

В.А. Светличный, Р.Т. Кузнецова, Т.Н. Копылова, И.В. Соколова, О.Н. Чайковская,
Ю.П. Мешалкин*

Влияние условий возбуждения на фотолиз фенолов

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете

* Новосибирский государственный технический университет

Поступила в редакцию 11.09.2000 г.

Изучен фотолиз водных растворов фенола и *n*-хлорфенола при возбуждении лазерным излучением с разной длиной волны и плотностью мощности. Установлено, что механизм фотолиза водных растворов фенолов при возбуждении мощным излучением КгСl-лазера (222 нм, 30 МВт/см²) имеет особенности по сравнению с их фотопревращениями при возбуждении малоинтенсивным излучением в длинноволновую полосу поглощения. Это связано с нелинейным возбуждением растворителя мощным лазерным УФ-излучением.

Введение

Загрязнение природных вод различными экотоксикантами требует всестороннего изучения процессов их фотораспада при УФ-облучении как в природе, так и при искусственной очистке воды. Широко распространенными органическими загрязнителями являются фенол и ряд его производных, например хлорфенолы [1, 2], причем токсичность последних выше, чем токсичность самого фенола, и возрастает с увеличением числа хлорзамещений.

Процесс фотолиза органических молекул чрезвычайно сложен и состоит из большого числа элементарных фотофизических и фотохимических процессов [3]. В настоящее время для исследования механизмов фотолиза широко используются лазерные источники излучения [4, 5]. Изучение процессов взаимодействия лазерного УФ-излучения различной мощности с водными растворами фенолов представляет интерес с точки зрения разработки новых методов анализа и обнаружения экотоксикантов.

Лазерные источники излучают в узком спектральном диапазоне, что повышает селективность воздействия на объект исследований и упрощает изучение фотолиза. Изменение длины волны возбуждения может приводить к изменению эффективности и путей фотолиза молекулы. Высокая направленность излучения дает возможность легко и с малыми потерями доставлять его в любую точку реактора. Кроме длины волны возбуждения на фотолиз может влиять изменение и других параметров излучения, например интенсивности и когерентности. Так, повышение плотности мощности возбуждающего излучения в узком спектраль-

ном диапазоне может приводить к нелинейному взаимодействию излучения с веществом. Например, двухфотонные эффекты начинают проявляться уже при плотностях мощности 0,1 МВт/см² [6].

В настоящей статье даны результаты исследования фотолиза водных растворов фенола (Ф) и *n*-хлор-фенола (*n*-ХФ) при возбуждении лазерным излучением различной мощности и длины волны. Изучено влияние параметров возбуждения на эффективность фотолиза. Рассмотрена возможность влияния нелинейных процессов на фотолиз Ф и *n*-ХФ.

Методика

Нами исследовался фотолиз водных растворов Ф и *n*-ХФ в концентрации 10⁻³ моль/л. Параметры источников возбуждения приведены в таблице. При возбуждении 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера излучение имело плотность мощности в импульсе не более 1 кВт/см², что на несколько порядков ниже плотности мощности, создаваемой эксимерными КгСl, ХеСl и азотным газоразрядными лазерами. При возбуждении газоразрядными лазерами осуществлялась фокусировка скрещенными длиннофокусными цилиндрическими линзами, что позволяло получать плотности мощности до 250 МВт/см². Во всех случаях в единице объема раствора поглощалась одинаковая доза энергии, равная 1÷1,2 Дж/см³ (при облучении 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера для сравнения эффективность фотопревращений поглощенная доза в некоторых случаях доходила до 25 Дж/см³).

Параметры источников возбуждения

Источник возбуждения	Параметры возбуждения			Исследования
	Длина волны, нм	Частота, Гц/длит. импульса, нс	Пиковая плотность мощности, МВт/см ²	
4-я гармоника Nd-YAG-лазера	266	3 × 10 ³ /200	≤ 10 ⁻³	Фотолиз, спектрально-люминесцентные характеристики облученных растворов, спектры и интенсивность лазерно-индуцированной флуоресценции
КгСl-лазер	222	1/7	1÷50	
ХеСl-лазер	308	1/15	1÷250	
N ₂ -лазер	337	1/7	1÷20	

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов контролировались до и после облучения на спектрофотометре Specord M40 и спектрофлуориметре Hitachi 850. Во время облучения фотопревращения контролировались по изменениям спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ). Для регистрации спектров ЛИФ в случае возбуждения 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера использовалась система регистрации «монохроматор МДР-2 – ФЭУ-140 – усилитель – IBM PC», последний управлял монохроматором и лазером. В остальных случаях спектры ЛИФ регистрировались системой «монохроматор МДР-23 – фотоприемник “Фотон” – импульсный усилитель» и отображались графопостроителем Н-306.

Результаты и обсуждение

Фотолиз фенола и *n*-хлорфенола при возбуждении излучением Nd-YAG- и KrCl-лазеров

Рассмотрим фотолиз при возбуждении излучением 4-й гармоники Nd-YAG-лазера. Длина волны излучения 266 нм в этом случае соответствует длинноволновой области спектра поглощения Ф и *n*-ХФ. Спектры поглощения облученных и необлученных растворов Ф и *n*-ХФ представлены на рис. 1. Как отмечено выше, раствором поглощалось $(1,2 \pm 0,2)$ Дж/см³. Наиболее вероятный канал распада при облучении Ф и *n*-ХФ 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера – это превращения в низших электронно-возбужденных состояниях. Небольшая интенсивность возбуждающего излучения делает маловероятным, например, заселение высоколежащих электронных состояний путем перепоглощения.

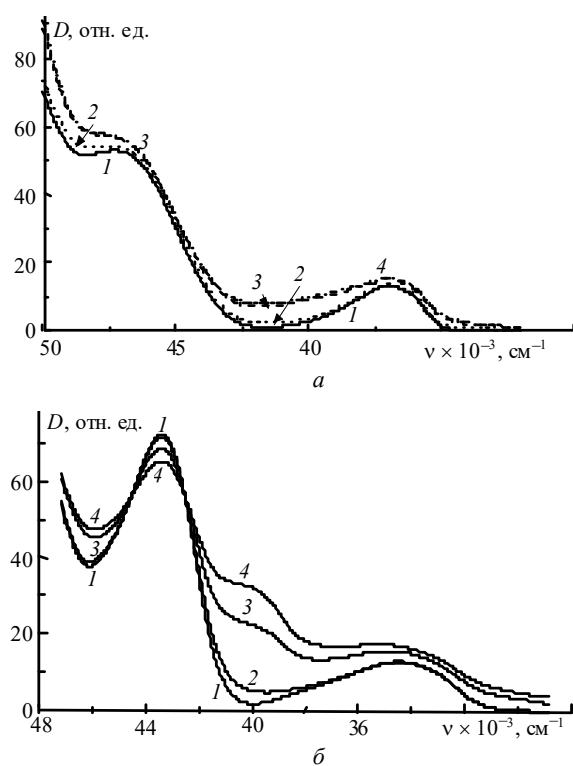


Рис. 1. Спектры поглощения фенола (а) и *n*-хлорфенола (б). До облучения – кривые 1; после облучения: Nd-YAG-лазером, плотность мощности $\leq 10^{-3}$ МВт/см² (кривые 2); KrCl-лазером, плотность мощности 30 МВт/см² (кривые 3); 1 МВт/см² (кривые 4)

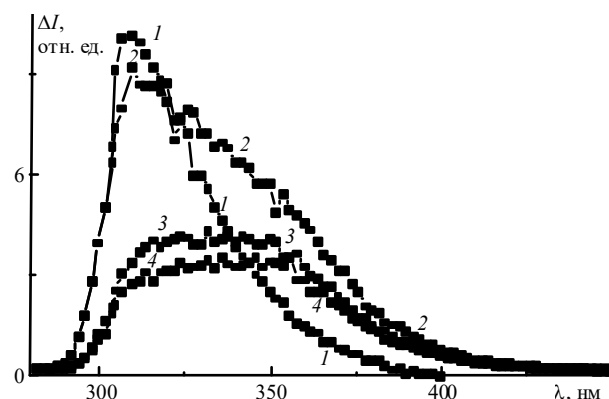


Рис. 2. Спектры флуоресценции *n*-хлорфенола $C = 10^{-3}$ моль/л в воде: 1 – необлученный раствор при стационарном возбуждении; 2 – 4 – спектры лазерно-индуцированной флуоресценции при облучении 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера. Раствором поглощено: кривая 2 – 1,2, 3 – 7,1, 4 – 25 Дж/см³

Как видно из спектров поглощения (см. рис. 1) и флуоресценции (рис. 2), при облучении образуются несколько фотопродуктов. Спектры поглощения этих фотопродуктов перекрываются со спектрами исходных соединений, поэтому после облучения возникает дополнительное поглощение по всему спектру [7], что затрудняет спектральную оценку квантового выхода фотораспада. Спектрально-люминесцентный анализ позволяет идентифицировать некоторые конечные фотопродукты, например *n*-бензохинон и гидрохинон, а в качестве промежуточных продуктов присутствуют ионные формы Ф и *n*-ХФ. Подробный анализ природы фотопродуктов при возбуждении в нижнее возбужденное состояние не входит в рамки данной статьи, он представлен, например, в [8, 9].

Перейдем к фотолизу при возбуждении излучением эксимерного KrCl-лазера. Излучение с длиной волны 222 нм (45000 см^{-1}) возбуждает Ф и *n*-ХФ в более высокое, чем S_1 , состояние (см. рис. 1). Кроме того, плотность мощности излучения KrCl-лазера выше на 3–4 порядка по сравнению с облучением 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера, что существенно увеличивает вероятность нелинейного заселения высоковозбужденных состояний фенолов. Спектры поглощения облученных этим источником растворов представлены на рис. 1 кривыми 3, 4 (вкванная энергия составляет, как и при облучении 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера $(1 \div 1,2 \pm 0,1)$ Дж/см³). Как видно из сравнения кривых 2 и 4 для Ф (рис. 1,а) и кривых 2 и 4 для *n*-ХФ (рис. 1,б), при возбуждении излучением KrCl-лазера фотолиз идет гораздо эффективнее, чем при облучении Nd-YAG-лазером, хотя в том и другом случае образуются одинаковые фотопродукты. Так, например, кривые 4 (см. рис. 1) соответствуют изменениям, которые при облучении 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера соответствуют вкванной энергии порядка (20 ± 5) Дж/см³. Может быть несколько причин увеличения эффективности фотолиза при возбуждении излучением KrCl-лазера более чем на порядок. Во-первых, – это более жесткий облучающий квант, во-вторых, – большая плотность мощности. Возбуждение высокоэнергетичными УФ-квантами (222 нм) может приводить к прямому заселению высоколежащих фотодиссоциативных состояний. Заселения высоколежащих состояний можно добиться и с ростом плотности мощности возбуждения, так как при этом увеличивается вероятность двухфотонного и ступен-

чагого поглощения. Однако исследование пропускания фенольными растворами излучения KrCl-лазера показало, что при исследованных плотностях мощности наблюдается просветление фенольных растворов, т. е. дополнительного (сравнимого с линейным) поглощения не наблюдается (рис. 3). Это означает, что эффективность двухфотонных и ступенчатых процессов в фенолах при возбуждении KrCl-лазером меньше, чем линейных.

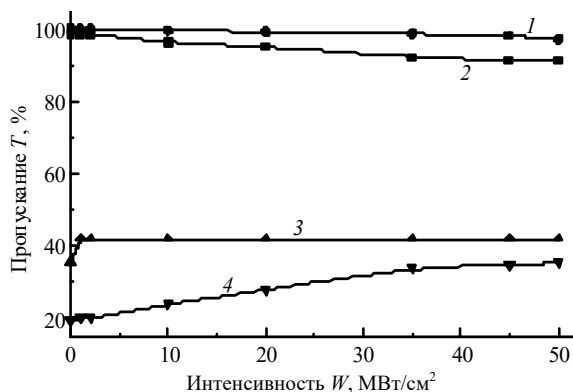


Рис. 3. Зависимость пропускания растворов от плотности мощности излучения накачки. Облучение ХеСl-лазером – кривая 1; KrCl-лазером – кривые 2–4. Кривые 1, 2 – вода; 3 – фенол; 4 – n-хлорфенол; l – толщина кюветы 1 см, 2–4 – 1 мм

С другой стороны, кроме взаимодействия излучения непосредственно с молекулами исследуемого вещества возможно возбуждение и молекул растворителя. Исследование пропускания обычной дистиллированной воды показало, что при стационарном возбуждении на спектрофотометре Spесord M40 имеется незначительное поглощение на длине волны 222 нм ($T = 0,98$ при $l = 0,1$ см). При возбуждении излучением KrCl-лазера ($W = 30$ МВт/см²) пропускание воды уменьшается (см. рис. 3, кривая 2). Двухфотонное поглощение излучения ХеСl- и KrCl-лазеров приводит к возбуждению воды в области 110–150 нм, а в результате этого, как следует из [10], происходит образование гидроксильных радикалов (ОН). Таким образом, появляется еще один вероятный канал для распада молекул Ф и n-ХФ – реакция между невозбужденной молекулой исследуемого вещества и радикалом растворителя [11–13].

Для подтверждения этого предположения растворы Ф и n-ХФ облучались излучением ХеСl- (308 нм, $32\,470$ см⁻¹) и N₂- (337 нм, $29\,670$ см⁻¹) лазеров с плотностью мощности более 1 МВт/см². Как видно из рис. 1, облучаемые соединения при обычном малоинтенсивном возбуждении не поглощают излучение с этими длинами волн. Изменения в спектрах поглощения и излучения фенолов, зафиксированные нами при лазерном возбуждении, свидетельствуют о влиянии двухфотонных процессов на превращения фенолов и имеют качественно такой же характер, как при возбуждении излучением KrCl-лазера. Исследование пропускания дистиллированной водой излучения ХеСl-лазера показало, что в этом случае также наблюдается затемнение при увеличении плотности мощности возбуждения. В оптическом слое толщиной 1 см² при плотности мощности 250 МВт/см² пропускание составило уже менее 90% (см. рис. 3, кривая 1), т.е. ОН-радикалы могут образовываться и при двухфотонном поглощении водой излучения ХеСl-лазера.

Эти результаты позволяют объяснить особенности фотолиза фенолов при возбуждении KrCl-лазером.

Влияние плотности мощности излучения на фотолиз фенола и n-хлорфенола при возбуждении KrCl-лазером

Фотолиз Ф и n-ХФ при облучении KrCl-лазером проводился при двух плотностях мощности 1 и 30 МВт/см². Контроль пропускания показал, что раствор Ф просветляется уже при плотностях мощности, равных примерно 1 МВт/см². В этом случае пропускание T при 1 и 30 МВт/см² составляет 0,42, что выше по сравнению с линейным, измеренным при помощи спектрофотометра $T_0 = 0,35$ (см. рис. 3). Просветление n-ХФ начинается при более высоких плотностях мощности, поскольку при 1 МВт/см² оно совпадает с линейным ($T_0 = 0,20$), а при 30 МВт/см² существенно выше ($T = 0,33$). Это означает, что при возбуждении KrCl-лазером средняя за импульс населенность основного S_0 состояния уменьшается за счет перевода части молекул в возбужденное состояние (для Ф при плотностях мощности, равных примерно 1 МВт/см², а для n-ХФ – 30 МВт/см²).

Для Ф различие эффективности фотопревращений при облучении излучением с плотностью мощности 1 и 30 МВт/см² незначительно (см. рис. 1,а, кривые 3 и 4) и находится в пределах погрешности измерений. В случае n-ХФ более эффективный фотолиз идет при плотности мощности возбуждения 1 МВт/см², чем при 30 МВт/см² (см. рис. 1,б, кривые 3 и 4). Отсюда следует, что уменьшение эффективности фотолиза n-ХФ связано с увеличением концентрации возбужденных молекул и уменьшением населенности основного состояния при увеличении плотности мощности до 30 МВт/см².

Эти результаты в совокупности с нелинейными эффектами в растворителе показывают, что при мощном возбуждении (в отличие от низкоинтенсивного) фенольных растворов излучением KrCl- и ХеСl-лазеров ($W \geq 1$ МВт/см²) основным каналом превращений фенолов является взаимодействие молекулы в основном состоянии с радикалом ОН, образованным в результате двухфотонного возбуждения воды. Этот канал преобладает над каналом превращения молекул Ф и n-ХФ из возбужденного состояния, поскольку концентрация молекул в основном состоянии гораздо выше, чем в возбужденном, даже при просветлении. Такая точка зрения подтверждается существенным увеличением скорости фотопревращений фенолов при интенсивном облучении за счет добавок, сенсibilизирующих ОН-радикалы [13]. Уменьшение концентрации молекул в основном состоянии в течение лазерного импульса, которое наблюдается для n-ХФ при 30 МВт/см², в то время как при 1 МВт/см² она остается равной общей концентрации молекул в растворе, должно привести к уменьшению эффективности превращений n-ХФ при плотности мощности возбуждения 30 МВт/см², что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 1,б) и подтверждает предложенный механизм.

Заключение

Таким образом, использование лазерных источников с различной плотностью мощности и спектральным составом

позволило установить механизм фотопревращений фенолов при мощном возбуждении. Показано, что причиной увеличения эффективности фотолиза Ф и *n*-ХФ при возбуждении КrСl-лазером в сравнении с возбуждением 4-й гармоникой Nd-YAG-лазера может быть дополнительная реакция между радикалами растворителя, образовавшимися под действием мощного УФ-излучения, и невозбужденной молекулой Ф или *n*-ХФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 98-03-03059р Сибирь, № 98-02-03026р Сибирь и № 98-03-32082а) и Минобразования (программа «Влияние природы заместителя на фотохимическое разложение фенольных микропримесей в водных средах и их лазерно-индуцированную флуоресценцию, 2001–2002 гг.»).

1. Конторович А.Э., Шварцев С.Л., Зуев В.А. и др. // Геохимия. 2000. № 5. С. 533.
2. Oudjehani K., Boule P. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. V. 68. P. 363.
3. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М.: Мир, 1991. 304 с.
4. Баранов В.Ю., Колесников Ю.А., Котов А.А. // Квантовая электроника. 1999. Т. 28. № 2. С. 95.

5. Klementova S., Lang K., Kubat P. et al. // XV th IUPAC Symposium on Photochemistry: Book of Abstracts. Prague, Czech Republic, 1994. P. 76.
6. Мешалкин Ю.П. Двухквантовое взаимодействие лазерного излучения видимого диапазона с биологическими молекулами: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Красноярск: Красноярск. госун-т, 1998. 38 с.
7. Светличный В.А., Чайковская О.Н., Соколова И.В. и др. // II Межд. симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Материалы симпозиума. Томск: Изд-во СО РАН, 2000. С. 255.
8. Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N., Bazyl O.K. et al. // XVIII th IUPAC Symposium on Photochemistry: Book of Abstracts. Dresden, Germany, 2000. P. 559.
9. Чайковская О.Н., Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Сульимова Н.Б. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1812.
10. Виноградов И.П., Вилесов Ф.И. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. № 1. С. 58.
11. Omura K., Matsuura T. // Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 255.
12. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. 380 с.
13. Dindar B., Ieli S. // XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry «Photochemistry into the new century» Virtual Photochemistry Poster Session, July 22–27 2000. <http://www.photobiology.com/photoiupac2000/>.

V.A. Svetlichnyi, R.T. Kuznetsova, T.N. Kopylova, I.V. Sokolova, O.N. Chaikovskaya, and Yu.P. Meshalkin. Effect of excitation conditions on photolysis of phenols.

Photolysis of aqueous solutions of the phenol and parachlorphenol under laser excitation with different wavelengths and power densities was studied. It is established that mechanism of the photolysis of phenol aqueous solutions under KrCl high-power laser excitation (222 nm, 30 MW/cm²) has some peculiarities comparative to phototransformations of phenols under low intensity excitation into the longwave band. This is connected with nonlinear excitation of the solvent by high-power UV-laser radiation.