

УДК 541.14+547.21+547.31+678.742

МЕХАНИЗМ ФОТОЛИЗА НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ*Дорофеев Ю. И., Скурлат В. Е.*

Рассмотрены результаты работ, посвященных исследованию фотолиза под действием вакуумного УФ-излучения насыщенных углеводородов и углеводородов, содержащих индивидуальные двойные связи. Обсуждены особенности фотолиза этих классов веществ в зависимости от строения молекулы, фазового состояния вещества и длины волны излучения.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	925
II. Особенности эксперимента	926
III. Фотолиз насыщенных углеводородов	927
IV. Фотолиз углеводородов, содержащих индивидуальные двойные связи	939
V. Фотопревращения некоторых полимеров, протекающие с участием кислорода	946
VI. Заключение	947

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование фотохимических превращений углеводородов под действием вакуумного ультрафиолетового излучения — область химии, энергично развивающаяся в последние 15—20 лет. Интерес к этой области обусловлен рядом причин.

Во-первых, вакуумное УФ-излучение составляет заметную долю в спектре солнечного излучения в верхних слоях земной атмосферы и за ее пределами. Оно ответственно, в частности, за ионизацию и диссоциацию атмосферных газов, а также за фотохимические реакции с участием молекул веществ атмосферных загрязнений. Изменение состава атмосфер других планет солнечной системы также происходит под действием вакуумного УФ-излучения, так как молекулы, представляющие наибольший геохимический интерес, поглощают только этот свет (например, метан — важный компонент атмосферы Юпитера — поглощает свет с $\lambda < 143$ нм [1]). Очевидно, что это излучение может существенным образом влиять на поверхностные физико-химические характеристики материалов летательных аппаратов в верхних слоях атмосферы и в космосе; поэтому выявление общих закономерностей воздействия вакуумного УФ-излучения на полимеры представляет значительный интерес с точки зрения разработки научных основ материаловедения.

Во-вторых, вакуумное УФ-излучение является одним из существенных факторов, действующих на вещество при плазменной обработке материалов, в том числе полимеров [2].

Наконец, в-третьих, изучение химических последствий воздействия вакуумного УФ-излучения представляется важным для химии высоких энергий вообще. В зависимости от длины волны действующего света возбуждаются различные электронные состояния молекул, а при более коротких длинах волн (энергия фотонов выше 10—15 эВ) происходит фотоионизация вещества; исследуя протекающие при этом реакции, можно судить о закономерностях фотохимических превращений различных нейтральных электронно-возбужденных состояний и ионизованных состояний молекул. Эти сведения представляют интерес для ряда разделов химии высоких энергий, например, для плазмохимии и радиационной химии.

Цель данного обзора — рассмотрение основных особенностей фотолиза парафиновых и олефиновых углеводородов в вакуумной УФ-обла-

сти, т. е. в спектральной области собственного поглощения этих веществ. Особое внимание обращено на сравнительное изучение фотолит-за газообразных, жидких и твердых углеводов.

II. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Активные исследования в вакуумной УФ-области проводились только в последние два десятилетия. Это объясняется тем, что лишь сравнительно недавно стали доступными для экспериментов необходимые оптические материалы, прозрачные в области длин волн в диапазоне 105—160 нм, достаточно интенсивные источники света в этой области и соответствующая спектральная аппаратура [3].

Оптические материалы. Оптические детали установок, предназначенных для исследований в вакуумной УФ-области, должны изготавливаться из веществ, прозрачных для исследуемого излучения. Такими веществами являются LiF, CaF₂, MgF₂, BaF₂, SrF₂, LiO, BeO, сапфир [3, 4]. Но для света с $\lambda < 105$ нм данные вещества непрозрачны, поэтому исследования в указанной спектральной области еще более трудны. Однако использование различных веществ в виде тонких пленок позволяет работать и при $\lambda < 105$ нм. Выбор веществ, подходящих для получения тонких прозрачных пленок, пригодных для изготовления окон фотохимических кювет или фильтров, определяется их коэффициентом поглощения в исследуемой области, а также механическими свойствами. Пленки получают из органических веществ или металлов [4].

Источники света. Главным требованием для фотохимических источников света является высокая интенсивность излучения (не менее 10^{13} — 10^{14} квант/с). Это требование диктуется чувствительностью современных аналитических методик и ограничением времени. Желательно иметь монохроматический источник света, что позволяет генерировать в исследуемом образце вполне определенные электронно-возбужденные или ионные состояния. В настоящее время разработаны и используются различные источники монохроматического излучения в вакуумной УФ-области, действующие на основе различных видов электрического разряда (сверхвысокочастотного, высокочастотного, дугового, искрового, тлеющего разрядов) в благородных газах (Xe, Kr, Ar, Ne, He) и в молекулярных газах (Br₂, I₂, N₂ и т. п.).

Наибольшее распространение получили в последнее десятилетие безэлектродные резонансные лампы, в которых разряд поддерживается с помощью генератора дециметровых волн [1, 5, 6]. В СССР выпускаются ксеноновые и криптоновые резонансные лампы дугового разряда (типа КСР-1, КСР-2А, КРР-2А) [7, 8]. Кроме того, возможно использование в качестве источника вакуумного УФ-излучения синхротронного излучения, т. е. электромагнитного излучения электронов, движущихся по круговой орбите со скоростью, близкой к скорости света [4, 9]. Сплошной спектр синхротронного излучения простирается от близкой инфракрасной области до жесткого рентгеновского излучения. Интенсивность излучения стабильна и рассчитывается в абсолютных единицах, что позволяет использовать его в качестве стандартного источника света. Излучение поляризовано (степень поляризации ~85%; электрический вектор лежит в плоскости орбиты электронов). Для выделения монохроматического света используются монохроматоры; при этом на выходной щели монохроматора интенсивность вакуумного УФ-излучения, например, синхротрона ДЭЗИ (Гамбург, ФРГ) достигает $\sim 10^{12}$ квант/с·нм [9].

Приемники вакуумного УФ-излучения. Для регистрации вакуумного УФ-излучения применяется целый ряд детекторов: фотоэлектрические детекторы, термофосфоры, фотопластинки, ионизационные камеры [4]. Широко распространена также фотохимическая актинометрия. Одним из наиболее доступных и распространенных методов измерения абсолютных интенсивностей излучения является газовая фотохимическая актинометрия, т. е. определение интенсивности источника по известному

выходу газообразных продуктов фотохимических реакций. Можно отметить следующие актинометрические системы: разложение CO_2 [4, 10] или шестифтористого ацетона [11] с образованием CO ; образование O_3 при фотолизе O_2 [12], H_2 и C_2H_2 при фотолизе C_2H_4 [13], NO при фотолизе N_2O [14], H_2 при облучении HBr [15] и др. [1, 4, 15].

Методы анализа продуктов фотохимических превращений. Анализ продуктов фотолиза углеводородов под действием вакуумного УФ-излучения требует применения весьма чувствительных аналитических методик, особенно при фотолизе твердых веществ. С одной стороны, это объясняется невысокой интенсивностью существующих источников света $\sim 10^{14} - 10^{15}$ квант/с. С другой стороны, изменения в полимерных материалах даже при больших временах фотолиза приводят к накоплению продуктов в очень тонком слое ($\sim 100-200$ нм [16, 17]), и даже значительные концентрации этих продуктов можно регистрировать лишь с помощью чувствительных методик. В настоящее время для качественной и количественной регистрации продуктов вакуумного УФ-фотолиза углеводородов используются: газовая и жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, оптическая адсорбционная спектроскопия в вакуумной УФ-области, ИК-спектроскопия в варианте многократного нарушенного полного внутреннего отражения, ЭПР-спектроскопия [5, 16—21].

III. ФОТОЛИЗ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Оптическая спектроскопия

Порог поглощения света насыщенными углеводородами лежит около 7—8 эВ. Для линейных алканов с ростом числа углеродных атомов порог поглощения света сдвигается от ~ 143 нм для метана [1, 22] в длинноволновую сторону (см. рис. 1). Для полиэтилена (см. рис. 2) порог поглощения обнаруживается при 160—165 нм [23, 24] (при больших длинах волн оптическая плотность обусловлена в основном рассеянием света [23]). В работе [22] считается, что первая полоса поглощения алканов обусловлена $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -возбуждением электронов $\text{C}-\text{C}$ связи, а $\text{C}-\text{H}$ связь начинает поглощать свет с $\lambda \leq 143$ нм. Авторы [26, 27] полагают, однако, что первая полоса поглощения обусловлена ридберговскими переходами на орбитали 3s- и 3p-типа. Переход осуществляется с двух близлежащих молекулярных орбиталей: $1e_g$ и $3a_g$ [27]; $1e_g$ -молекулярная орбиталь $\text{C}-\text{H}$ -сильносвязывающая и $\text{C}-\text{C}$ -разрыхляющая, в то время как $3a_g$ -орбиталь — $\text{C}-\text{H}$ -слабосвязывающая и $\text{C}-\text{C}$ -сильносвязывающая. Малликен [26] полагает, что различие в данном случае между ридберговскими переходами и переходами электронов валентной оболочки только семантическое и в действительности наблюдается сопряжение этих двух видов переходов.

В работе [25] (рис. 2) при исследовании спектров поглощения полиэтилена (ПЭ) и нормальных парафинов $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ и $\text{C}_{42}\text{H}_{86}$ при 4,2 К обнаружен пик с $\lambda_{\text{макс}} \simeq 148$ нм, который не наблюдается при комнатной температуре. Авторы [25] относят этот пик к переходу, обусловленному экситоном Ванье. Партридж [23, 28—31] считает, что вся полоса поглощения ПЭ обусловлена экситонным взаимодействием. При облучении светом с $\lambda \sim 125-100$ нм алканы C_1-C_8 в газовой фазе начинают подвергаться ионизации. При энергиях фотонов вблизи порога ионизации квантовый выход ионизации невелик, но с возрастанием энергии фотона он увеличивается, и для света с $\lambda \simeq 83-78$ нм квантовый выход ионизации низкомолекулярных алканов равен единице [32]. В спектрах поглощения эта область имеет вид широкого максимума при указанных длинах волн (~ 80 нм). Далее интенсивность поглощения монотонно спадает до ~ 28 нм [26].

Спектры сильно разветвленных насыщенных углеводородов обнаруживают сдвиг края полосы поглощения в длинноволновую сторону по сравнению со спектрами линейных углеводородов из-за понижения энергии первого возбужденного состояния [33].

В теории спектров поглощения разветвленных алканов в газовой фазе считается, что возбужденные состояния вырождены [22], но в действительности это вырождение снимается. Например, для изобутана вместо одного перехода (как для пропана) наблюдаются два перехода, симметрично смещенные относительно частоты перехода в пропане; для неопентана наблюдаются уже три перехода вместо одного [22].

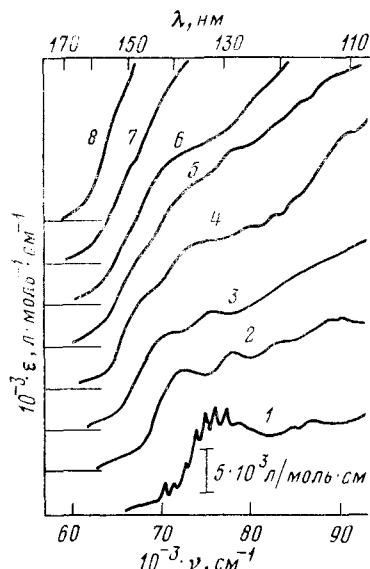


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения линейных алканов в газовой фазе [22]: 1 — C_2H_6 , 2 — C_3H_8 , 3 — C_4H_{10} , 4 — C_5H_{12} , 5 — C_6H_{14} , 6 — C_7H_{16} , 7 — C_8H_{18} , 8 — C_9H_{20}

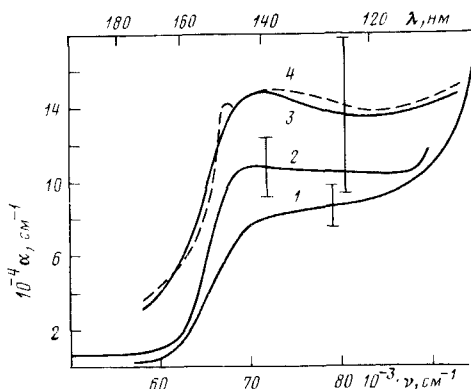


Рис. 2

Рис. 2. Спектр поглощения полиэтилена; 1, 2, 3 — при комнатной температуре (данные работ [23, 24, 25] соответственно), 4 — при 4,2 К [25]; α — десятичный коэффициент поглощения

Аналогичные изменения наблюдаются и при сравнении спектров поглощения полимеров: ПЭ, полипропилена (ПП), полиизобутилена (ПИБ) [24] (рис. 3). Для объяснения этого авторы [22, 24] обращаются к теореме Яна — Теллера, согласно которой вырождение возбужденных состояний снимается при нарушении симметрии молекулы. В результате

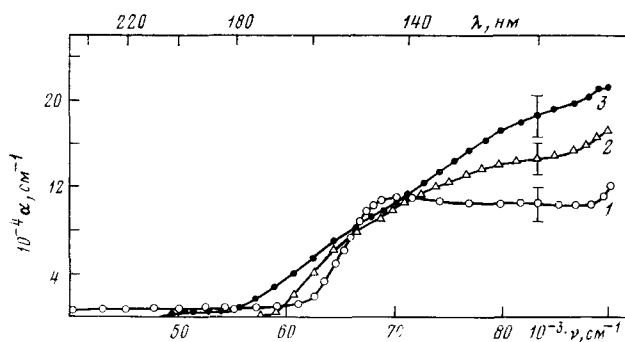


Рис. 3. Спектры поглощения полиэтилена (1), полипропилена (2) и полиизобутилена (3) [24]; α — десятичный коэффициент поглощения

наблюдаются состояния с энергией выше и ниже, чем наблюдаемые для линейных насыщенных углеводородов.

Циклоалканы, как и сильноразветвленные алканы, обнаруживают поглощения в более длинноволновой области спектра, чем соответствующие линейные алканы. Так, в [22] установлено, что циклоалканы C_3 — C_8 начинают поглощать свет с длиной волны ~ 175 нм.

В ряде работ исследовалась флуоресценция насыщенных углеводородов при возбуждении светом в собственной полосе поглощения [29—

32]. Наблюдаемая люминесценция является мономерной, а не эксимерной, как допускается в работе [21], поскольку спектры люминесценции углеводородов в виде пара и в виде чистой жидкости практически не отличаются [34, 36]. Кроме того, излучение не изменяется также и в разбавленных растворах углеводородов в различных растворителях, замороженных при 77 К [36].

Флуоресценция углеводородов характеризуется следующими особенностями. Спектральное распределение флуоресценции имеет гауссову зависимость интенсивности от волнового числа [37]. При возбуждении флуоресценции светом с разнй длиной волны спектр ее не меняется, но квантовый выход уменьшается с уменьшением длины волны возбуждающего света. Спектры флуоресценции насыщенных углеводородов смещены относительно спектра их поглощения на $\sim 0,7\text{—}1,8$ эВ [37]; такая большая величина стоксова сдвига свидетельствует о значительных ядерных возмущениях в возбужденном излучающем состоянии [36, 37], при этом с ростом числа атомов углерода (N_c) положение максимума остается неизменным, а квантовый выход флуоресценции возрастает (см. табл. 1). Это увеличение выхода флуоресценции считается [35—37] обусловленным существенным уменьшением скорости некоторых безызлучательных процессов.

ТАБЛИЦА 1

Времена жизни возбужденных состояний и квантовые выходы флуоресценции (жидкая фаза, 147 нм) [34—37]

Соединение	$10^9 \cdot \tau$, с	$10^4 \cdot \Phi_f$	Соединение	$10^4 \cdot \Phi_f$
<i>n</i> -Пентан	0,3	0,6	2-Метилпентан	0,001
<i>n</i> -Гептан	6	7	3-Метилгексан	0,007
<i>n</i> -Нонан	15	15	4-Метилнонан	0,028
<i>n</i> -Ундекан		28	2-Метилундекан	0,036
<i>n</i> -Гексадекан	50	44		

Такое влияние N_c объясняется тем, что с ростом N_c возрастает время жизни возбужденных состояний вследствие делокализации электронного возбуждения по большей длине цепи. Потенциальные поверхности основного и возбужденного состояний при увеличении N_c сближаются, обуславливая уменьшение амплитуды возбуждения, что уменьшает вероятность безызлучательных переходов (в том числе и химических процессов). Данное объяснение согласуется с тем, что первый абсорбционный переход *n*-алканов имеет «красный» сдвиг с ростом N_c , в то время как энергия флуоресцентного перехода остается неизменной [35—37]. При добавлении разветвлений в *n*-алканах эмиссионный спектр имеет «красный» сдвиг. Так, все исследованные *n*-алканы излучают при ~ 207 нм, а 2-метилбутан — при 233 нм, 2-метилгексан — при 223 нм, 2-метилоктан — при 217 нм и т. п. [37]. При этом, как отмечалось выше, увеличивается и длина волны первого абсорбционного перехода, однако длина волны излучаемого света увеличивается в большей степени. Это означает, что разветвленность увеличивает изменения межъядерных расстояний в возбужденном состоянии, что приводит к увеличению скорости безызлучательных переходов и соответственному уменьшению квантового выхода флуоресценции (см. табл. 1) [35, 36]. Для незамещенных циклоалканов флуоресценция наблюдается только для циклогексана [35, 37] (при 201 нм с квантовыми выходами $8,8 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-3}$ при возбуждении светом 165 и 147 нм соответственно).

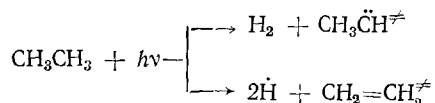
2. Фотолиз низкомолекулярных углеводородов

Газовая фаза. Наиболее подробно исследован фотолиз алканов в газовой фазе при энергии фотонов ниже порога ионизации: определены выходы продуктов фотохимических реакций, установлены механизмы образования ряда веществ. В табл. 2 представлены продукты пер-

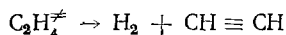
Квантовые выходы продуктов первичных процессов при
фотолизе полностью дейтерированного *n*-бутана
 $n\text{-C}_4\text{D}_{10}$ [38]

Продукты	147 нм	123,6 нм
$\text{CD}_4 + \text{C}_3\text{D}_8$	0,009	0,04
$\dot{\text{C}}\text{D}_2 + \text{C}_3\text{D}_8$	0,005	0,018
$\text{C}_2\text{D}_4 + \text{C}_2\text{D}_6$	0,21	0,28
$\dot{\text{C}}_2\text{D}_5 + \dot{\text{C}}_2\text{D}_5$	$0,15 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$
$\dot{\text{C}}_2\text{D}_7 + \dot{\text{C}}\text{D}_3$	0,04	0,07
$\dot{\text{C}}_3\text{D}_9 + \dot{\text{D}}$	0,05	0,06
$\text{C}_4\text{D}_{10} + \text{D}_2$	$0,55 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$

вичных процессов фотолиза *n*-бутана светом 147 и 123,6 нм в газовой фазе с указанием их квантовых выходов. Процессы и выходы, представленные в табл. 2, являются типичными для фотолиза линейных алканов в газовой фазе [1, 32, 38]. Главным процессом при фотолизе линейных алканов под действием света до порога ионизации является отщепление молекулы водорода при распаде электронно-возбужденной молекулы. Для этана в дополнение к отщеплению молекулы водорода отмечается отщепление двух атомов водорода:

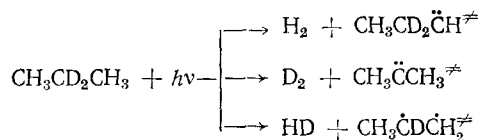


Ацетилен образуется в реакции распада возбужденного $\text{C}_2\text{H}_4^\ddagger$:



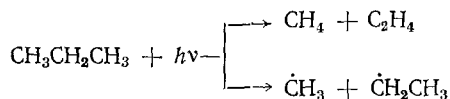
Подобные процессы распада отмечаются [1] и для пропана, бутана.

Исследование изотопного состава водорода при фотолизе смесей обычных и дейтерированных алканов, а также частично дейтерированных алканов показывает (см. табл. 3), что H_2 может отщепляться как от двух соседних атомов углерода, так и от одного и того же, например [1]



При фотолизе светом 147 нм с вероятностью, меньшей в ~ 10 раз, происходит отщепление атома водорода; при фотолизе более коротковолновым светом вероятность этого процесса повышается. В целом с уменьшением длины волны фотолизующего света суммарный выход водорода уменьшается: например, для этана [46] квантовый выход водорода изменяется от 0,85 (147 нм) до 0,4 (123,6 нм). Это уменьшение компенсируется увеличением выходов других первичных процессов, например, разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи.

Процесс разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи может протекать с образованием как молекулярных, так и радикальных углеводородных продуктов, например [1]:



Однако вероятность разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи с образованием молекулярных углеводородов выше, чем для процесса с образованием радикаль-

Изотопный состав водорода (мол. %), образующегося при облучении частично дейтерированных углеводородов и смесей обычных и полностью дейтерированных углеводородов состава 1:1

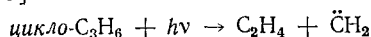
Углеводороды	λ , нм	H ₂	HD	D ₂	Ссылка
CH ₄ +CD ₄	123,6	47,3	10,5	42,2	[39]
CH ₄ +CD ₄	*	47,4	26,4	26,2	[39]
C ₂ H ₆ +C ₂ D ₆	147	58,16	3,3	38,5	[1]
C ₂ H ₆ +C ₂ D ₆	*	48	24,6	27,4	[40]
CH ₃ CD ₃	147	58,5	16,9	24,6	[1]
C ₃ H ₈ +C ₃ D ₈	147	56,7	5,4	37,9	[1]
C ₃ H ₈ +C ₃ D ₈	123,6	45,7	19,4	34,9	[1]
C ₃ H ₈ +C ₃ D ₈	**	67,6	22,1	10,3	[41]
CH ₃ CD ₂ CH ₃	147	24,6	22,6	52,8	[1]
CH ₃ CD ₂ CH ₃	123,6	51,3	28,7	20,0	[1]
C ₄ H ₁₀ +C ₄ D ₁₀	147	62,3	6,3	31,6	[1]
C ₄ H ₁₀ +C ₄ D ₁₀	123,6	49,8	16,4	33,8	[1]
изо-C ₄ H ₁₀ +изо-C ₄ D ₁₀	147	56	27,3	16,7	[1]
изо-C ₄ H ₁₀ +изо-C ₄ D ₁₀	123,6	50,2	39,9	9,9	[1]
(CH ₃) ₃ CD	147	41,6	55,5	2,9	[1]
(CH ₃) ₃ CD	123,6	64,7	32,1	3,2	[1]
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃ + (CD ₃) ₂ CDCD ₂ CD ₃	147	63,0	2,0	35,0	[42]
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃ + (CD ₃) ₂ CDCD ₂ CD ₃	123,6	67,6	5,5	26,5	[42]
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃ + (CD ₃) ₂ CDCD ₂ CD ₃	104,8—106,7	71,8	17,4	10,7	[42]
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃ + (CD ₃) ₂ CDCD ₂ CD ₃	**	57,2	28,8	14,0	[42]
ПЭ+ДПЭ	156	79	5,2	15,8	[43]
ПЭ+ДПЭ	147	68,4	6,7	24,9	[43]
ПЭ+ДПЭ	123,6	62,8	8,9	28,3	[43]
ПЭ+ДПЭ	*	57,5	23,9	18,6	[44]
Сополимер C ₂ H ₄ +C ₂ D ₄	147	67	16	17	[45]
Сополимер C ₂ H ₄ +C ₂ D ₄	123,6	67	18	15	[45]
Цикло-C ₃ H ₆ +цикло-C ₃ D ₆	147	52,3	20,5	26,3	[1]

* Облучение быстрыми электронами.

** Облучение γ -лучами ⁶⁰Co.

ных продуктов [1, 32, 38]. Следует отметить, что процесс разрыва C—C-связи с образованием молекулярных продуктов включает перенос атома водорода. Эксперименты с частично дейтерированными углеводородами позволили определить величины относительной вероятности передачи первичного, вторичного и третичного атомов водорода (см. табл. 4).

С ростом разветвленности алканов выход процессов, идущих с разрывом C—C-связи, возрастает, а выход водорода падает (см. табл. 5—7); доля HD в образующемся водороде возрастает (см. табл. 3). Для циклопропана и циклобутана, как и для разветвленных алканов, образование водорода происходит с низким квантовым выходом (см. табл. 5), а доля атомарного отщепления водорода повышена (см. табл. 3); главным же является процесс, идущий с разрывом C—C-связи [1, 38]:



Однако в случае циклопентана и циклогексана главным (как и для линейных алканов) является процесс молекулярного отщепления водорода (см. табл. 5) [38].

В целом процессы молекулярного распада электронно-возбужденных алканов (линейных, разветвленных и циклических) являются пре-

ТАБЛИЦА 4

Форма образования алканов при фотолизе разветвленных алканов CH₃CX₂CYCZ₃ светом 147 нм [38]

Продукты	Относительная вероятность образования	
	R=CH ₃	R=CH ₂ CH ₃
RY	1,0	1,0
RX	1,3	1,0
RZ	0,15	0,17

Примечания. X, Y, Z — обозначают атомы H и/или D в различных частично дейтерированных соединениях. Поправка на изотопный эффект не сделана.

Квантовый выход водорода при фотолизе алканов в газовой фазе светом 147 нм [38]

Соединение	Φ	Соединение	Φ
CH_3CH_3	0,85	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	<0,05
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,70	цикло- C_3H_6	<0,02
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,59	цикло- C_4H_8	<0,02
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,65	цикло- C_5H_{10}	$0,7 \pm 0,1$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	$\sim 0,22$	цикло- C_6H_{12}	$0,7 \pm 0,1$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	$\sim 0,24$		

Таблица 6

Квантовые выходы первичных продуктов при фотолизе *n*-пентана $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ при облучении светом 147 нм в газовой и жидкой фазах [20, 38]

Продукты	Газ	Жидкость
CH_4	0,01	0,01
C_2H_6	0,048	0,05
C_3H_8	0,053	0,06
H_2	$0,65 \pm 0,1$	0,70

Таблица 7

Квантовые выходы первичных молекулярных углеводородных продуктов при фотолизе 2,2,4-триметилпентана (*изо*- C_6H_{14}) в газовой и жидкой фазах [20, 32, 38]

Продукты	Газ		Жидкость
	147 нм	123,6 нм	
CH_4	0,063	0,066	0,17
<i>изо</i> - C_4H_{10}	0,190	0,225	0,36
<i>нео</i> - C_5H_{12}	0,029	0,34	0,05
H_2	$\sim 0,1$		

обладающими. При этом квантовые выходы разложения близки к единице.

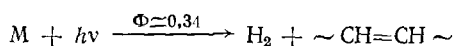
Жидкая фаза. Исследование фотолиза линейных и разветвленных алканов в жидкой фазе проводилось в ряде работ [5, 20, 21, 47—49]. Установлено, что первичные процессы подобны процессам, наблюдаемым в газовой фазе (см. табл. 6, 7). Однако вторичная фрагментация возбужденных молекул, образованных в первичном процессе, менее важна, чем в случае газовой фазы. Например, при фотолизе этана при температуре жидкого азота образуются возбужденные молекулы этилена. Разложение этих возбужденных молекул с образованием ацетилена, играющее важную роль при газофазном фотолизе, здесь ингибируется дезактивирующими столкновениями в растворе [50]. Как и в газовой фазе, для разветвленных алканов в жидкой фазе образование водорода не имеет большого значения (см. табл. 7); выходы процессов, протекающих с разрывом C—C-связи с образованием молекулярных углеводородных продуктов, больше в жидкой фазе, чем в газовой, но относительные вероятности данных процессов в этих двух случаях примерно одинаковы (см. табл. 7).

В целом различные первичные процессы разложения возбужденных молекул алканов сохраняются, и их квантовая эффективность остается высокой и в жидкой фазе. Например, при фотолизе жидкого циклогексана при облучении светом 147 нм квантовый выход водорода, как и в газовой фазе, близок к единице [51, 52]. При исследовании фотолиза изооктана светом 147 и 160—180 нм в конденсированной фазе в интервале 173—373 К установлено [49], что отношение выходов продуктов фотолиза с ростом температуры практически не меняется, однако общий квантовый выход становится больше единицы.

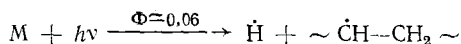
3. Фотолиз полиолефинов

Полиэтилен (ПЭ). Фотолиз ПЭ под действием света с длинами волн в собственной полосе поглощения исследован в серии работ [16, 17, 43, 45, 53—57]. Установлено, что главным (и практически единственным) газообразным продуктом фотолиза ПЭ при облучении светом 147 нм является водород [43, 57]. Начальный квантовый выход его образования равен $0,4 \pm 0,1$ [43]. Отщепление водорода может происходить в виде

молекулы с образованием *транс*-виниленовой двойной связи [16] (отщепление водорода при этом может происходить от одного атома углерода или от двух соседних [45]):



а также при отщеплении атома \dot{H} [17, 43, 56]:



Относительная вероятность отщепления атомарного водорода для ПЭ в твердой фазе примерно такая же, как и для низкомолекулярных алканов в газовой фазе. Об этом свидетельствует и сравнение изотопных составов водорода, образующегося при фотолизе смесей обычных и дейтерированных углеводородов (см. табл. 3). Однако в отличие от фотолиза простых алканов в газовой и жидкой фазах, где $\Phi(H_2) \approx 1$, при фотолизе твердого ПЭ преобладают пути дезактивации возбужденных состояний молекул, не приводящие к образованию водорода [43]. По мнению авторов [43], факторами, ответственными за снижение квантового выхода водорода, следует считать как переход к твердой фазе, облегчающий дезактивацию электронно-возбужденных состояний, так и большие размеры полимерных молекул, способствующие делокализации возбуждения.

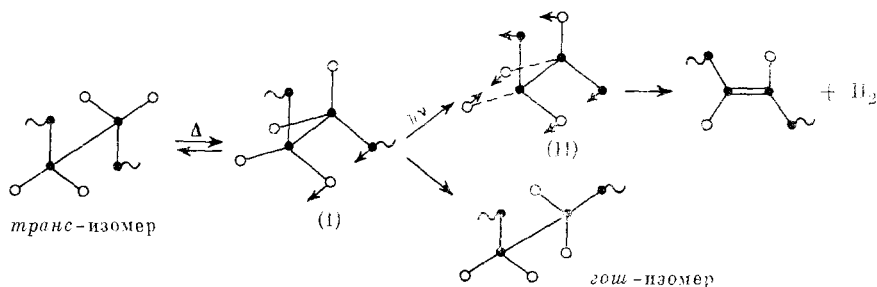
ТАБЛИЦА 8

Температурная зависимость квантового выхода водорода при фотолизе дейтерополиэтилена [43, 54]

$t, ^\circ C$	23	100	120	150	175	200	220	250
$\Phi(D_2+HD)$	0,2—0,25	0,4	0,5	0,65	0,75	0,8	0,9	0,9

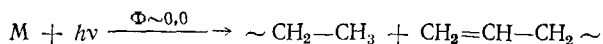
Обнаружено [43, 54] также влияние температуры в области выше комнатной на квантовый выход водорода (см. табл. 8), причем наиболее значительное увеличение выхода водорода наблюдается при высоких температурах уже в полимерном расплаве. Считается [54], что такая температурная зависимость указывает на отщепление молекулярного водорода из колебательно-возбужденных состояний. Можно предположить, что с ростом температуры увеличивается доля полимерных молекул, имеющих такую конформацию, которая благоприятствует отрыву молекулярного водорода.

В работе [58] связь температурного эффекта в фотолизе ПЭ с конформационной кинетикой объясняется в предположении, что переходные конфигурации поворотно-изомерного перехода (I) и реакции молекулярного отщепления водорода (II) в звене $\sim CH_2-CH_2 \sim$ в электронно-возбужденном состоянии подобны друг другу. В этом случае имеет место наибольшее сближение атомов водорода, и стерические условия максимально благоприятны для отщепления молекулы H_2 .



Согласно правилам отбора, вероятность поглощения фотона максимальна при возбуждении симметричных колебаний звена (на схеме направления колебаний показаны стрелками). Поэтому плоскостное расположение связей Н—С—С—Н, которое реализуется при *транс-гош*-переходах, наиболее благоприятно для отщепления Н₂, перегибридизации $sp^3 \rightarrow sp^2 + p$ атомов С и образования двойной связи. Вследствие такой стереоспецифичности процесса кинетика медленных конформационных переходов и определяет отчасти (так как отщепление молекулы водорода с высокой вероятностью происходит и от одного и того же атома углерода, а не только от двух соседних [45]) необычную температурную зависимость квантового выхода водорода в быстрой реакции фотоллиза ЦЭ.

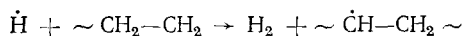
При фотоллизе ПЭ светом 147 нм также протекает процесс разрыва C—C-связи с образованием винильной двойной связи [16, 17]



Обнаружено [43, 45], что водород, образующийся при фотоллизе смесей ПЭ и дейтерированного полиэтилена (ДПЭ), характеризуется более высоким соотношением $[H]/[D]$, чем смесь полимеров. Этот эффект обусловлен межмолекулярным переносом энергии возбуждения от дейтерированных молекул ПЭ к обычным. В случае сополимера C_2H_4 и C_2D_4 состава 1 : 1, судя по изотопному составу образующегося водорода, перенос энергии от звеньев C_2D_4 к звеньям C_2H_4 по полимерной цепи происходит с большей эффективностью по сравнению с межмолекулярным переносом в смеси ПЭ и ДПЭ.

В работе [57] вычислена величина радиуса переноса энергии с метиленовых звеньев на *транс*-виниленовые двойные связи, равная 0,3—0,7 нм. В ходе фотоллиза квантовые выходы главных продуктов уменьшаются: двойные связи достигают предельной концентрации ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/г), в то время как водород продолжает выделяться с низким ($\sim 0,02$), медленно уменьшающимся квантовым выходом. Наблюдаемый резкий спад квантового выхода водорода в начале фотоллиза обусловлен переносом энергии возбуждения на двойные связи.

При фотоллизе ПЭ протекает также процесс сшивания [56, 57] в результате рекомбинации радикалов, образовавшихся в процессе отщепления атома Н, и:

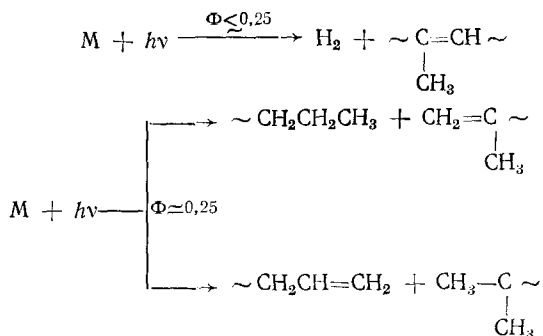


По мере накопления двойных связей протекает также процесс гидрирования их атомарным водородом:

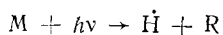


Кроме того, двойные связи расходятся в реакции внутримолекулярного сшивания, что и приводит к достижению их предельной концентрации [17, 56, 59].

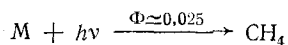
Полипропилен (ПП). В работах [17, 60] установлено, что при фотоллизе ПП под действием света 147 нм в главных первичных процессах образуются индивидуальные двойные связи и водород. Образование двойных связей происходит при отщеплении молекулы водорода и при деструкции главной полимерной цепи на молекулярные продукты:



Протекают также процессы отщепления атома водорода



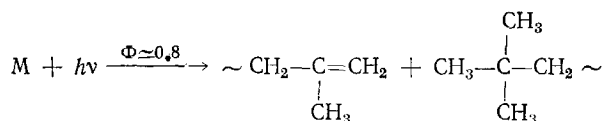
и образования метана:



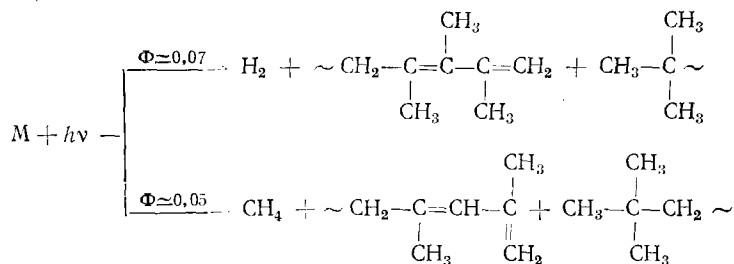
С еще меньшими выходами образуются 2-метилпропан, пропен.

В ходе фотолиза ПП происходит его сшивание, видимо, в процессе рекомбинации радикалов, образовавшихся в реакциях, подобных протекающим при фотолизе ПЭ. Однако, в отличие от ПЭ, в ПП одновременно с процессом сшивания с высокой эффективностью протекает и процесс деструкции, на что указывает уменьшение толщины пленок ПП в ходе фотолиза.

Полиизобутилен (ПИБ). При фотолизе ПИБ светом 147 нм на первичной стадии образуются главным образом индивидуальные двойные связи и сопряженные диеновые двойные связи [17, 24]. Образование индивидуальных двойных связей происходит при деструкции главной полимерной цепи:



Образование сопряженных диеновых двойных связей происходит в первичном процессе с отщеплением H_2 или CH_4 и деструкцией главной полимерной цепи.



Во вторичных стадиях фотолиза происходит образование газообразных углеводородных продуктов (2,4,4-триметиленпентан, 2,4,4-триметилпентен-1, изобутилен) с возрастающим квантовым выходом, что приводит к превращению поверхностного слоя полимера в вязкую жидкость и к уменьшению толщины образца.

4. Возбужденные состояния насыщенных углеводородов и продукты их распада

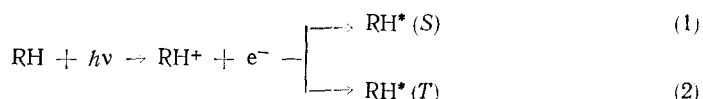
Согласно оптическим правилам отбора [61], при фотолизе углеводородов возбуждаются практически только синглетные возбужденные состояния (вероятность возбуждения светом триплетных состояний органических молекул, не содержащих тяжелых атомов, равна $\sim 10^{-5}$ [61]). Но на основании теоретических расчетов утверждается [62, 63], что скорость интеркомбинационной конверсии для алканов, особенно в конденсированной фазе, велика ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$). Из работ по флуоресценции алканов [34—37], рассмотренных выше, следует, что излучательная дезактивация возбужденного синглетного состояния сопровождается процессами безызлучательной дезактивации (в том числе химическими процессами), общая константа скорости которых уменьшается почти линейно с увеличением длины цепи. Это позволяет утверждать, что интеркомбинационная конверсия не может иметь большого значения в длинноцепочечных алканах.

В работе [48] проводился фотолиз жидкого изооктана светом 147 нм в присутствии 1,3-циклогексадиена (известно [64], что 1,3-циклогекса-

диен — акцептор триплетных состояний донора, претерпевает в триплетном состоянии фотохимическую димеризацию). При этом обнаружен и идентифицирован димер 1,3-циклогексадиена, однако его квантовый выход не превышает 0,005. Это указывает, что вероятность интеркомбинационной конверсии в углеводородах (линейных и разветвленных) невелика.

Эффекты снижения квантовых выходов продуктов фотолиза изооктана в результате акцептирования радикалов и переноса энергии возбуждения на молекулы добавок (CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ и C_6F_{16} , O_2 , цикло- C_6H_8) позволяют предполагать [21, 48] наличие двух возбужденных состояний изооктана, приводящих к одним и тем же продуктам по механизмам молекулярного и радикального распада молекул изооктана. О наличии по крайней мере двух электронно-возбужденных состояний *n*-гексана, из которых происходит образование водорода, свидетельствует также уменьшение квантового выхода водорода до постоянной величины 0,65 при добавлении SF_6 по сравнению с наблюдаемым при фотолизе чистого *n*-гексана [47]. Установлено, что при фотолизе углеводородов водород отщепляется в виде молекулы или атома.

В теоретических работах [62, 63] сделан вывод, что синглетные возбужденные состояния алканов способны распадаться с отщеплением молекулярного водорода непосредственно в первичном акте, а триплетные состояния образуют атомарный водород и свободный радикал по механизму преддиссоциации. Для проверки этой гипотезы (отщепление атомарного водорода из триплетного состояния) в работе [55] изучался изотопный состав водорода, образующегося при фотолизе сополимера C_2H_4 и C_2D_4 состава 1 : 1 при 77 К светом 147 и 123,6 нм. Установлено, что при фотолизе при 77 К непосредственно в процессе освещения выделяется ~30 и 37% образующегося водорода (соответственно для света 147 и 123,6 нм). Остальной водород выделяется лишь в ходе нагревания образца до комнатной температуры. Обнаружено (см. табл. 9), что доля HD в водороде, выделяющемся при размораживании облученного при 77 К сополимера, больше чем в водороде, выделяющемся непосредственно в процессе фотолиза. Поскольку фотонизация ПЭ, как и любого другого твердого органического соединения с низкой диэлектрической постоянной, происходит преимущественно с образованием зарядовых пар



то данные процессы происходят по механизму рекомбинации зарядовых пар. В этом случае соотношение выходов процессов (1) и (2) зависит от среднего времени жизни τ ионных пар относительно процесса рекомбинации [65]. При малых τ (меньше времени спиновой релаксации электрона, составляющего $\sim 10^{-6}$ с) рекомбинация зарядовой пары

ТАБЛИЦА 9

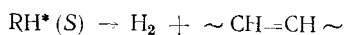
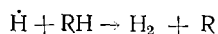
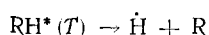
Изотопный состав водорода (H_2 : HD : D_2), выделяющегося в ходе фотолиза образцов I—IV при 77 К и после фотолиза при нагревании образцов до комнатной температуры [55]

Образец	Фотолиз			Нагрев		
	H_2 : HD : D_2	HD/ H_2	HD/ D_2	H_2 : HD : D_2	HD/ H_2	HD/ D_2
I	72 : 16 : 12	0,22	1,3	69 : 19 : 12	0,28	1,6
II	82 : 9,6 : 8,4	0,12	1,1	64 : 22 : 14	0,34	1,6
III	73 : 7 : 20	0,096	0,35	74 : 9 : 14	0,12	0,53
IV	0 : 19 : 81	—	0,23	0 : 18 : 82	—	0,22

Обозначения: I — сополимер C_2H_4 — C_2D_4 (1:1) (облучение светом 147 нм), II — сополимер C_2H_4 — C_2D_4 (1:1) (123,6 нм), III — смесь полиэтилен—деутерополиэтилен (1:1) (147 нм), IV — деутерополиэтилен (147 нм).

происходит только по механизму (1), а при больших τ ($>10^{-6}$ с) достигается статистическое соотношение выходов процессов (1) и (2), равное 1 : 3 [55, 65].

Таким образом, при 77 К в ПЭ, содержащем захваченные заряды с $\tau \gg 10^{-6}$ с, при нагревании будет происходить (с вероятностью 0,75) процесс (2) и последующие процессы:



Водород, выделяющийся в ходе фотолиза, образуется по неонному механизму или же путем быстрой ($\tau < 10^{-8}$ с) рекомбинации «ближних» зарядовых пар в процессе (1), не дающем HD. Поэтому доля HD в этом водороде понижена. В пользу такого объяснения свидетельствует и тот факт, что повышение содержания HD в задержанном водороде особенно велико при фотолизе светом с $\lambda = 123,6$ нм (10 эВ) по сравнению с фотолизом при 147 нм (8,4 эВ).

Однако авторы более позднего обзора [66] считают, что триплетные состояния алканов могут распадаться и с отщеплением молекулы водорода. Действительно, в работе [67] показано, что при образовании высоковозбужденных триплетных состояний 1,2-дифенилэтана наряду с атомарным отщеплением водорода происходит и молекулярное с квантовым выходом 10^{-2} . К сожалению, в указанной работе не определен выход процесса атомарного отщепления водорода, что не позволяет судить об относительной вероятности этих двух процессов образования водорода из триплетного состояния. Однако из сравнения выхода двойных связей и радикалов, а также изотопного состава водорода (см. табл. 3) при фотолизе линейных углеводородов и при их радиолизе следует, что в то время как при радиолизе выходы процессов атомарного и молекулярного отщеплений водорода примерно одинаковы [17, 57, 68], при фотолизе преобладает молекулярное отщепление [17, 43, 56, 57].

Это различие обусловлено тем, что при фотолизе вследствие правил запрета возбуждается практически только синглетное возбужденное состояние, а при радиолизе, где основным действующим фактором являются вторичные электроны с энергией ниже 100 эВ, такие правила запрета отсутствуют (особенно при резонансных энергиях электронов), и триплетные состояния должны образовываться с высокой вероятностью уже в первичном процессе, а также в процессе рекомбинации ионов. Исходя из такого сравнения, можно утверждать, что преобладающим процессом при распаде триплетного электронно-возбужденного состояния является отщепление атома водорода с образованием свободного радикала.

Согласно [22], свет 147 нм возбуждает в углеводородах только электроны связи C—C. На этом основании автор работы [20] полагает, что процесс молекулярного отщепления водорода следует связать с возбуждением электронов указанных связей. Однако в работе [32] считается, что за молекулярное отщепление водорода ответственно состояние 1E_u , которое образовано возбуждением связывающего электрона связи C—H.

Снижение выхода водорода с ростом разветвленности углеводородов (см. табл. 4 и 8) объясняется [17, 24], с одной стороны, уменьшением числа групп CH_2 и $CH=CH$ (от этих групп наблюдается отщепление молекулы водорода [45]), а, с другой стороны, более эффективным расходованием поглощаемой энергии на процессы, идущие с разрывом связи C—C.

Наблюдаемый рост выхода процессов с разрывом C—C-связи по мере роста разветвленности соединений обусловлен ослаблением C—C-связи вблизи разветвления (например, в случае полимеров на это указывает уменьшение теплоты полимеризации соответствующих мономеров).

ров, которая равна 92; 69 и 54,5 кДж/моль для ПЭ, ПП и ПИБ соответственно [69]. Следует отметить, что высокий выход разрывов С—С-связей полимеров считается [70] обусловленным (согласно теоретическим расчетам адиабатических потенциальных кривых) низкой энергией активации этого процесса в возбужденном состоянии, и корреляция между выходами процессов разрывов С—С-связей полимеров и их теплотами полимеризации оправдана, если адиабатическая потенциальная кривая основного состояния для данной связи характеризует потенциальную кривую возбужденного состояния.

Согласно расчетам [70], такое соответствие имеется в случае ПЭ и ПИБ. Однако в случае политетрафторэтилена (при радиоллизе происходит его деструкция) низкой энергии активации в возбужденном состоянии соответствует высокая теплота полимеризации (165 кДж/моль) [70]. Такое ослабление связи С—С обусловлено ее пространственным напряжением в основном и возбужденном состояниях вследствие наличия боковых групп; оно приводит к уменьшению диссоциативного времени жизни процесса разрыва С—С-связи (об этом свидетельствует уменьшение квантового выхода флуоресценции алканов с ростом разветвленности, см. табл. 1 и [34, 37]) и, следовательно, к увеличению выхода процессов, идущих с разрывом этой связи.

Следует отметить, что разрыв связи С—С наблюдается преимущественно вблизи разветвления, причем в углеводородах, содержащих боковые метильные группы, происходит в основном разрыв С—С-связей главной цепи (в случае полимеров ПП и ПИБ выход разрывов связей главной полимерной цепи в ~ 10 выше выхода отрыва боковых метильных групп [17, 24, 57, 60]). Для ПЭ, ПИ, ПИБ помимо рассмотренных выше закономерностей происходит рост суммарного квантового выхода фоторазложения полимеров (см. табл. 10). В работах [17, 24] отмечается, что в указанном ряду по мере роста разветвленности уменьшается эффективность дезактивации электронно-возбужденных состояний с одновременным повышением вклада процессов, идущих с разрывом С—С-связи главной полимерной цепи. Этот эффект объясняется на основании данных работ [34—37] по флуоресценции насыщенных углеводородов — с увеличением числа атомов углерода в линейных алканах возрастает время жизни возбужденных состояний (см. табл. 1) с соответствующим увеличением квантового выхода флуоресценции. Поэтому на основании данных табл. 1 для ПЭ можно ожидать еще больших времен жизни синглетно-возбужденных состояний, что должно способствовать их эффективной дезактивации, особенно в твердой фазе. Такое возрастание времени жизни возбужденных состояний объясняется [34—37] уменьшением изменений межъядерных расстояний в возбужденном состоянии (вследствие делокализации электронного возбуждения по большей длине цепи), что уменьшает вероятность безызлучательных переходов (например, химических процессов).

Данное объяснение подтверждается тем, что первый абсорбционный переход нормальных алканов имеет «красный» сдвиг с ростом числа углеродных атомов, в то время как энергия флуоресцентного перехода остается неизменной [34—37]. Это одна из возможных причин [43] низкого квантового выхода фоторазложения ПЭ по сравнению с наблю-

ТАБЛИЦА 10

Квантовые выходы первичных процессов фотолиза ПЭ, ПП, ПИБ при облучении светом 147 нм [17, 24]

Процесс	ПЭ	ПП	ПИБ
Отщепление молекулы водорода	$\sim 0,3$	$\leq 0,25$	$\leq 0,07$
Деструкция с образованием концевых двойных связей	0,03	$\sim 0,25$	0,8

даемым при фотолизе низших линейных алканов, где квантовый выход фоторазложения близок к единице [1, 32, 38].

Установлено (см. табл. 1 и [35—37]), что для разветвленных алканов квантовый выход люминесценции значительно ниже, чем для нормальных алканов (в ~ 10 раз). Предполагается, что излучающее состояние характеризуется высокой локализацией электронного возбуждения вблизи разветвления. Локализация электронного возбуждения сопровождается большим изменением межъядерных расстояний, а это вызывает увеличение скоростей некоторых безызлучательных процессов, т. е. процессов деструкции полимерной цепи. Другое возможное объяснение — это снижение эффектов матрицы, затрудняющих фотораспад полимерных молекул, при переходе к аморфному полимеру ПИБ [24].

Интересно сравнить некоторые предсказания теории молекулярного экситона для σ -связей алканов, рассмотренной в работах [23, 28—31], с результатами экспериментов по фотолизу ПЭ светом 147 нм. Прежде всего, следует отметить, что квант света с $\lambda = 147$ нм имеет энергию 8,4 эВ, и этой энергии, видимо, достаточно для образования экситона (по данным [23, 28—31], для образования экситона требуется энергия $\sim 7,5$ — $9,5$ эВ). Согласно работам [23, 28—31], энергия возбуждения линейных алканов делится на две части, одна из которых локализуется на C—H-связях группы $\sim \text{CH}_2\sim$, а вторая — мигрирует от одной C—C-связи к другой. Лишь локализованное возбуждение связей углерод—водород может привести к образованию атома H или молекулы H_2 путем отщепления их от группы $\sim \text{CH}_2\sim$.

Однако результаты фотолиза ПЭ противоречат такому положению теории синглетных экситонов σ -связей. Эти результаты таковы: отщепление молекулы H_2 происходит не только от одного атома углерода, но и от двух соседних [45], наблюдается перенос энергии возбуждения от дейтерированных звеньев к обычным при фотолизе сополимера ($\text{C}_2\text{D}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$) [45]; образующиеся при фотолизе двойные связи препятствуют процессу образования водорода [17, 57], с ростом температуры квантовый выход водорода возрастает и становится близким к единице (см. табл. 8 и [43, 44]).

IV. ФОТОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ

1. Оптическая спектроскопия

Поглощение этилена обнаруживается при $\lambda \sim 200$ нм [71, 72] (см. рис. 4). При $\lambda \sim 175$ нм наблюдается серия резких интенсивных пиков, которые наложены на континуум поглощения с максимумом ~ 164 нм. Новая серия резких полос обнаруживается при ~ 142 нм и накладывается на другой континуум, с максимальным поглощением при ~ 130 нм. Считается [71] установленным, что длинноволновое поглощение и первый континуум обусловлены синглетным возбуждением электрона π -связывающей молекулярной орбитали $1b_{2u}$ с переходом на π -разрыхляющую орбиталь $1b_{3g}$. Резкие полосы поглощения при 175 нм обусловлены ридберговскими переходами; наинизший ридберговский переход $N \rightarrow 3s$ наблюдается при 174,4 нм. Обнаружены также ридберговские переходы ($\pi \rightarrow 3p$, $\pi \rightarrow 3d$ [71]) в области 154—118 нм. Считается, что второй континуум поглощения этилена при 125 нм обусловлен $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходом. Ионизация этилена начинается при 128 нм [71]. Предполагается [71, 73], что в низшем ридберговом состоянии молекула этилена «скручена» на угол 30° относительно плоской геометрии в основном состоянии. Геометрия молекулы этилена в синглетном π^* -состоянии не установлена, а в триплетном «скручена» на угол 90° .

Как и для этилена, первая интенсивная полоса спектра поглощения алкилолефинов обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, причем тонкая структура, наложенная на эту полосу, хуже разрешена, чем для этилена. Отмечается [71], что с увеличением числа алкильных групп у двойной

связи происходит сдвиг полосы поглощения в сторону больших длин волн (см. рис. 5). Сводка литературных данных о силах осцилляторов различных веществ в полосе поглощения двойных углерод-углеродных связей ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход) содержится в монографии [71]. Из этих данных можно видеть, что для соединений различных типов сила осциллятора находится в интервале от 0,26 до 0,59.

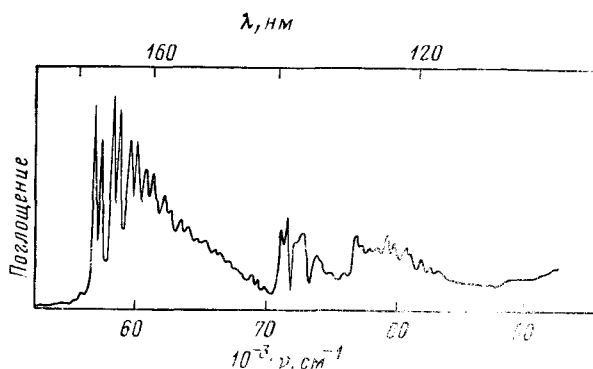


Рис. 4. Спектр поглощения газообразного этилена в вакуумной УФ-области [72]

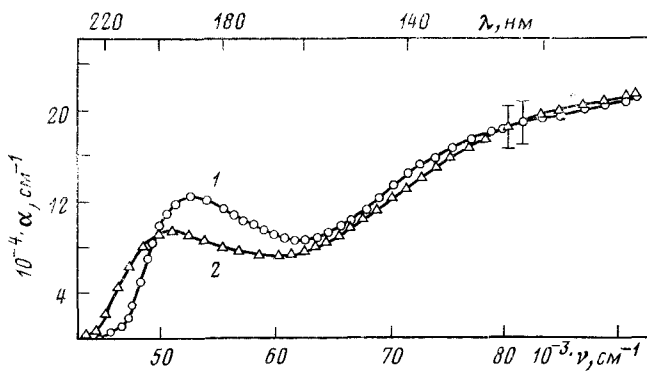


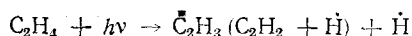
Рис. 5. Спектры поглощения полибутадиена (1) и полиизопрена (2) [59]; α — десятичный коэффициент поглощения

В работах [37, 73] исследовалась флуоресценция моноолефинов при облучении светом в полосе поглощения двойных связей. При возбуждении светом 184,9 нм наблюдается слабое излучение от газов при давлении 1 атм. (пропилен имеет максимум полосы флуоресценции при $\lambda_f \approx 223$ нм, *цис*-, *транс*-2-бутен — $\lambda_f \approx 223$ —227 нм). Квантовые выходы флуоресценции для этих веществ составляют $\sim (1-2) \cdot 10^{-6}$. Подобная люминесценция наблюдается и для чистых жидкостей: 1-гексен ($\lambda_f \approx 236$ нм), *цис*-2-гексен ($\lambda_f \approx 238$ нм) и *транс*-2-гексен ($\lambda_f \approx 235$ нм). Для этих веществ квантовые выходы люминесценции равны $(5-7) \cdot 10^{-6}$. С ростом разветвленности происходит «красный» сдвиг флуоресценции, при этом увеличивается ее квантовый выход [37, 73]. Так, для жидкого тетраметилэтилена флуоресценция наблюдается при $\lambda_f \approx 258$ нм с квантовым выходом $1,5 \cdot 10^{-4}$.

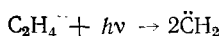
2. Фотолиз моноолефинов

Наиболее подробно исследован фотолиз этилена. В случае фотонов с энергией от 6,1 до 11,8 эВ отщепление H_2 является главным процессом [38, 74, 75] ($\Phi(H_2) \approx 0,45 \pm 0,05$ в интервале энергий фотона 8,4—6,4 эВ [38, 74]). Из экспериментов по фотолизу CH_2CD_2 светом 147 и 123,6 нм следует [38], что отщепление H_2 и D_2 от одного атома угле-

рода более вероятно, чем отщепление HD от двух атомов углерода. Более того, установлено, что относительная вероятность образования H_2 , D_2 и HD в пределах ошибки эксперимента не зависит от длины волны и от фазового состояния этилена [76]. Однако указывается, что вероятность конкурирующего процесса:

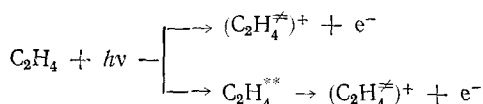


возрастает с увеличением энергии фотона от 8,4 до 11,6—11,8 эВ. Кроме того, наблюдается также процесс:

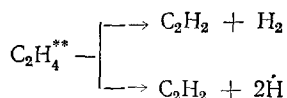


Предполагается, что должно существовать по крайней мере три различных электронных состояния этилена, чтобы объяснить процессы фото-разложения в интервале энергий фотонов от 6,4 до 8,4 эВ.

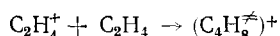
При фотолизе этилена светом 104,8—106,7 нм [38, 77] происходят ионизация и образование сверхвозбужденных состояний:



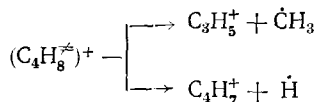
Сверхвозбужденная молекула этилена ($C_2H_4^{**}$) может также распа-даться в следующих процессах:



Считается [77], что $C_2H_4^+$ при столкновении с молекулой этилена дает колебательно-возбужденный ион:



В отсутствие дезактивирующих столкновений происходит распад иона ($C_4H_8^{\bar{*}})^+$:



В работе [76] проводился фотолиз этилена в конденсированной фа-зе при 20 К фотонами с энергией от 8,4 до 21,2 эВ. Установлено, что при более высокой энергии фотонов относительные выходы продуктов сравнимы с выходами при радиолизе твердого этилена. Относительные выходы ацетилен и циклобутана (это не главные продукты при фото-лизе фотонами с энергией 8,4 эВ) увеличиваются на порядок величины при более высоких энергиях фотонов, когда ионы играют существенную роль.

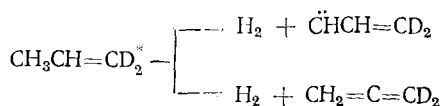
Продукты фотолиза пропилена светом 147 и 123,6 нм приведены в табл. 11 [78, 79]. Водород, образующийся при фотолизе, отщепляется

ТАБЛИЦА 11

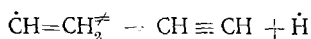
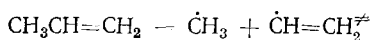
Состав продуктов фотолиза пропилена в газовой фазе [78]

Продукты	147 нм	123,6 нм	Продукты	147 нм	123,6 нм
Водород	7,6	14,7	Аллен	7,4	6,8
Метан	3,4	3,8	Изобутан	11,4	8,6
Ацетилен	38,0	34,9	изо-Бутен + бутен-1	3,5	4,8
Этилен	12,2	18,2	транс-Бутен-2	7,2	4,8
Этан	7,4	4,1	цис-Бутен-2	1,9	0,0

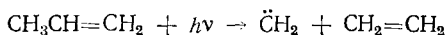
главным образом в молекулярных процессах:



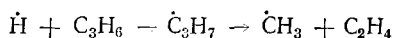
Образование ацетилена происходит в результате быстрого последовательного разрыва двух связей:



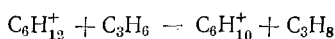
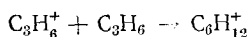
При фотолизе смеси C_3H_6 и C_3D_6 выход C_2H_4 больше, чем C_2D_4 . Отсюда следует, что этилен отчасти образуется молекулярным путем:



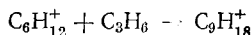
Возможен и другой процесс:



При фотолизе пропилена светом 123,6 нм происходит ионизация с квантовым выходом 0,197. Наблюдаются прямая ионизация и автоионизация из сверхвозбужденного состояния. Образующиеся ионы C_3H_6^+ участвуют в ионно-молекулярных реакциях:

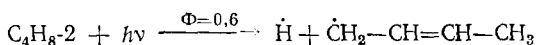
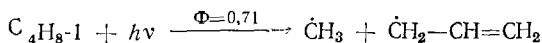


Со значительно меньшей вероятностью возможен процесс:

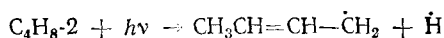
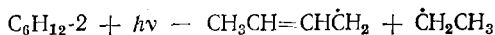


При фотолизе бутена-1 светом 184,9; 147; 123,6 и 104,8—106,7 нм основные продукты образуются при фрагментации возбужденной молекулы [80]. Образуются аллен, 1,3- и 1,2-бутадиены, этилен и ацетилен (табл. 12). При взаимодействии атома водорода с двойной связью образуется бутильный радикал. При фотолизе триметилэтилена светом 147 и 123,6 нм образуются следующие основные продукты: изопрен, 1,3-бутадиен, пропин, аллен, этилен [81] (табл. 13).

Из табл. 12, 13 и данных ряда работ [80—97] следует, что при фотолизе линейных олефинов светом в полосе поглощения двойных связей главным является процесс разрыва β -связи С—С, если такая связь имеется, и С—Н-связи, если С—С-связь в β -положении отсутствует:



Аналогичные процессы протекают и при фотолизе гексена-2 и бутена-2 светом 202,6 и 206,2 нм:



В случае разветвленных олефинов боковые метильные группы способствуют разрыву С—С-связей в α -положении:

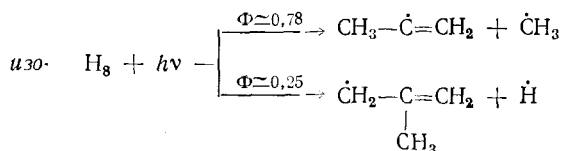


ТАБЛИЦА 12

Квантовые выходы первичных процессов распада возбужденного состояния бутена-1 C_4H_8-1 при фотолизе светом в собственной полосе поглощения [80]

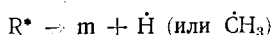
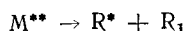
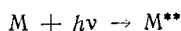
Продукты	184,9 нм	147 нм	123,6 нм	101,8— 106,7 нм
$C_3H_4 + \dot{C}H_3 + \dot{H}(CH_3)$	0,04	0,38	0,23	0,16
$C_4H_6 + 2\dot{H}(H_2)$	—	0,32	0,36	0,17
$2C_2H_4$	0,09	0,04	0,05	0,2
$\dot{C}_2H_3 + C_2H_4 + \dot{H}$	—	0,04	0,05	
$C_2H_2 + \dot{C}_2H_5 + \dot{H}$	—	0,16	0,12	
$C_2H_2 + C_2H_6$	0,1	0,03	0,02	0,33
$C_2H_2 + 2\dot{C}H_3$	—	0,04	0,05	
$C_3H_6 + \dot{C}H_2$	—	0,03	0,04	0,05
$\dot{C}_4H_7 + \dot{H}$	0,12	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$
$\dot{C}_3H_5 + \dot{C}H_3$	0,71	0,0	0,0	0,0

ТАБЛИЦА 13

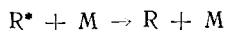
Квантовые выходы процессов распада возбужденного состояния молекулы триметилэтилена C_5H_{10} [81]

Продукты	147 нм	123,6 нм	Продукты	147 нм	123,6 нм
$\dot{C}_5H_8 + 2\dot{H}(H_2)$	0,33	0,28	$[C_5H_{10}^+]* + e^-$	0,00	0,22
$C_3H_4 + 2\dot{C}H_3$	0,27	0,2	$\dot{C}_5H_9 + \dot{H}$	0,15	0,12
$C_4H_6 + \dot{C}H_3 + \dot{H}(CH_3)$	0,15	0,1	Другие продукты	0,09	0,08

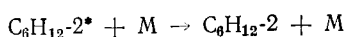
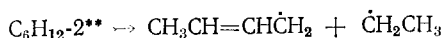
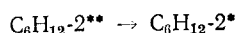
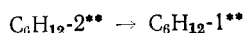
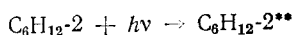
При фотолизе светом с $\lambda \leq 145-150$ нм начинают преобладать процессы распада с образованием трех частиц: молекулы углеводорода и двух радикалов (\dot{H} и углеводородный радикал или $2\dot{H}$). При фотолизе олефинов светом в полосе поглощения двойных связей в ряде работ [81, 84, 85, 89, 90, 93, 96] отмечается уменьшение выхода некоторых продуктов с ростом давления. Влияние давления обусловлено следующей последовательностью процессов



где m — молекула, содержащая ацетиленовую или кумулятивную связь [84, 93, 94]. Влияние давления обусловлено стабилизацией возбужденного радикала R^* в процессе:



Сходный механизм влияния давления рассматривается и при фотолизе гексена-2 и бутена-2 под действием света 202,6 и 206,2 нм [92]:



Отсутствие влияния давления на выход различных продуктов при фотолизе коротковолновым светом объясняется [88] более быстрым распадом возбужденных радикалов и молекул вследствие большей избыточной их энергии. При фотолизе олефинов светом 123,6 и 104,8—106,7 нм происходит ионизация двойных связей с квантовым выходом

~0,2—0,3 [81, 87, 88, 97]. Образовавшиеся ионы участвуют в ионно-молекулярных реакциях, приводящих к образованию насыщенных углеводородов, а также углеводородов, содержащих большее число атомов углерода, чем исходный олефин.

3. Фотолиз диеновых полимеров

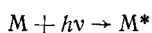
Полибутадиен (ПБ), полиизопрен (ПИ). Фотолиз полимеров, содержащих индивидуальные двойные связи (ПБ, ПИ), при облучении светом 147 и 123,6 нм исследован в работах [17, 56, 59, 98]. Установлено, что главными являются процессы расходования двойных связей и *цис-транс*-изомеризация их. Кроме того, происходит образование водорода и межмолекулярных сшивок (см. табл. 14), а также не идентифициро-

ТАБЛИЦА 14

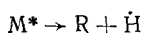
Квантовые выходы основных процессов фотолиза полибутадиена и полиизопрена при облучении светом 147 и 123,6 нм

Процесс	Полибутадиен		Полиизопрен	
	147 нм	123,6 нм	147 нм	123,6 нм
Расходование индивидуальных двойных связей	0,28 [59]	1,3 [59]; 1,53 [98]	0,21 [59]	1,3 [59]
<i>цис-транс</i> -Изомеризация	—	0,25 [98]	—	—
Образование H ₂	0,019 [59]	0,023 [59]	0,015 [59]	0,022 [59]
Образование межмолекулярных сшивок	0,012—0,024 [56]	0,027—0,056 [56]	0,008—0,03 [56]	0,018—0,063 [56]

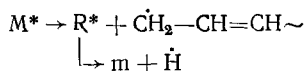
ванных углеводородных продуктов. Образование этих углеводородов приводит к уменьшению толщины пленок ПБ и ПИ на 30—50 нм при фотолизе светом 147 и 123,6 нм при дозе $(1 \div 2) \cdot 10^{18}$ квант/см². Считается, что как и при фотолизе олефинов в газовой фазе, в этом случае главным образом возникают электронные возбужденные состояния полимерных молекул:



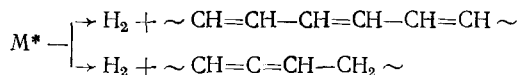
При распаде M^* происходит атомарное отщепление водорода:



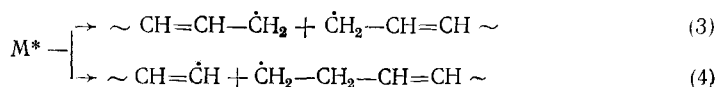
Однако фотолиз ПБ и ПИ существенно отличается от фотолиза олефинов в газовой фазе, тем, что суммарный выход диеновых, кумулированных и ацетиловых связей (~0,06) в ~10 раз ниже, чем в газовой фазе при фотолизе бутенов и пентенов, где выход указанных связей ~0,5 [80, 81, 87, 94]. Это различие считается [17, 59] обусловленным переходом к конденсированной фазе, которая подавляет вторичные процессы распада возбужденных радикалов, приводящие к образованию этих связей:



Регистрируемый водород образуется при молекулярном отщеплении:



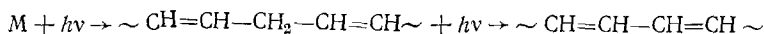
Протекают процессы разрыва C—C-связи главной полимерной цепи:



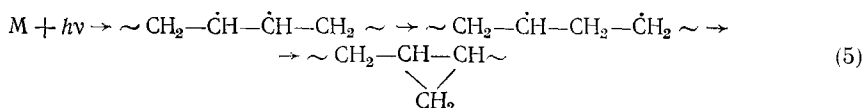
Считается [17, 59], что вероятность процесса (3) выше, чем процесса (4). Это связано с тем, что связь C—C в β-положении является слабей-

шей (≈ 231 кДж/моль). Прочность этой связи значительно ниже, чем обычной связи С—С (≈ 374 кДж/моль), что обусловлено резонансной стабилизацией двух аллильных радикалов, образующихся при разрыве главной полимерной цепи [99].

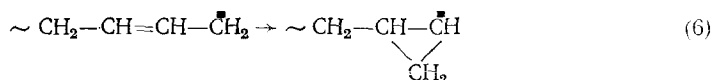
Считается возможным протекание процесса миграции двойной связи с образованием сопряженной диеновой двойной связи [59]:



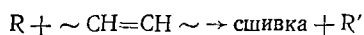
Первичным процессом также может быть образование циклопропановых групп:



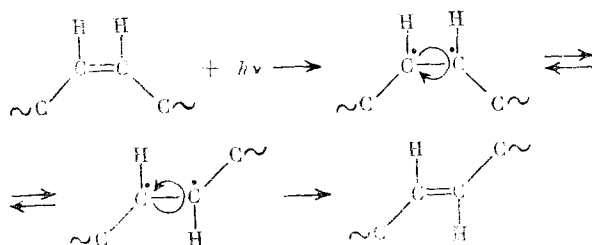
Такой процесс происходит при фотоллизе ПБ и ПИ светом 253,7 нм, как предполагается, через триплетное состояние [98, 100] и при триплетной сенсibilизации бутена-1 в газовой фазе атомами ртути [15]. Образование циклопропановых групп возможно и при изомеризации аллильного радикала:



Образование сшивок происходит главным образом в процессах рекомбинации радикалов, а также, возможно, в процессе взаимодействия радикалов с двойными связями:

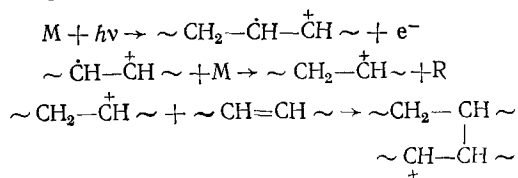


В работе [98] установлено, что при фотолизе ПБ светом 123,6 нм происходит *цис-транс*-изомеризация. Предполагается, что этот процесс протекает следующим образом: при поглощении кванта света π -электроны переходят на разрыхляющую орбиталь, при этом может происходить свободное вращение, приводящее к изменению пространственной конфигурации [99]:



Видимо, подобный процесс должен наблюдаться и при фотолизе светом 147 нм, так как в работе [100] отмечается, что *цис-транс*-изомеризация протекает и при фотолизе ПБ и ПИ светом с $\lambda=253,7$ нм с квантовым выходом $\sim 0,04$.

Обращает на себя внимание различие в выходах расходования двойных связей при фотолизе светом 147 и 123,6 нм (табл. 14). Считается, что оно обусловлено ионизацией двойных связей светом 123,6 нм в отличие от света 147 нм. Рассматривается ионно-молекулярный механизм сшивания ПБ и ПИ при фотолизе светом с $\lambda = 123,6$ нм



с дальнейшим продолжением цепи.

Полагают [56], что свободно-радикальный механизм сшивания определяет образование геля при фотолизе светом 147 нм, а при фотолизе светом 123,6 нм определяющую роль должен играть ионно-молекулярный механизм сшивания. Обращает на себя внимание большое различие выходов сшивания и расходования двойных связей, хотя согласно и свободно-радикальному и ионно-молекулярным механизмам эти величины должны быть близки между собой. Большое значение (>1) суммарного квантового выхода (см. табл. 13) при фотолизе светом 123,6 нм указывает на цепной характер процесса гибели двойных связей.

Выходы сшивания намного ниже этих величин, что заставляет искать дополнительные процессы гибели двойных связей, помимо межмолекулярного сшивания. Предполагается [17, 56, 59], что существуют два типа таких процессов: внутримолекулярное сшивание с образованием циклопропановых групп (процессы (5), (6)) и образование многократных межмолекулярных сшивок в одной и той же паре макромолекул, которому должны способствовать цепные процессы, обусловленные миграцией заряда или радикала. Соотношение скоростей этих процессов и число сшивок в паре макромолекул, вероятно, зависит от типа радиационного воздействия: при переходе от фотолиза светом 147 нм к свету 123,6 нм выход расходования двойных связей возрастает в 5—6 раз, а выходы сшивания увеличиваются всего в два раза.

V. ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА

В нескольких работах изучалось действие вакуумного УФ-света в интервале длин волн ~ 110 —220 нм на полимеры в присутствии кислорода [101—104]. Так, в работе [102] проводилось облучение силиконовой резины, поливинилхлорида (ПВХ), полиметилметакрилата (ПММА) светом водородного разряда. При действии излучения в ваку-

ТАБЛИЦА 15

Некоторые параметры разложения (скорость разложения v , нм/мин; квантовый выход Φ ; расход молекул O_2 на разложение одного звена n) полимеров при облучении светом с $\lambda \approx 100$ —200 нм в атмосфере кислорода [103]

Полимеры	v , нм/мин	Φ	n
ПВХ	16	0,32	1
ПММА	10	0,24	1
ПС	1,6	0,01	10
ПК	1,5	0,005	20
ПТФЭ	2,5	0,1	2

уме за время фотолиза ~ 100 ч с помощью ИК-спектроскопии не обнаружено никаких изменений в облученных пленках. Однако в ходе фотолиза пленки изменяли окраску, особенно ПВХ, и перестали растворяться в растворителях. Это свидетельствует об образовании межмолекулярных сшивок. При добавлении небольших количеств кислорода в фотохимическую кювету в ИК-спектрах облученных пленок появляется полоса поглощения, обусловленная карбонильными группами.

В работе [101] проводилось облучение светом с $\lambda = 110$ —200 нм в атмосфере азота пленок ПВХ, ПММА, полистирола (ПС) и поликарбоната

(ПК) толщиной 100—150 нм. Установлено, что при облучении оптическая плотность образцов ПВХ и ПММА довольно значительно уменьшается в первые 15 мин, а затем, достигнув $\sim 50\%$ от исходной, далее не меняется. Оптическая плотность ПС и ПК изменялась очень незначительно при облучении в течение 1,5 ч. В облученных участках все четыре полимера становятся нерастворимыми в растворителях исходных, нешитых полимеров.

В работах [101, 103] изучалась кинетика разложения полимерных пленок под действием света 110—200 нм в кислорододедерживающей среде. В табл. 15 приведены результаты измерений скорости разложения полимеров: ПВХ, ПММА, ПС, ПК и политетрафторэтилен (ПТФЭ). При этом для ПВХ, ПММА, ПС и ПК зарегистрированы следующие стабильные продукты разложения: CO_2 , CO и H_2O . Для ПТФЭ получен

более богатый масс-спектр, содержащий ионы: F^+ , CO^+ , CO_2^+ , COF^+ , COF_2^+ , CF_3^+ , $C_2F_4^+$, $C_2F_5^+$, $C_2F_4O_2^+$; наблюдались и другие ионы с массовым числом $m/e > 180$. Отсутствие сигнала от осколков разложения полимерной цепи в масс-спектрах для нефторсодержащих полимеров наряду с малым расходом кислорода, по-видимому, обусловлено активностью продуктов разложения этих полимеров: они осаждаются на стенках реактора в виде твердых осадков. Предполагается, что в реакциях разложения ПТФЭ участвуют стабильные радикалы $\sim CF_2CF(\dot{O}_2)CF_2\sim$ и $\sim CF_2CF_2\dot{O}_2$. Образование таких радикалов при облучении ПТФЭ вакуумным УФ-светом ($\sim 120\text{--}160$ нм) с последующим экспонированием образца на воздухе зарегистрировано методом ЭПР в работе [104]. Авторы [104] считают, что регистрируемые перекисные радикалы образованы из срединных ($\sim CF_2\dot{C}FCF_2\sim$) и концевых ($\sim CF_2-\dot{C}F_2$) радикалов при действии вакуумного УФ-света.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при фотолизе двух классов углеводородных соединений (включая полимеры) под действием вакуумного УФ-излучения главным образом в интервале длин волн 105–200 нм возникают электронно-возбужденные состояния в результате переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, возбуждаются ридберговские состояния и происходит ионизация.

При фотолизе рассмотренных соединений в первичном фотохимическом процессе могут образовываться и молекулярные, и свободно-радикальные продукты. Для олефинов характерно образование первичных продуктов в возбужденном состоянии, что может привести к их дальнейшей диссоциации во вторичных процессах. Для ряда веществ отмечается, что вторичная фрагментация может подавляться с увеличением давления в газовой фазе, переходом к жидкой и особенно к конденсированной фазе (полимеры). В случае ПЭ отмечается уменьшение и выходов первичных процессов, что связано с переходом к конденсированной фазе и длинноцепочечным молекулам.

Из сравнения первичных процессов низкомолекулярных веществ в газовой фазе и полимеров сходного строения в конденсированной фазе видно, что первичные процессы в обоих случаях, как правило, одни и те же. Это дает возможность прогнозировать фотохимические процессы в полимерах на основании результатов фотолиза низкомолекулярных веществ в газовой фазе. Однако эта аналогия не является полной. Так, в случае ПИБ происходит образование сопряженных диеновых двойных связей, что не отмечается для низкомолекулярных разветвленных алканов. Подобная особенность обусловлена, видимо, регулярностью строения макромолекул ПИБ.

Интересно сравнить некоторые особенности фотолиза полимеров вакуумным УФ-светом (т. е. в собственной полосе поглощения) и светом с $\lambda \geq 200$ нм, когда поглощение обусловлено примесями или аномалиями в строении реальной макромолекулы. При фотолизе светом с $\lambda \leq 200$ нм квантовые выходы продуктов для исследованных полимеров находятся в интервале $\sim 0,1\text{--}1$, а при фотолизе этих же полимеров светом с $\lambda \geq 200$ нм квантовые выходы в > 10 раз меньше [99]. Если при фотолизе ПЭ, ПП, ПИБ вакуумным УФ-излучением протекают молекулярные процессы, то при фотолизе светом с $\lambda \geq 200$ нм — свободно-радикальные. Коэффициенты поглощения полимеров в вакуумной УФ-области велики ($\sim 10^3\text{--}10^6$ см $^{-1}$), поэтому фотохимические превращения под действием этого света протекают в тонком поверхностном слое ($\sim 0,1\text{--}100$ мкм), и поглощенная энергия в этом слое велика, что приводит к большим степеням превращения. Вследствие этого для ряда полимеров (ПП, ПИБ, ПБ, ПИ) отмечается нетривиальное явление: фототравление поверхностного слоя, особенно в присутствии кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. McNesby J. R., Okabe H. Adv. Photochem., 1964, v. 4, p. 157.
2. Василец В. Н., Тихомиров Л. А., Пономарев А. И. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 171.
3. Сб.: Физика вакуумного ультрафиолетового излучения. Ред. Фуголь И. Я. Киев: Наукова Думка, 1974.
4. Зайдель А. Н., Шрейдер Е. Я. Вакуумная спектроскопия и ее применение. М.: Наука, 1976, с. 76, 186.
5. Пичужкин В. И., Антонова Е. А. Вестн. МГУ, сер. хим., 1975, т. 16, с. 302.
6. Глэнджетас А. Приборы для научных исследований, 1980, т. 51, с. 132.
7. Яковлев С. А., Волкова Г. А. Ж. прикл. спектр., 1965, т. 2, с. 363.
8. Яковлев С. А. Оптико-механическая пром-сть, 1978, № 4, с. 52.
9. Роув Э., Уивер Дж. Успехи физ. наук, 1978, т. 126, с. 269.
10. Slanger T. G., Black G. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1844.
11. Powell G. R., Sethi D. S. Intern. J. Chem. Kinet., 1978, v. 10, p. 1161.
12. Warnek P. Disc. Faraday Soc., 1964, № 37, p. 57.
13. Okabe H., McNesby J. R. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 601.
14. Zelikoff M., Aschenbrand L. M. Ibid., 1954, v. 22, p. 1685.
15. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия, М.: Мир, 1968, с. 81, 623.
16. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е., Словохотова Н. А., Сухов Ф. Ф., Шифрина Р. Р. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 354.
17. Дорофеев Ю. И. Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
18. Городецкий И. Г., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л. Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 132.
19. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 2449.
20. Holroyd H. A. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 91, p. 2208.
21. Антонова Е. А., Пичужкин В. И., Бах Н. А. Вестн. МГУ, сер. хим., 1978, т. 18, с. 45.
22. Raymonda J. W., Simpson W. T. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 430.
23. Partridge R. H. Ibid., 1966, v. 45, p. 1685.
24. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 148.
25. George R. A., Martin D. H., Wilson E. G. J. Phys., C, 1972, v. 5, p. 871.
26. Robin M. B. Higher Excited States of Polyatomic Molecules. New York — London: Acad. Press, 1974, v. 1, p. 129.
27. Sandorfy C. Z. physik. Chem. Neue Folge, 1976, v. 101, p. 307.
28. Partridge R. H. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 3656.
29. Partridge R. H. Ibid., 1970, v. 52, p. 2485.
30. Partridge R. H. Ibid., 1970, v. 52, p. 2491.
31. Partridge R. H. Ibid., 1970, v. 52, p. 2501.
32. Ausloos P. Mol. Photochem., 1972, v. 4, p. 39.
33. Sandorfy C. Trans. Royal Soc. Canad., 1967, v. 5, Ser. 4, p. 265.
34. Hirayama F., Lipsky S. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3616.
35. Hirayama F., Rothman W., Lipsky S. Chem. Phys. Letters, 1970, v. 5, p. 296.
36. Rothman W., Hirayama F., Lipsky S. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, 1300.
37. Lipsky S. In: Chemical Spectroscopy and Photochemistry in Vacuum-Ultraviolet. Ed. Sandorfy C., Ausloos P. J., Robin M. B. Boston: Reidel, 1974, p. 495.
38. Ausloos P., Lias S. G. Ibid., p. 465.
39. Ausloos P., Gordon R., Lias Jr., Lias G. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1854.
40. Dorfman L. M. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 826.
41. Ausloos P., Lias S. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3163.
42. Scala A. A., Ausloos P. Ibid., 1967, v. 47, p. 5129.
43. Городецкий И. Г., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л. Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 137.
44. Скурат В. Е. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 161.
45. Скурат В. Е., Городецкий И. Г., Григорян Э. А. Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 381.
46. Okabe H., Becker D. A. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2549.
47. Pitchoozkin V. I., Yamazaki H., Shida S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 67.
48. Антонова Е. А., Пичужкин В. И. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 242.
49. Пичужкин В. И., Антонова Е. А. Там же, 1975, т. 9, с. 546.
50. Pirog J. A., McNesby J. R. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2490.
51. Holroyd R. A., Jang J., Servidio F. M. Ibid., 1968, v. 48, p. 1331.
52. Holroyd R. A., Jang J., Servidio F. M. Ibid., 1967, v. 46, p. 4540.
53. Дорофеев Ю. И., Городецкий И. Г., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л. Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 456.
54. Городецкий И. Г., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 652.
55. Городецкий И. Г., Григорян Э. А., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л. Там же, 1977, т. 232, с. 1104.
56. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е. Там же, 1979, т. 249, с. 1142.
57. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 255.
58. Рошупкин В. Н., Гафуров У. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 869.
59. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 431.

60. Дорощев Ю. И., Скурят В. Е. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 1479.
61. Барлатрон Д., Койл Д. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 41.
62. Плотноков В. Г. Оптика и спектроскопия, 1969, т. 26, с. 928.
63. Плотноков В. Г. Там же, 1969, т. 27, с. 593.
64. Турро В. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967, с. 252.
65. Brocklehurst B. Nature, 1969, v. 221, p. 921.
66. Плотноков В. Г., Овчинников А. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 444.
67. Назаров В. Б., Смирнов В. А., Алфимов М. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 908.
68. Гейман Т. В кн.: Аспекты радиолиза. Ред. Уанье Ю., Гейман Т. М.: Мир, 1971, с. 219.
69. Дул М. В кн.: Кристаллические полнолефины. Ред. Рафф Р. А., Док К. В. М.: Химия, 1970, т. 2, с. 386.
70. Tsuda M., Oikawa S. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 3759.
71. Robin M. Higher Excited States of Polyatomic Molecules. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1975, p. 2.
72. Geigerd J., Witmaack K. Z. Naturforsch., 1965, B. 20A, S. 628.
73. Hirayama F., Lipsky S. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 576.
74. Potzinger P., Glasgow L. C., von Bunau G. Z. Naturforsch., 1972, B. 27A, S. 628.
75. Hara H., Tanaka I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3012.
76. Gorden R., Ausloos J., Ausloos P. NBS J. Res., 1971, v. 75A, № 3, p. 141.
77. Gorden R., Ausloos J., Ausloos P. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1799.
78. Becker D. A., Okabe H., McNesby J. R. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 538.
79. Tschuikow-Roux E. Ibid., 1967, v. 71, p. 2355.
80. Collin G. J. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 2853.
81. Collin G. J., Gancher C. M. Ibid., 1974, v. 52, p. 34.
82. Collin G. J., Deslauriers H., Deschenes J. Ibid., 1979, v. 57, p. 870.
83. Collin G. J., Bukka K. J. Photochem., 1976/77, v. 6, p. 381.
84. Borrell P., James F. C. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2452.
85. Collin G. J., Deslauriers H., Auclair S. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 863.
86. Niedzielsky J., Geblewicz P., Gawlowsky J. J. Photochem., 1979, v. 10, p. 287.
87. Gagnon H., Collin G. J., Bertrand C. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 98.
88. Herman J., Herman K., Ausloos P. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 28.
89. Collin G. J., Wieckowski A. J. Photochem., 1978, v. 8, p. 103.
90. Wieckowski A., Collin G. J. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 2592.
91. Borrell P., Cashmore P. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1595.
92. Chesick J. P. J. Chem. Phys., 1966, v. 52, p. 3934.
93. Deslauriers H., Collin G. J. J. Photochem., 1980, v. 12, p. 249.
94. Perrin P. B., Collin G. J. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 724.
95. Collin G. J., Perrin P. B. Ibid., 1972, v. 50, p. 2823.
96. Borrell P., Cashmore P. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2412.
97. Lesclaux R., Scarles S., Sieck L. W., Ausloos P. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3336.
98. Golub M. A., Stephens C. L. J. Polym. Sci. C, 1967, p. 765.
99. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 234.
100. Golub M. A., Stephen C. L. J. Polym. Sci., A-1, 1968, v. 6, p. 763.
101. Хрущ Б. И., Ершов Ю. А., Люличев А. Н., Удовенко В. Ф. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 332.
102. Coroling J. E., Alexander A., Noonan F., Kagarice R., Stokes S. In: The Effect of Ultraviolet Radiation on Organic, Film-forming Polymers. Ed. Clauss F. J., 1960, p. 364.
103. Хрущ Б. И., Ершов Ю. А., Пиисуха А. М. В кн.: Материалы Всесоюз. семинара по физике вакуумного ультрафиолетового излучения и взаимодействию излучения с веществом. Л.: Изд. ЛГУ, 1978, с. 205.
104. Вонсяцкий В. А., Мамуня Е. П., Ротер Е. А., Лебедев Я. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 896.

Институт химической физики
АН СССР, Москва