженная аналогия не является чисто внешней, а свидетельствует о принципиальной общности отмеченных явлений. Следует в заключение подчеркнуть, что сам чисто фотофизический эффект фотоассоциации является более общим и распространенным явлением, чем это обычно принято считать.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. А. Кириллов, Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галлоидного серебра. Изд. АН СССР, 1954. ² А. Н. Латышев, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., т. 8, 454 (1963); т. 9, 81 (1964). ³ А. Н. Латышев, М. И. Молоцкий, там же, т. 14, 264, 437 (1969). ⁴ М. И. Молоцкий, Канд. дисс., Воронеж, 1971. ⁵ А. Л. Каргужанский, Оптика и спектроскопия, т. 33, 334 (1972). ⁶ В. М. Адамян, А. Е. Глауберман, ФТТ, т. 11, 1910 (1969). ⁷ J. Tyndall, Proc. Roy. Soc., v. 17, 92 (1869). ⁸ С. Т. R. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc., v. 189, 265 (1897); v. 192, 403 (1899). ⁹ J. J. McHenry, S. Twomey, Proc. Roy. Irish. Acad., v. 55A, 51 (1952). ¹⁰ M. J. Mulcahy, E. Kuffel, Proc. Phys. Soc., v. 80, 1333 (1962). ¹¹ Е. А. Галашин, ДАН, т. 198, 1360 (1971). ¹² Е. А. Галашин, А. В. Фесенко, Вестн. Московск. унив. Химия, № 3, 319 (1973); ДАН, т. 203, 1104 (1972). ¹³ Б. С. Непорент, Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 18. ¹⁴ Я. Н. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, стр. 336.