

kadar je unijeti mnogo svjetla u stvar. Ako se čitavo stanje snimi neposredno nakon sudara stereokamerom sa nekoliko stajališta, ono se može naknadno u svako doba promatrati i izmjeriti u za tu svrhu prikladnom stereoinstrumentu.

Primjena fotogrametrije u arhitekturi. Prvi je fotogrametrijsku metodu primijenio za izmjernu u arhitekturi Nijemac A. Meydenbauer (1958), i to grafički presijecanjem naprijed i trigonometrijskim određivanjem visina (v. sl. 20). Nepristupačne fasade s mnogo markantnih pojedinosti vrlo su prikladan objekt za ovaj način izmjere.

Iako su snimci u arhitekturi terestrički snimci, oni se pri izmjeri na stereoinstrumentima tretiraju kao aerosnimci jer se njima ne kartira prvenstveno tlocrt zgrada, već njihova fasada, koja je u višim pojasi nepristupačna za direktan premjer. Izmjera krovova se iz razloga perspektive često nadopunjuje iz aerosnimaka.

Osim što se na univerzalnim projekcionim stereoinstrumentima mogu iz aerosnimaka kartirati tlocrt i slojnice, dakle projekcija u ravninu XY i presjeci paralelni s tom ravninom, mogu se priključivanjem na terestričke snimke direktno kartirati i presjeci paralelni s ravninom XZ , a pri električnom prenosu modelnih pokreta na koordinatograf mogu se direktno kartirati i presjeci paralelni s ravninom YZ . Kartiranjem na istu crtaču podlogu (planšet) sviju iz snimališta vidljivih objekata i stabala ortogonalno projiciranih na XZ -odn. YZ -ravninu stereoinstrumenta dobiva se *geometral*. Geometrali su vrlo interesantni za urbanistička planiranja i za urbanističke mjere, a da bi se njima obuhvatili karakteristični smjerovi naselja, treba prema tim smjerovima projektirati i izvršiti smjerove leta.

Posebним mjenjačem mogu se pokreti modela u jednom smjeru (npr. smjeru X) prenositi na jedno vreteno koordinatografa (koje tjera crtaljku), dok se na drugo (ortogonalno) vreteno prenosi kombinacija pokreta u ostala dva smjera (Y i Z). Time se od snimaka naselja može direktno kartirati njegova aksonometrija. Izborom prenosa u mjenjaču od modela na koordinatograf može se za koordinatne smjerove X , Y , Z postići i svrsishodna prikrata 1 : 1 : 1.

Iz digitalnog modela koji sadrži registrirane koordinate potrebnih karakterističnih tačaka objekata, mogu se na elektroničkom računalu izvesti perspektive sa proizvoljnih (momentalno čak i nepristupačnih) stajališta u proizvoljnim smjerovima, koje se perspektive potom mogu iskartirati na automatskom crtaču (ploteru). Tu se u model, a i u sam fotogram, mogu unijeti i tek projektirani objekti, za koje moraju biti poznate koordinate tačaka koje taj objekt formiraju (*inverzna fotogrametrija*). Te su mogućnosti veoma važne za zaštitu pogleda na grad sa preferiranih položaja.

Balistička i satelitska fotogrametrija. Zbog velike brzine projektila, odnosno satelita, izvanredna važnost polaže se na sinhronizaciju snimka. Kao orijentacione tačke za vanjsku orijentaciju fotograma služi zvjezdano nebo. Pridružena snimališta se ne dogledaju. Ona se u satelitskoj fotogrametriji povezuju posredstvom snimanih satelita, što upravo predstavlja i njezin cilj.

Primjena aerosnimaka u arheologiji, geologiji, geografiji, hidro-tehnič i bonitaciji tla (komasacijama). U ovim područjima (približno) vertikalni aerosnimci su i bez njihove izmjere veoma korisni, i to za pregled i interpretaciju.

Terenskim rekognosciranjem i istraživanjem mogu se pojedini detalji na licu mjesta detaljno proučavati, ali nedostaje pregled koji bi olakšao upoznavanje odnosa i veze svih ovih detalja. Takav pregled pruža vertikalni aerosnimak sa svojom perspektivom. Stoga aerosnimci i u geologiji i u arheologiji često već od prvog početka navode na ispravno tumačenje zapaženih detalja i uspješno traženje novih. Oni omogućavaju sistematizaciju rada. Za arheologiju važna je okolnost da se stare građevine pokrivene zemljom mogu odati na površini po različitoj boji i tonu boje uslijed različite sadržine vlage; zatim ta različita sadržina vlage, pa različita dubina zemlje nad građevinom i sadržaj vapna utječu na vegetaciju, koja još bolje služi kao putokaz. Prahistorijski humoviti grobovi otkriveni su u Velikoj Britaniji najvećom lakoćom, jer je nad jarkom koji opkoljuje grobove žito prije dozrijevalo i bujnije izraslo, pa su se ti jarci na aerosnimcima predstavili kao svijetli koluti. Ti su snimci snimljeni pred žetvu; na onim dijelovima gdje je žito već bilo požeto nije se moglo ustanoviti ništa. U jednom drugom slučaju moglo se na snimcima livada jasno i očito razabrati nekadašnje podjeljenje parcela, oranice s brazdama. Sasvim male uzvisine nad zatrpanim građevinama, koje na terenu ne upadaju u oči, odat će se na aerosnimku po sjeni. Te se sjene najbolje zapažaju kad se snima ujutro ili u kasno poslijepodne. Kako se vidi, arheologija zahtijeva često posebno snimanje s obzirom na dnevnu rasvjetu, godišnje doba i vlagu.

Kamenje koje je pokrilo slojem zemlje utječe svojim sastavom i svojom propusnošću na životne uslove rasilnstva koje na tom zemljištu uspijeva, pa će rasilnstvo biti vanjski izražaj unutrašnje geološke strukture. Biljni će pokrivač biti nadalje odraz i posljedica hidrografskih, hidroloških, klimatskih i pedoloških utjecaja, pa će aerosnimci poslužiti kao odlična podloga za studij ovih odnosa i utjecaja. Kako god izgledala Zemljina površina, bila ona nezaraštena, gdje se preslikava samo tlo, ili zarasla nepristupačnom prašumom, moći će se

u geologiji s uspjehom primijeniti aerosnimci koji će u istraživanju i terenskim studijama predstavljati odlično sredstvo s obzirom na ekonomičnost, usmjerenje, instruktivnost i tačnost.

Dakako da aerosnimanje još bolje prodire kroz vodenu površinu nego kroz zemljišnu površinu. Tako se na aerosnimcima mogu ustanoviti pličine i podvodni grebeni. Vrlo se dobro zapažaju i strujanja. Na Sjevernom moru, na području koje je na širokom pojasu izloženo plimi i oseci i koje je zbog močvarnosti teško pristupačno, određivale su se slojnice tako da se iz zraka snimalo područje pri raznim vodostajima. Aerosnimak je veoma dobro sredstvo da se odredi područje velike vode i poplave.

Dok su za određivanje prostiranja vodenog lica prikladniji infracrveni fotoslojevi zbog tamne reprodukcije vode, za podvodne detalje potrebni su pankromatski fotoslojevi ili kolorsnimci, koji vodno lice reproduciraju prozirno.

Za poljoprivredu je vrlo važan režim podzemne vode. Mjesta s većim sadržajem vlage ističu se na aerosnimku svojim tamnijim tonom. Prigodom bonitacije zemljišta, koja je naročito potrebna pri komasaciji, fotoplanovi (ili čak povećani aerosnimci) odlični su zorna podloga za suradnju pedologa s poljoprivrednikom. Seljak raspoznaje na aerosnimku mjesta gdje je tlo vlažno i teško, mjesta na kojima je — iz poznatih ili nepoznatih razloga — plodnost zemljišta bolja ili slabija. Granice boniteta redovito nisu oštro izražene, već postoje blagi prelazi, a često su i nepravilnog toka. Stoga tačna geodetska izmjera bonitetnih granica ne samo da bi bila dugotrajna, nego je i nemoguća. Međutim, te su linije na aerosnimku, upravo zbog njegova sitnog mjerila, bolje definirane nego na samom terenu, te pedolog i poljoprivrednici, uspoređujući aerosnimak s terenom i s pedološkim analizama, dobivenim sondažom mogu doći do pouzdanih rezultata na ekonomičan način.

LIT.: O. Gruber, Ferienkurs in Photogrammetrie, Stuttgart 1930. — C. Troll, Luftbildplan und ökologische Bodenforschung, «Hansa-Luftbildmitteilungen», Berlin 1939. — O. Laemann, Die Photogrammetrie in ihrer Anwendung auf nichttopographischen Gebieten, Leipzig 1950. — M. Д. Кошкин, Аэрофотофотография, Москва 1954. — Ф. В. Дробышев, Основы аэрофотограмметрии и фотограмметрии, Москва 1955. — H. Kasper, Photogrammetrie und elektronisches Rechnen im Dienste der Strassenprojektierung, «Strasse und Verkehr», Zürich 1958. — F. Braum, Die Beseitigung der Modellformationen in Senkrechtaufnahmen durch Aenderung der relativen oder der inneren Orientierung, Zürich-Zagreb 1960. — F. Braum, Die numerisch-graphische gegenseitige Orientierung von Steilaufnahmen an der Stereogeräten I. Ordnung für beliebige Gelände- und Lückengestaltung. München 1961. — K. Schwedsky, Grundriss der Photogrammetrie, Stuttgart 1963. — American society of photogrammetry, Manual of photogrammetry, Vol. I, II, Falls Church, 1966. — R. Martin, Notices de photogrammetrie, Paris 1968. — B. Dubuisson, La photogrammetrie des plans topographiques et parcelaires par le génie civil, Paris 1969. — G. Lehmann, Photogrammetrie, Berlin 1969. — F. Braum, Elementarna fotogrametrija, Zagreb 1969. — F. Braum, Objektivno optičko redresiranje, Zagreb 1970. — F. Braum, Teorija stereofotogrametrijskih pogrešaka, Zagreb 1970. — H. Kasper, Hinweise für die Anwendung der Photogrammetrie bei der Entwurfsbearbeitung im Strassenbau, Bonn-Bad Godesberg 1971. — K. Rinser, R. Burkhardt, Jordan (Eggert) Kneissl Handbuch der Vermessungskunde, Band III a/1, III a/2 i III a/3, Stuttgart 1972. — H. Bonneval, Photogrammetrie générale, tome I-IV, Paris 1972. — Buchholtz/Rüger, Photogrammetrie, Berlin 1973. — M. Carbonnell, Contribution de la photogrammetrie à l'étude et à la conservation des centres historiques, Paris 1973. — F. Braum, Fotogrametrijsko snimanje, Zagreb 1973. — Б. В. Непоклонов, А. П. Тищенко, Фотограмметрические методы в космических исследований, Москва 1974.

F. Braum

FOTOKEMIJA, područje kemije i kemijske fizike koje obuhvaća raznovrsne kemijske procese uzrokovane apsorpcijom svjetlosti, koji mijenjaju kemijski sastav sustava koji je inače uz okolne uvjete stabilan. Apсорpcijom svjetlosti uzbuđuju se (ekscitiraju) elektroni vanjskih molekularnih orbitala, prebacuju na više energetske nivoe, te se time povećava kemijska aktivnost molekula (v. *Atom*, TE 1, str. 456, posebno odsječak *Atomi u molekulama*, str. 475).

OSNOVNE FOTOKEMIJSKE ZAKONITOSTI

Osnovne su spoznaje o fotokemijskim reakcijama formulirane kao dva fotokemijska zakona. Prvi zakon formulirali su T. D. Grotthus (1817) i J. W. Draper (1843): fotokemijske reakcije uzrokuje samo ono svjetlo koje je apsorbirano u toj tvari. Drugi zakon formulirali su J. Stark (1908—1912) i A. Einstein (1912—1913): svaka molekula koja sudjeluje u fotokemijskoj reakciji apsorbirajući jedan kvant zračenja. Kasnije su Stark i M. Bodenstein (1913) uvidjeli da ovaj zakon vrijedi samo za primarni proces apsorpcije. U slijedećim procesima koji slijede primarno uzbuđena molekula može predavati energiju, dakle, uzbuditi i više molekula. Uvodi se veličina *kvantni iscrpak* koja je broj kemijski promijenjenih molekula po jednom apsorbiranom fotonu. U primarnom je fotokemijskom procesu kvantni iscrpak manji, najviše jednak jedinici. Sekundarni fotokemijski procesi nastaju reakcijom produkata primarnih fotokemijskih reakcija s okolnim molekulama. Ako su takvi sekundarni procesi egzoenergetski, apsorpcija fotona može izazvati lančanu reakciju i kvantni iscrpak može biti znatno veći od jedinice. Nadalje, za aktivaciju nekog

fotokemijskog procesa mora energija apsorbiranog fotona biti veća od neke za danu molekulu odnosno kemijsku reakciju karakteristične vrijednosti.

Pojava da jednu molekulu uzbudi više fotona statistički je vrlo malo vjerojatna jer je koncentracija uzbuđenih molekula vrlo niska i vrijeme trajanja uzbuđe vrlo kratko. Do pojave uzbuđe molekule s dva fotona dolazi jedino uz posebne uvjete, npr. pri impulsnom uzbuđivanju laserskim snopom.

Molekula uzbuđena primarnom interakcijom s fotonom može se ponašati na različite načine. Sile u molekuli su izmjenjene, pa može doći do niza kemijskih reakcija, disocijacije, izomerizacije i sl. Molekula uzbuđena apsorpcijom fotona može primljenu energiju emitirati i prije nego što uslijedi kemijska reakcija, bilo zračenjem bilo unutrašnjim prijelazima bez zračenja, ili ju može sudarima predati okolnim molekulama. U ovom će se članku promatrati samo primarne fotokemijske reakcije.

Uzbuda molekula zračenjem. Ukupnu energiju molekule čine energija elektronskog gibanja E_e , energija vibracije jezgri E_v , energija rotacije jezgri E_r , kinetička energija molekule te spin jezgre (v. odsječak *Atomi u molekulama*, članak *Atom*, TE 1, str. 475). Pri fotokemijskim procesima ne dolazi do promjene spina jezgre (a te energije su i tako male prema drugim), može se zanemariti i translacijska energija pa se u prvom približenju može uzeti da je ukupna energija molekule:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

Energija osnovnog, neuzbuđenog elektronskog stanja molekule uzima se dogovorno kao nulto energetska stanje. U molekulama dolazi do multipliciteta elektronskih stanja radi orijentacije spina elektrona u magnetskom polju koje nastaje gibanjem elektrona po vanjskim orbitalama. Kod molekula su najčešće singuletne, dubletne i tripletne stanja. Osnovno singuletno stanje označava se sa S_0 , a uzbuđena stanja sa S_1 , S_2 itd., analogno tripletne stanja sa T_1 , T_2 itd.

Prilikom apsorpcije ili emisije fotona mogući su po izbornim pravilima samo prijelazi pri kojima se ne mijenja ukupni spin ($\Delta S = 0$), dakle samo prijelazi između stanja istog multipliciteta.

Energija je elektrona u vanjskim orbitalama molekula $\sim 1 \dots \dots 16$ eV, što prema osnovnoj Planckovoj relaciji $E = h\nu = hc/\lambda$, odgovara fotonima duljine vala $\sim 1,24 \mu\text{m}$ do $77,5$ nm, dakle u spektralnom području od ultraljubičastog zračenja, preko svjetla do bliskog infracrvenog zračenja.

Energije osnovnih vibracijskih stanja jesu $\sim 10^{-2}$ do $\sim 4 \cdot 10^{-1}$ eV, čemu odgovaraju duljine vala ~ 124 do $\sim 3 \mu\text{m}$, dakle, u području infracrvenog zračenja.

Energija rotacije jezgri je vrlo mala, $\sim 10^{-4} \dots 10^{-3}$ eV, često i prigušena, pa se može zanemariti. Zato je za promatranje prijelaza iz jednog u drugo stanje dovoljno promatrati samo promjenu energije elektrona i vibracije, dakle, tzv. *vibronske prijelaze*.

Elektronski su prijelazi u molekulama tako brzi prema vibracijama jezgri da su udaljenost i brzine jezgri pri apsorpciji i emisiji fotona praktički nepromijenjene. To je tzv. Franck-Condonov princip.

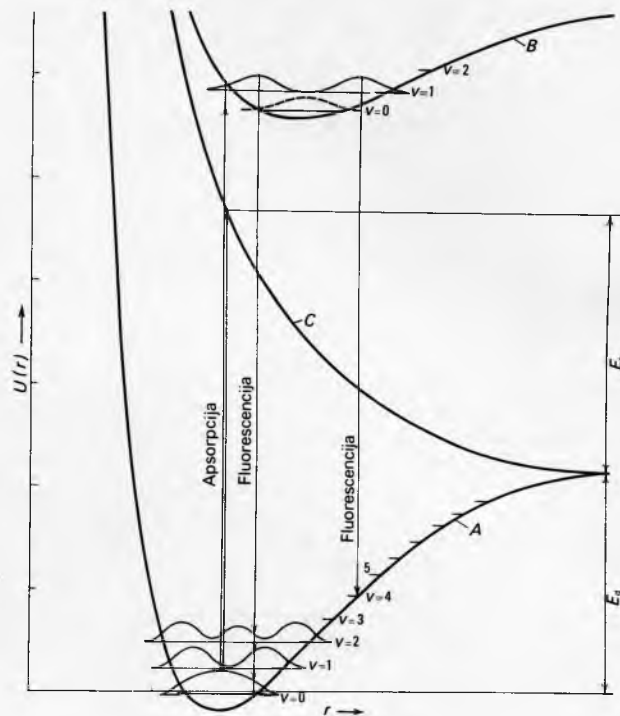
Foton će biti apsorbiran ako je njegova energija jednaka različiti energija molekule u uzbuđenom stanju n i osnovnom stanju m . Ako je elektronska energija osnovnog stanja E_e^m , a vibracijska energija osnovnog stanja ($v = 0$) E_v^{0m} , te odgovarajuće energije uzbuđenog stanja E_e^n i E_v^{vn} (jer je $v = 1$), onda je energija potrebna za uzbuđu molekule:

$$\Delta E = E_e^n - E_e^m + E_v^{1n} - E_v^{0m} = \Delta E_e + \Delta E_v \quad (2)$$

Molekula će apsorpcijom fotona valne duljine $\lambda = hc/\Delta E$ prijeći iz stanja m , $v = 0$ u stanje n , $v = 1$.

Ovisnost potencijalnih energija U (tipična za dvoatomne molekule) o udaljenosti između atoma r prikazana je na sl. 1 Za složenije molekule to bi bila ovisnost o konfiguracijskim koordinatama jezgri Q . Osnovno, stacionarno elektronsko stanje molekule m predočeno je krivuljom A . Apsorpcijom fotona molekula prelazi u uzbuđeno stanje više energije, i to je moguće na nekoliko načina. Molekula može prijeći u uzbuđeno stacionarno stanje n (krivulja B) gdje su orbitale vezujuće. Zbog promjene potencijala u kojem se gibaju atomske jezgre potencijalna krivulja uzbuđenog stanja pomaknuta je prema krivulji osnovnog stanja.

Ukoliko orbitale nisu vezujuće ili su odbojne (repulzivne) molekula se raspada. Kinetička je energija E_r tako nastalih slobodnih atoma jednaka razlici elektronske energije i energije disocijacije E_d . Raspad molekule u repulzivnom uzbuđenom stanju traje oko jedne periode titraja, dakle $\sim 10^{-13} \dots 10^{-14}$ s.



Sl. 1. Grafički prikaz potencijalne energije dvoatomske molekule u ovisnosti o međuatomskom razmaku: A za molekulu u osnovnom elektronskom stanju, B za elektronski uzbuđenu molekulu, C za molekulu u elektronski uzbuđenom stanju koje je odbojno (repulzivno)

Vjerojatnost vibronskih prijelaza zavisi od promjene dipolnog momenta molekule pri apsorpciji fotona (v. *Kvantna mehanika*). Matrični je element električnog dipola definiran kao

$$M_{m_0 \rightarrow n_1} = e \iint \Psi_{m_0}^*(x, Q) \left[\sum_i r_i - \sum_u Z_u r_u \right] \Psi_{n_1}(x, Q) dx dQ \quad (3)$$

gdje su $\Psi_{m_0}^*$ i Ψ_{n_1} valne funkcije vibronskih stanja, r_i i r_u su vektori položaja elektrona, odnosno jezgre atoma, e naboj elektrona a Z_u redni broj elementa, x i Q su koordinate elektrona, odnosno atomskih jezgri.

Uzme li se da je valna funkcija Ψ vibronskog stanja umnožak valne funkcije elektronskog stanja Θ i valne funkcije vibracijskog stanja Φ (tzv. Born-Oppenheimerova aproksimacija), mogu se odvojiti matrični elementi za elektronsku uzbuđu i tzv. integral prekrivanja (koji je kvantnomehanički ekvivalent Franck-Condonovog principa). Što je veći razmak između minimuma potencijalnih krivulja, to je manji iznos integrala prekrivanja, i time manja vjerojatnost prijelaza $0 \rightarrow 0$.

Einsteinov koeficijent vjerojatnosti za pozitivnu apsorpciju fotona izračunava se iz matričnog elementa:

$$B_{m_0 \rightarrow n_1} = \frac{8\pi^3 e^2}{3 h^2} G [M_{m_0 \rightarrow n_1}]^2 \quad (4)$$

Za prijelaze istog multipliciteta faktor G je jednak jedinici.

Određivanje slabljenja intenziteta pri apsorpciji. Slabljenje intenziteta pri apsorpciji svjetlosti za pojedine valne duljine određuje se eksperimentalno spektrofotometrijskim mjerenjima. Prema Lambertovom zakonu intenzitet monokromatske svjetlosti I_0 pri prolazu kroz homogeni sloj debljine d opada eksponencijalno, pa je intenzitet na izlazu:

$$I = I_0 \exp(-k_v d), \quad (5)$$

gdje je k_v tzv. koeficijent apsorpcije, a ima dimenziju L^{-1} . On se može odrediti za pojedine duljine vala, odnosno frekvencije.

Za neko područje frekvencija $\Delta\nu$ koeficijent apsorpcije dobije se integriranjem po cijelom području, dakle totalni koeficijent apsorpcije je

$$\kappa = \int k_\nu d\nu. \quad (6)$$

Tako je moguće iz eksperimentalnih podataka i poznatog broja molekula N_m u jedinici volumena odrediti Einsteinov koeficijent vjerojatnosti apsorpcije:

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{c}{h\nu N_m} \int k_\nu d\nu. \quad (7)$$

Ova je relacija izvedena za slobodne molekule u plinskoj fazi, no, ona često vrijedi i za kondenzirane faze, samo se u tom slučaju frekvenzijski pojas prijelaza pomiče prema većim valnim duljinama uslijed djelovanja električnih polja susjednih molekula na molekulu koja se uzbuđuje. U polarnim sredstvima proširenje je i pomicanje valne duljine spektralne linije, odnosno vrpce jače izraženo.

Utjecaj otapala. Prema Onsagerovoj teoriji dielektrika, molekula dipolnog momenta μ u sfernoj šupljini radijusa r , unutar otapala čija je statička dielektričnost ϵ_s , izložena je djelovanju polja jakosti:

$$F = \frac{2\mu}{r^3} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1}. \quad (8)$$

Uslijed toga je osnovno elektronsko stanje molekule dipolnog momenta μ_0 sniženo u odnosu prema odgovarajućem stanju slobodne molekule. Budući da je elektronski prijelaz u uzbuđeno stanje mnogo brži od brzine relaksacije dielektrika, gornja jednadžba vrijedi i za uzbuđeno stanje, s tim da se statička dielektričnost zamijeni visokofrekvenzijskom dielektričnošću ϵ_c , koja je približno jednaka kvadratu indeksa loma. Uzbuđena molekula izložena je, dakle, djelovanju polja jakosti

$$F' = \frac{2\mu_1}{r^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (9)$$

Promjena energije apsorpcijskog prijelaza u odnosu prema prijelazu u plinskoj fazi izražena valnim brojem iznosi

$$\Delta\nu' = \frac{(F' - F)(\mu_1 - \mu_0)}{hc}. \quad (10)$$

Koeficijent apsorpcije. Vrijednosti apsorpcijskog koeficijenta k_ν u maksimumu linije, odnosno vibronske vrpce, jesu $\sim 10^2 \dots 10^6 \text{ cm}^{-1}$. U tabl. 1 dane su vrijednosti maksimalnih apsorpcijskih koeficijenata i odgovarajuće valne duljine za vibronske prijelaze iz S_0 u S_1 , S_2 i viša uzbuđena stanja, za tri molekule. U tablici

Tablica 1
KOEFIČIJENTI APSORPCIJE SVJETLA ZA NEKE MOLEKULE

Molekula	Otapalo	Stanje	Valna duljina nm		Apsorpcijski koeficijent $k_{\nu\text{max}}$ cm^{-1}
			za $0 \rightarrow 0$	za $k_{\nu\text{max}}$	
benzen	heksan	S_1	260	254	575
		S_2	—	204	20 000
		S_3	—	184	155 000
naftalen	heksan	S_1	310	300	620
		S_2	286	274	13 000
		S_3	222	220	270 000
		S_4	—	190	23 000
azulen	heptan	S_1	—	167	69 000
		S_2	705	580	746
		S_3	354	342	106 000
		S_4	297	276	119 000
				237	39 200

su unesene i valne duljine za prijelaze $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$. Kao što se vidi, najniži vibronski prijelazi imaju najmanje apsorpcijske koeficijente.

Apsorpcijski su koeficijenti za interkombinacijske prijelaze $S_0 \rightarrow T_1$ benzena i naftalena jedva mjerljivi; iznose 10^{-6} cm^{-1} . Međutim, uvođenjem težih atoma u te molekule dolazi do znatnog porasta apsorpcijskog koeficijenta. Tako npr. k_ν za 1-klornaftalen iznosi $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Zanimljivo je da prisutnost halogenih atoma

u molekulama otapala također povisuje vjerojatnost zabranjenih prijelaza. Taj tzv. vanjski efekt teških atoma svjedoči o jakoj interakciji uzbuđene molekule i molekula otapala.

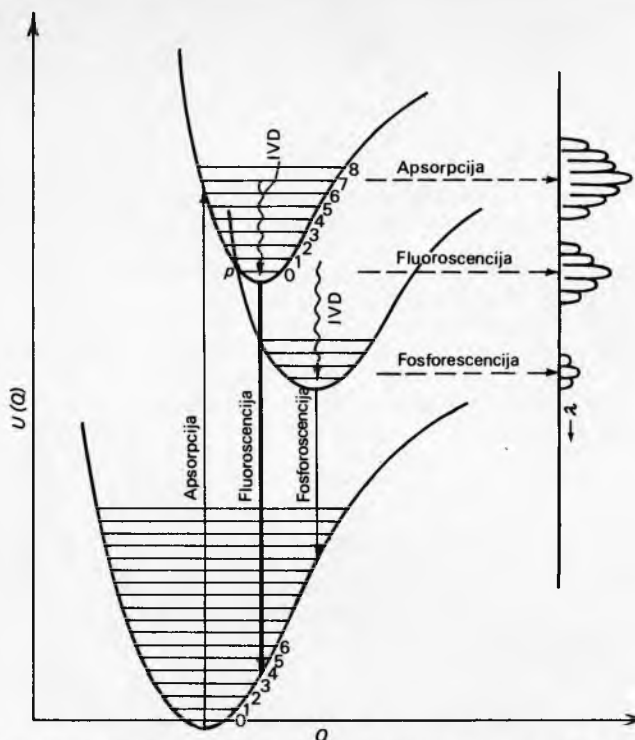
Podatke o prijelazima između stanja S_1 i viših singuletnih stanja dobili su Porter i Norish putem fotolitičkog djelovanja snažnih izvora fotona na molekularne sustave (fotoliza bljeskom svjetlosti). Impulсни električni luk, uz gustoće struje $10 \dots 25 \text{ kA cm}^{-2}$, emitira ~ 1 einstein ($6 \cdot 10^{23}$ fotona) na kvadratni centimetar u sekundi, a impulsi u spomenutim eksperimentima trajali su $10^{-3} \dots 10^{-5}$ s. Djelovanjem takvih izvora svjetlosti prevodi se glavnina molekula iz stanja S_0 u stanje S_1 , te se (usporedo s bočnim osvjetljavanjem) ispituje apsorpcija fotona uslijed prijelaza iz stanja S_1 u viša vibronska stanja. Tako je npr. određen k_ν za prijelaz $S_1 \rightarrow S_4$ u naftalenu; iznosi $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$, prema 10^4 cm^{-1} za prijelaz $S_0 \rightarrow S_4$ (tabl. 1). Istom se tehnikom ispituju i tripletno-tripletni prijelazi. Dio molekula u stanju S_1 prelazi neradijativnom konverzijom u tripletno stanje, te se ispituje apsorpcijski spektar koji nastaje prijelazima među tripletnim stanjima.

Razvojem snažnih lasera postala je moguća dvo- i višefotonska uzbuda atoma i molekula.

Tako se fotonima energije 1,78 eV, koje emitira rubinski laser, može uzbuditi u naftalenu nivo na 5,34 eV; pri tom se apsorbiraju u molekuli tri fotona. Proces se uzbude prati mjerenjem fluorescencije uzbuđene molekule. Višefotonska uzbuda ispitana je posljednjih godina na znatnom broju molekula. Udarni presjeci za te procese vrlo su mali, te se upotrebljavaju laseri koji emitiraju $\sim 10^{20}$ fotona u $\sim 30 \text{ ns}$ ($\sim 10^6 \text{ kW}$). U posljednje vrijeme ta su ispitivanja olakšana primjenom lasera čija je snaga $\sim 10^9 \text{ kW}$.

Ti primjeri ilustriraju ovisnost uzbude zračenjem o jakosti i spektralnoj karakteristici izvora svjetlosti. Znanan utjecaj na tok fotokemijske reakcije može imati također koncentracija molekula, te dimenzije i oblik fotokemijskog reaktora, koje valja prilagoditi apsorpcijskom koeficijentu.

Zračenje uzbuđenih molekula. Jedan od načina gubitka energije apsorpcijom uzbuđene molekule je zračenje fotona, tzv. radijativna deekscitacija. Na sl. 2 prikazan je dijagram



Sl. 2. Grafički prikaz potencijalne energije višeatomske molekule. IVD intermolekularna vibracijska deekscitacija, p točka presjecanja potencijalnih krivulja molekule u singuletnom i tripletnom stanju

potencijalnih energija neke molekule u kojem su naznačeni procesi apsorpcije svjetlosti, te fluorescentni i fosforescentni pri-

jelazi. Apsorpcijom svjetlosti uzbuđen je jedan od viših vibracijskih nivoa elektronskog stanja S_1 . U slučaju dvoatomne molekule doći će do rezonantne fluorescencije, tj. do deekscitacije molekule prijelazima s istog nivoa u osnovno elektronsko stanje S_0 , jer je brzina vibracijskih prijelaza unutar stanja S_1 mnogo manja od brzine elektronskih prijelaza. Kod mnogoatomnih molekula takva rezonantna fluorescencija vrlo je rijetka; vibracijska deekscitacija (tzv. vibracijska relaksacija) unutar uzbuđenog stanja mnogo je brža nego elektronska. Karakteristično vrijeme za vibracijsku deekscitaciju unutar istog elektronskog stanja iznosi $\sim 10^{-11}$ s, prema $10^{-8} \dots 10^{-9}$ s za elektronske prijelaze. Još prije elektronskog prijelaza uspostavlja se termička raspodjela vibracijskih stanja molekule; napučeni su, dakle, samo najniži vibracijski nivoi (strelica: fluorescencija). Raspodjela intenziteta u fluorescentnom spektru slijedi Franck-Condonov princip, tj. odgovara položaju potencijalne površine u odnosu prema potencijalnoj površini osnovnog stanja.

Ako molekula ima dipolni moment, vibracijskim deekscitiranjem molekule emitira se infracrveno zračenje; taj mehanizam najčešće se javlja ako je molekula u plinskom stanju ili se nalazi u kristalu na niskim temperaturama. Uz intramolekularne vibracijske prijelaze u kondenziranoj fazi doći do raspodjele vibracijske energije na okolne molekule, do tzv. fononske uzbude. Vibracijska energija molekule pretvara se u vibracijsku energiju cijelog sustava molekula, odnosno kristalne rešetke. Trajanje relaksacije vibracijskih stanja mnogih molekula direktno je izmjereno metodama pikosekundne laserske spektroskopije. Tako je utvrđeno da vibracijska relaksacija unutar nekog uzbuđenog elektronskog stanja traje obično $3 \dots 10$ pikosekunda.

Poluživot prijelaza popraćenog zračenjem iz uzbuđene molekule, τ , dan je u odsutnosti drugih procesa izrazom

$$\tau = \frac{1}{A},$$

gdje je A Einsteinov koeficijent za spontani prijelaz uz zračenje. A je povezan s koeficijentom apsorpcije B (jedm. 5) izrazom

$$A = 8 \pi h \nu^3 n^3 c^{-3} B, \quad (11)$$

gdje je n indeks loma sredstva.

Ako postoji više prijelaza s nekog višeg uzbuđenog stanja na različite niže nivoe (dvo- i troatomne molekule) τ je zadan izrazom

$$\tau = \frac{1}{\sum A}.$$

Kod višeatomnih molekula prijelazi su uz zračenje praćeni i vibracijskim prijelazima bez zračenja i eventualno monomolekularnim kemijskim reakcijama. Osim toga, uzbuđene se molekule sudaraju s okolnim česticama te može doći do bimolekularnih kemijskih reakcija i do neradijativne deekscitacije uzbuđenih stanja sudarima. Označi li se koeficijent brzine neradijativne unutarnje konverzije simbolom K_1 , koeficijent brzine monomolekularne fotokemijske reakcije simbolom K_m , te koeficijente brzine za bimolekularnu fotokemijsku reakciju i deekscitaciju uzbuđenih stanja sudarima simbolima K_b i K_2 , poluživot je uzbuđenog stanja izražen jednadžbom

$$\tau = \frac{1}{\sum A + K_1 + K_m + K_b(N_r) + K_2(N_g)}, \quad (12)$$

gdje N_r i N_g označavaju broj molekula na jedinici volumena koje reagiraju kemijski s uzbuđenim molekulama, odnosno koje dovode do deekscitacije uzbuđenih stanja. Treba napomenuti da K_b i K_2 ovise o kinetičkoj energiji molekula.

Kvantni iscrpak fluorescencije je prema tome manji od jedinice i dan je izrazom

$$\Phi = \frac{A}{\sum A + K_1 + K_m + K_b(N_r) + K_2(N_g)}. \quad (13)$$

Ako je koncentracija molekula u osnovnom stanju veća od neke granične koncentracije koja ovisi o koeficijentima vjerojatnosti prijelaza i o prostornoj raspodjeli sustava, dio se fluorescentnog zračenja reapsorbira i time se efektivni poluživot uzbuđenih stanja produžuje. Zarobljavanjem zračenja u sustavu po-

većava se sudjelovanje procesa bez zračenja u deekscitaciji uzbuđene molekule i smanjuje kvantni iscrpak fluorescencije.

Zamjenom koeficijenata vjerojatnosti prijelaza u brojniku jednadžbe (13) sa K_m , odnosno $K_b(N_r)$ dolazi se do jednadžbi za kvantni iscrpak monomolekularnih, odnosno bimolekularnih fotokemijskih reakcija.

U tabl. 2 uspoređene su vrijednosti od τ_{ef} , $1/A$ i Φ za neke molekule.

Tablica 2
KARAKTERISTIČNE FOTOKEMIJSKE VELIČINE ZA NEKE MOLEKULE I OTAPALA

Molekula	Otapalo	Efektivni poluživot τ_{ef} uzbuđene molekule pri prijelazu uz zračenje	Recipročna vrijednost Einsteinovog koeficijenta $1/A$ za spontani prijelaz uz zračenje	Kvantni iscrpak Φ
		ns	ns	
fluorescein	0,1 n NaOH	4,02	4,32	0,93
rodamin B	etanol	6,16	6,34	0,97
akridin	H ₂ SO ₄	32	60	0,53
akridin	50% etanol			
	50% 0,1 n NaOH	2,3	35	0,066
azulen ($S_2 \rightarrow S_0$) fluorescencija		1,4	5,8	0,24
naftalen		96	417	0,23
naftalen	u cikloheksanu	96	500	0,19
naftalen	u heksanu	118	620	0,19

Kao što se vidi $1/A$ je uvijek veći od τ_{ef} ; ta je razlika naročito izrazita kod akridina. Također se uočava znatan efekt gašenja fluorescencije uslijed djelovanja molekula nekih otapala. Sudjelovanje prijelaza bez zračenja u deekscitaciji molekula može, dakle, smanjiti kvantni iscrpak fluorescencije za jedan red veličine i više, osobito ako je koncentracija molekula, dakle i reapsorpcija fluorescentnog zračenja, znatna.

Vibronska fina struktura koja se pojavljuje u spektru fluorescencije nekih molekula u plinskoj fazi nestaje rastvaranjem molekula u otapalima. Pojedina vibronska stanja slijevaju se u široki kontinuum, čiji su maksimumi u usporedbi s maksimumima u plinskoj fazi, pomaknuti prema većim valnim duljinama. Interpretacija batohromnog pomaka je "analogna kao za apsorpciju fotona (jedm. 10).

Do sada je razmatrana radijativna deekscitacija emisijom zračenja singuletnih stanja; ona se odnose i na prijelaze među dubletnim stanjima. Međutim, dio uzbuđenih molekula može prijeći u tripletna stanja interkombinacijskom konverzijom uslijed presijecanja potencijalnih krivulja. Na sl. 2 točka presijecanja označena je slovom p . Prijelazi $T_1 \rightarrow S_0$ zabranjeni su, te je (ukoliko molekula ne sadrži teške atome) vjerojatnost fosforescentnih prijelaza vrlo mala. U tabl. 3 dan je kvantni iscrpak tripletnih stanja Φ_t , kvantni iscrpak za singuletna stanja Φ_s , te koeficijent brzine fosforescentnog raspada k_t za neke organske molekule.

Tablica 3
KVANTNI ISCRPAK I KOEFICIJENT BRZINE FOSFORESCENTNOG RASPADA ZA NEKE ORGANSKE MOLEKULE I OTAPALA

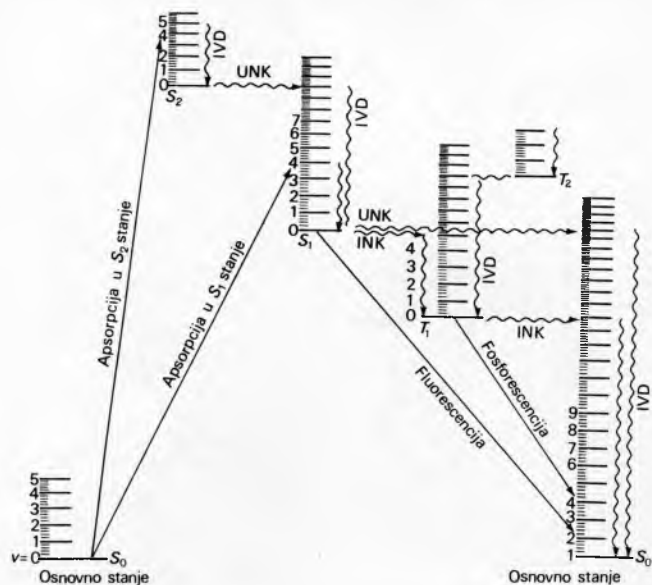
Molekula	Otapalo	Kvantni iscrpak tripletnih stanja Φ_t	Kvantni iscrpak singuletnih stanja Φ_s	Koeficijent brzine fosforescentnog raspada k_t s ⁻¹
koronen	etanol	0,56	0,23	0,017
1,2-5,6-dibenz-antracen	3-metilpentan	0,98	—	0,03
perilen	etanol	0,01	0,98	—

Kao što se vidi, iscrpak tripletnih stanja po apsorbiranom fotonu može biti gotovo jednak jedinici, kao u slučaju 1,2-5,6-dibenzantracena. Brzina fosforescentnog raspada uvijek je vrlo mala; vjerojatnost je triplet-singuletnih prijelaza uz zračenje $10^8 \dots 10^{10}$ puta manja od vjerojatnosti fluorescentnih prijelaza. Zbog dugog života tripletnih stanja mnoge fotokemijske reakcije znatno su olakšane.

Molekule u tripletnom stanju T_1 mogu termičkom uzbudom prijeći s najnižih na jedno od viših vibronskih nivoa toga stanja.

Ako je energija takvog termički uzbuđenog stanja dovoljno velika, dolazi zbog presijecanja potencijalnih krivulja do prijelaza u elektronsko stanje nižeg multipliciteta i tako do radijativne de-eksitacije, emisijom zračenja. To je mehanizam koji dozvoljava da se fluorescencija pojavi s velikim zakašnjenjem te se ta pojava i zove zakašnja fluorescencija.

Prijelazi bez zračenja. Kod jednostavnih molekula dvoili troatomnih, mogući su direktni prijelazi uz zračenje s viših uzbuđenih stanja u osnovno elektronsko stanje. Takvi su prijelazi, u slučaju mnogoatomnih molekula, rijetka pojava. Po pravilu, složene molekule u višim uzbuđenim elektronskim stanjima prelaze, ukoliko su i vibracijski uzbuđene, najprije u najniže vibracijske nivoe istog elektronskog stanja vibracijskom relaksacijom. Nakon toga slijedi prijelaz bez zračenja s najnižih vibracijskih nivoe višeg uzbuđenog elektronskog stanja u visoko uzbuđene vibracijske nivoe nižeg elektronskog stanja.



Sl. 3. Prikaz energetskih nivoe višeatomske molekule. IVD intermolekularna vibracijska deeksitacija, UNK unutarnja neradijativna konverzija, INK interkombinacijska konverzija

Tim se načinom napućuje najniže uzbuđeno elektronsko stanje. Proces je prikazan na sl. 3. Spektar se fluorescencije prema tome ne mijenja promjenom valne duljine apsorbarane svjetlosti. Pokazalo se također da kvantni iscrpак fluorescencije ne ovisi o energiji apsorbaranog fotona, ako je ta energija manja od energije ionizacije molekula. Tada vrijedi Vavilovljev zakon, prema kojemu je kvantni iscrpак unutarnje konverzije jednak jedinici. Jarkost boja mnogih organskih molekula potječe od te pojave. Poznato je vrlo malo iznimka, kao što su azulen i njegovi derivati koji daju fluorescenciju \$S_2 \rightarrow S_0\$. Unutarnja je konverzija bez zračenja vrlo djelotvorna i među elektronskim stanjima višeg multipliciteta. Vjerojatnost je tih prijelaza \$\sim 10^{10} \dots 10^{14} \text{ s}^{-1}\$.

Drugu grupu pojava čine prijelazi između elektronskih stanja različitog multipliciteta, tzv interkombinacijske konverzije. Do singuletno-tripletnih prijelaza dolazi između najnižih vibracijskih nivoe stanja \$S_1\$ i vibracijski uzbuđenih stanja \$T_1\$ ili viših tripletnih stanja. Na osnovi toga može se zaključiti da je vjerojatnost vibracijske relaksacije unutar singuletnih sustava veća od vjerojatnosti prijelaza između stanja različitog multipliciteta.

Prijelazi bez zračenja su »horizontalni«, izoenergetski ili kvazi-izoenergetski prijelazi među elektronskim nivoima istog ili različitog multipliciteta. Teorija konverzije bez zračenja primjenjuje analogan formalizam kao za prijelaze uz zračenje. Tzv. izborna pravila izražavaju uvjete koji moraju biti ispunjeni da bi došlo do tuneliranja elektrona iz jednog elektronskog stanja u drugo.

Prijenos elektronske energije među molekulama. Postoje dva u osnovi različita procesa prijenosa uzbude među molekulama: proces zračenja koji teče preko fluorescentne emisije zračenja i reapsorpcije tog zračenja, te sudarni procesi koji se

odvijaju bilo preko formiranja kratkovjeke kvazimolekule bilo putem neradijativne izmjene energije elektromagnetskim interakcijama.

Molekula koja predaje energiju, tzv. donorska molekula, djeluje kao fotosenzibilizator na molekulu koja prima energiju tzv. akceptorsku molekulu. Ako se elektronska uzbuda prenosi među istovrsnim molekulama, govori se o migraciji energije; u protivnom slučaju radi se o prijenosu i konverziji unutrašnje energije.

Prijenos energije fotonima podliježe zakonitostima koje su već razmotrene u poglavljima o apsorpciji i emisiji svjetlosti.

Pri sudaru dviju molekula dolazi do formiranja kvazimolekule (v. *Električna pražnjenja u plinovima*, TE 3, str. 672), čiji poluzivot ovisi o brzini translatornog kretanja i dimenzijama molekula, te iznosi između \$5 \cdot 10^{-11}\$ i \$10^{-13} \text{ s}\$. Ako su ispunjeni uvjeti koje postavljaju jednadžbe očuvanja energije i impulsa, te izborna pravila za predisocijaciju složenih molekula, uzbuđena kvazimolekula \$AB^*\$, nastala sudarom uzbuđene molekule \$A^*\$ s molekulom \$B\$, raspast će se na \$A + B^*\$.

Uvjet očuvanja energije izražen je jednadžbom

$$\epsilon + E = \epsilon' + E', \quad (14)$$

gdje su \$\epsilon\$ i \$\epsilon'\$ relativne translacijske kinetičke energije molekula \$A^*\$ i \$B\$ prije, odnosno nakon sudara; \$E\$ i \$E'\$ označavaju ukupnu energiju uzbude (rotacijsku + vibracijsku + elektronsku) donorske molekule \$A\$ i akceptorske molekule \$B\$, prije, odnosno nakon interakcije. Prema gornjoj jednadžbi može se razlika između \$E\$ i \$E'\$, \$\Delta E\$, nadoknaditi promjenom kinetičke energije reaktanata. Međutim, mora biti ispunjen uvjet da je trajanje sudara usporedivo ili približno jednako korespondentnom trajanju kvantnog prijelaza, \$h/\Delta E\$ (adijabski kriterij v. *Električna pražnjenja u plinovima*), te očuvan totalni angularni moment prema jednadžbi

$$L + J = L' + J'. \quad (15)$$

Tu su \$L\$ i \$L'\$ početna i konačna suma impulsa zajedničke vrtnje donorske i akceptorske molekule, a \$J\$ i \$J'\$ označavaju početne i konačne sume pojedinačnih impulsa vrtnje molekula \$A\$ i \$B\$.

Pokazalo se na mnogobrojnim primjerima da je između nekoliko mogućih interakcijskih kanala najvjerojatniji onaj koji teče uz najmanju promjenu kinetičke energije. Osim toga, prema jednadžbi (14) \$\Delta E\$ ne može uz plinsko-kinetičke uvjete biti veći od 0,04 eV. Ti su uvjeti u slučaju molekula s kontinuumom vibracijskih stanja uvijek lako ispunjeni, te je prijenos uzbude pri sudarima složenih molekula vrlo vjerojatan ako su zadovoljena kvantna izborna pravila. Naprotiv, za sudare među dvoatomnim molekulama koje imaju relativno razmaknute rotacijske nivoe, uvjeti izraženi jednadžbama (14) i (15) mogu predstavljati oštro ograničenje.

Prema izbornim pravilima za predisocijaciju složenih molekula moraju biti između ostaloga zadovoljeni uvjeti za sumu impulsa vrtnje i sumu spinova:

1. Suma impulsa vrtnje elektrona donorske i akceptorske molekule, mora tokom interakcije ostati ili nepromijenjena ili se može promijeniti za \$\pm 1\$. Budući da su vibracijska relaksacija i konverzija bez zračenja u složenim molekulama vrlo brzi procesi, to se pri sudarima neke uzbuđene mnogoatomne molekule s okolnim česticama praktički pojavljuju samo najniža uzbuđena elektronska stanja. Ovo pravilo je prema tome restriktivno samo za prijenos uzbude među jednostavnim molekulama.

2. Suma spinova elektrona uzbuđene i akceptorske molekule mora ostati pri prijenosu uzbude nepromijenjena (Wignerovo pravilo). To pravilo predstavlja važan kriterij za klasifikaciju prijenosa elektronske energije među molekulama. Premda nije sasvim strogo, jer postoji uvijek makar i neznatna sprega između spina elektrona i magnetskog polja koje, slikovito govoreći, nastaje »vrtnjom« elektrona oko zajedničkih jezgri u molekuli, to pravilo najčešće je u znatnoj mjeri primjenljivo.

Za prijenos energije među najvažnije spadaju singuletno-singuletna interakcija:



i tripletno-tripletna interakcija:



gdje indeksi 1 i 3 označavaju multiplicitet, zvjezdica uzbuđeno stanje, $^1(AB)^*$ i $^3(AB)^*$ kratkovjeke uzbuđene kvazimolekule. Ako je singuletno-singuletni prijelaz povezan sa znatnom promjenom dipolnog momenta i ako je interakcija kvazi-rezonantna, tj. $\Delta E \approx 0$, uzbuđa se prenosi već na udaljenostima koje mogu biti znatno veće od dimenzija molekula koje interagiraju. U tom slučaju ne dolazi do sudara tj. do prodiranja elektronskih oblaka molekula i proces se izražava jednadžbom



Takvi procesi bili su detaljno ispitani na mnogim sustavima. Pokazano je npr. da u sustavu perilen-1-klorantracen primarno uzbuđeni 1-klorantracen slabo fluorescira u usporedbi s fluorescencijom akceptora i da intenzitet fluorescencije perilena raste s porastom koncentracije dok fluorescentna emisija 1-klorantracena opada.

Na osnovi poznatih apsorpcijskih koeficijenata i vjerojatnosti prijelaza za radijativnu deekscitaciju utvrđeno je da je proces prijenosa energije koji nije popraćen zračenjem u tom slučaju i više od jednog reda veličine djelotvorniji od prijenosa putem fluorescentne emisije donora i apsorpcije zračenja akceptorom. Vjerojatnost prijenosa energije proporcionalna je preklapanju fluorescentnog spektra donorske molekule i apsorpcijskog spektra akceptorske molekule. Prema teoriji dipolno-dipolnih interakcija vjerojatnost je prijenosa energije

$$k = \frac{c H^2 \Phi}{n^4 N \tau R^6} \int_0^\infty F_d(\nu) \epsilon_a(\nu) \frac{1}{\nu^4} d\nu, \quad (16)$$

gdje je c konstanta, H orijentacijski faktor čija prosječna vrijednost iznosi $(2/3)^{0.5}$, Φ kvantni iscrpak fluorescencije, n indeks loma, N Avogadrov broj; R razmak među donorom i akceptorom, τ poluživot fluorescentnog prijelaza, F_d spektralna raspodjela intenziteta fluorescencije donora, a ϵ_a molarni koeficijent apsorpcije akceptorske molekule kao funkcija frekvencije.

Ispitivanja na razrijeđenim otopinama organskih boja pokazala su da uz koncentracije $10^{-2} \dots 10^{-3}$ mola po litri još dolazi do znatnog prijenosa energije putem singuletno-singuletnih interakcija; prema tome prijenos energije teče uz međumolekularne razmake 5 i više nanometara.

Prijenos uzbuđe tripletno-tripletnim interakcijama ima u fotokemiji kondenziranih sustava posebnu važnost; zbog dugog života tripletnih stanja, kvantni je iscrpak takvih procesa često dosta visok.

PRIMARNE FOTOKEMIJSKE REAKCIJE

U toku posljednjih decenija ispitani su veliki brojevi fotokemijskih reakcija i iz toga rada je izrasla taksonomija koja omogućuje da se dosta točno predvidi ishod neke reakcije aktivirane svjetlošću. To je pospješilo širenje tehničkih primjena fotokemije.

Na osnovi ispitivanja kvalitativnog toka reakcije, određivanja iscrpka reakcije, te mjerenja fluorescencije i fosforescencije sustava, zaključuje se na odnose između stereokemijskih faktora, elektronske uzbuđe i reakcijskog mehanizma. Međutim, još uvijek su otvorena mnoga osnovna pitanja u vezi fotokemijske reaktivnosti i njene ovisnosti o elektronskoj uzbuđi i strukturi molekule. Tek je posljednjih godina postalo moguće mjerenje brzine neradijativne relaksacije i praćenje vrlo brzih kemijskih reakcija. Postignuti rezultati jačaju uvjerenje da, izuzev nekih redoks-procesa aktiviranih svjetlosnim zrakama i fotoasocijacije, kemijske reakcije elektronski uzbuđenih molekula nisu znatno brže od onih koje teku među molekulama u osnovnom elektronskom stanju (uz iste okolne uvjete), ukoliko kemijske promjene ne nastaju uslijed unutrašnje konverzije elektronske energije.

Nakon apsorpcije fotona, molekula može uz fizikalne procese relaksacije:

a pretrpjeti veće ili manje strukturalne promjene bez gubitka atoma,

b raspasti se na dva ili više fragmenta, sa ili bez prethodne pregradnje,

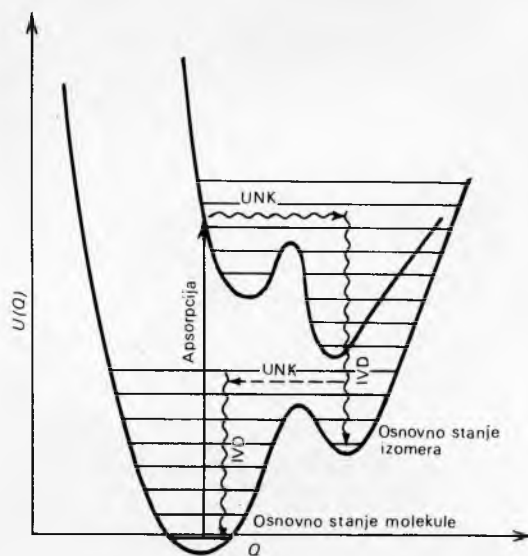
c ionizirati,

d asociirati ili kemijski reagirati s nekom drugom molekulom, ili

e predati unutrašnju energiju drugoj molekuli.

Reakcije navedene od *a* do *c* rezultiraju iz unutrašnje neradijativne konverzije, dok su reakcije *d* i *e* bimolekularne. Fotosenzibilizacija je već razmatrana u prethodnoj glavi; ona rezultira u uzbuđi akceptorske molekule, koja zatim ulazi u jednu od kemijskih reakcija *a* do *e*. Ovdje će se razmotriti pojedini procesi i dati jednostavni, relativno dobro proučeni, primjeri iz fotokemije anorganskih i organskih sustava.

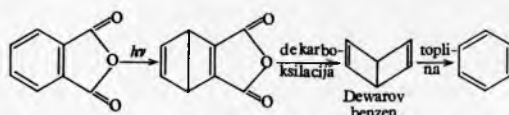
Unutrašnja fotopregradnja (fotoizomerizacija). Uzbuđom molekulom mijenja se raspodjela elektronske gustoće, a time i raspored sila unutar molekula. Ukoliko je molekula uzbuđena na energetski nivo viši od potencijalne barijere, koja razdvaja osnovna stanja dva izomera i ako se pregradnja ne kosi s izbornim pravilima i Franck-Condonovim principom, može doći do prijelaza iz prvoga u drugi izomer. Proces se može predočiti kao presijecanje potencijalnih ploha dvaju izomera, analogno interkombinacijskom prijelazu prikazanom na sl. 2 ili pak kao miješanje potencijalnih površina, sl. 4.



Sl. 4. Grafički prikaz fotoizomerizacije. UNK unutrašnja neradijativna konverzija, IVD intermolekularna vibracijska deekscitacija

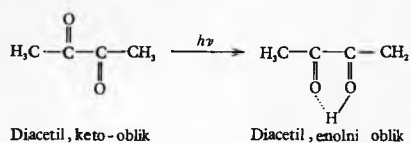
Utjecaj otapala, odnosno matrične kristalne rešetke na procese fotopregradnje vrlo je izrazit. Molekula je zatvorena okolnim molekulama u neku vrstu kletke, koja predstavlja polje sila određene konfiguracije i jakosti. To polje utječe na raspored elektronskih gustoća i gibanje atoma unutar uzbuđene molekule i takva vanjska smetnja može bitno povećati ili smanjiti vjerojatnost neradijativnih prijelaza. Taj efekt valja lučiti od tzv. efekta kletke, koji se sastoji u tome da okolne molekule ograničuju slobodno kretanje fragmenata nastalih fotodisocijacijom i na taj način stvaraju mogućnost za asocijaciju reaktivnih fragmenata u nove molekule, različite od početnih.

Zanimljiv je primjer izomerizacije benzena i njegovih derivata. Djelovanjem ultraljubičastog zračenja na anhidrid ftalne kiseline rastvoren u eteru, nastaje spoj koji dekarboksilacijom prelazi u Dewarov benzen



Poluvijek tog izomera u piridinu uz 25° iznosi 48 sati. Postoji niz drugih reakcija kojima se supstituirani benzenski prsteni prevode u nearomatske izomere, koji se djelovanjem toplinskog gibanja pregrađuju u početni oblik.

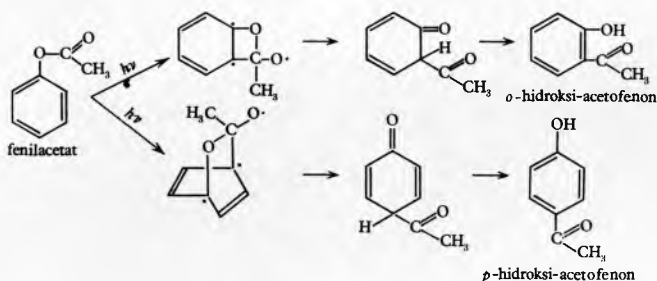
Drugi tip fotopregradnje predstavlja fotoenolizacija. Npr., osvjetljavanjem diacetila, otopljenog u vodi, metanolu ili *n*-heptanu, uz valnu duljinu svjetlosti od 360–440 nm, nastaje enolni oblik



Iscrpak enolnog tautomera ovisi o vrsti otapala. Vodikov je most unutar te molekule slaba veza i čini se da se tautomer stabilizira vodikovim mostovima s molekulama otapala; time se tumači relativno mali iscrpak tautomera u *n*-heptanu u usporedbi s onim u vodi. Ukoliko se kao otapalo upotrijebi izopropilni alkohol, uzbuda diacetila ultraljubičastim zračenjem daje acetone uz smjesu diastereomernih pinakola; reakcija je bimolekularna i višestepena.

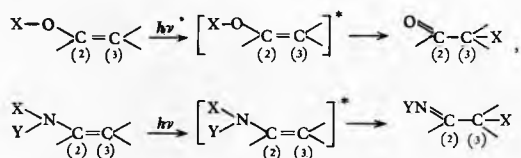
Karakteristično je i relativno dobro proučeno odvijanje Friesovih pregradnji fotokemijskim namjesto katalitičkim procesima.

Pod Friesovim pregradnjama prvenstveno se razumijevaju katalitičke reakcije premještanja acilnih skupina spojeva s dvostrukim vezama, kojima je skupina >C=O u položaju 1, a dvostruka im veza, koja se nalazi u položaju 1,2, može biti unutar aromatskog prstena ili se nalazi kao konjugirana ili izolirana u nekom lancu, u položaj 3 ili 5. Od tih reakcija najvažnije su pregradnje fenilacetata u *o*- i *p*-hidroksi-acetofenon. Odvijanje tih dviju reakcija fotokemijskim putem predočava se reakcijskim jednadžbama



Osim ovih, poznat je i niz drugih Friesovih pregradnji. Tako se ovim reakcijama, osim acilnih (-COR) skupina, mogu premješati i skupine -COOR i -CONHR aril-estera karbonskih kiselina, skupina -SO₂R aril-estera sulfonskih kiselina, skupine -COR ili -COOR N-aril-amida karbonskih kiselina.

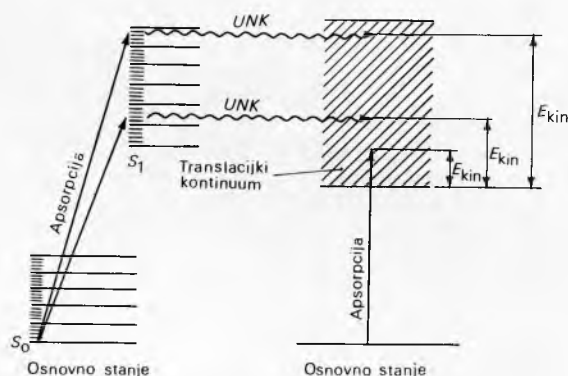
Označe li se X skupine koje migriraju, a sa Y vodikov atom ili neka skupina koja ga supstituira (npr. alkilna, ili -COR), fotokemijske Friesove pregradnje mogu se prikazati općenitim reakcijskim jednadžbama kao što su



Ove reakcije odvijaju se po apsorpciji fotona energije 4–5 eV.

Fotodisocijacija. Potencijalna se krivulja repulzivnog stanja dvoatomne molekule asimptotički približava energiji disocijacije molekule u osnovnom elektronskom stanju, E_d (sl. 1), a kinetička energija fragmenata, E_k , jednaka je razlici energije uzbude i energije disocijacije. Prema tome, E_k zauzima kontinuirani slijed vrijednosti u nekom spektralnom području, te se potencijalna krivulja repulzivnog stanja često označava kao translacijski kontinuum. Analogna razmatranja vrijede za fotodisocijaciju višeatomnih molekula. Ako orbitale, koje vezuju dvije skupine atoma u molekuli, prijedju u repulzivno stanje, dolazi do raspada molekule i kinetička energija fragmenata jednaka je $h\nu - E_d$ (sl. 5). Međutim, do disocijacije može doći i onda kada je neka višeatomna molekula pobudena u jedno od vezujućih elektronskih stanja, a

deekscitacija ide ne samo prijelazima unutar iste serije već i neradijativnim, horizontalnim prijelazom u jedno od repulzivnih stanja molekule, poslije čega slijedi disocijacija. Horizontalni prijelaz skraćuje vijek pobudenog vezujućeg stanja molekule, i ta tzv. predisocijacija popraćena je proširenjem odgovarajućih elektronskih vrpca u spektru.

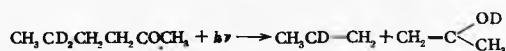


Sl. 5. Prikaz fotodisocijacije. UNK unutarnja neradijativna konverzija, E_{kin} kinetička energija fragmenata

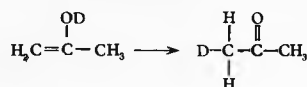
Fotodisocijacija složenih molekula daje najčešće nekoliko fragmenata i kanali raspada se međusobno razlikuju po kvantnom iscrpku i poluvijeku raspada. Tako se npr. razmjerno vrlo jednostavna molekula kao što je voda raspada pri apsorpciji fotona energije 6–8,5 eV na $\text{H} + \text{OH}$, te nešto malo $\text{H}_2 + \text{O}$. Taj raspad potječe od uzbude najnižeg uzbuđenog stanja H_2O molekule, koje je repulzivno. Apsorpcijski spektar kod $\lambda \approx 124 \text{ nm}$ sadrži bitno proširene vrpce, što svjedoči o predisocijaciji, dok uzbuda H_2O molekule fotonima, čija je energija veća od energije ionizacije (12,6 eV) daje tzv. superekscitirana stanja, koja se raspadaju bilo u H_2O^+ -ione, bilo u fragmente koji su u različitim uzbuđenim stanjima.

Važan primjer fotodisocijacije u prirodi je proces razaranja ozona ultraljubičastim zračenjem Sunca. Proces teče u višim slojevima Zemljine atmosfere i tako štiti površinu Zemlje od kratkovalnih ultraljubičastih zraka. Raspadom ozona nastaje atom kisika u osnovnom, ^3P , ili uzbuđenom, ^1D , stanju te O_2 molekula, koja može biti također uzbuđena. Tokom noći ozonski se sloj obnavlja rekombinacijskim procesima. Zbog slabe razlučenosti apsorpcijskih vrpca elektronski uzbuđenih višeatomnih molekula, spektroskopski podaci o fotodisocijacijskim procesima dosta su oskudni i rijetko daju cjelokupan pregled u procese raspada; zaključci se osnivaju pretežno na podacima o kinetici procesa.

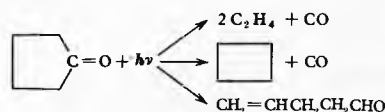
Relativno dobro je proučen mehanizam fotodisocijacije aldehida i ketona. Utvrđeno je da se formaldehid raspada djelovanjem fotona energije 4–5 eV na $\text{H} + \text{HCO}$, a acetone na $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$. Potonja reakcija ima primjenu kao izvor metil-radikala. Fotodisocijacija složenijih ketona teče uz unutrašnju pregradnju. Tako se, npr., djelomično deuterirani metil *n*-butil keton raspada prema



i nakon toga slijedi tautomerizacija



Pri fotolitičkoj razgradnji ciklopentanona u parnoj fazi odvijaju se reakcije



Pretpostavlja se da se u ovim procesima primarno uzbuđuje nevezujući, n , elektron kisika karbonilne skupine, koji prelazi u odbojnu (protuvezujuću) π^* orbitalu, i tako nastaje tzv. $n\pi^*$ uzbuđeno stanje s manjkom elektrona karbonilnog kisika



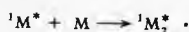
Do pregradnje i cijepanja molekula može, međutim, doći na mjestima koja su manje ili više udaljena od mjesta primarne uzbuđene (primjer metil n -butil ketona); to se pripisuje interkombinacijskoj konverziji.

Fotoionizacija. Za razliku od fotoionizacije atoma, koja dostiže najveći udarni presjek blizu energije ionizacije (v. *Električna pražnjenja u plinovima*, TE 3, str. 672), kod višeatomnih molekula postoji znatna vjerojatnost da se apsorbirana energija koja je veća ili jednaka energiji ionizacije degradira procesima vibracijske relaksacije i neradijativne konverzije, i da se pri tome aktivira neki od disocijacijskih kanala; to vrijedi naročito za uzbuđene energijama, koje ne prelaze mnogo energiju ionizacije dotične molekule.

U kondenziranoj je fazi energija ionizacije snižena u skladu s jedn. 10. Osim toga, postaje sve sigurnije da električna polja, koja nastaju titrajima molekula u kondenziranoj fazi i koja su naročito snažna u polarnim sredinama tzv. optički fononi, također snižuju energetski prag pri kojem nastupa ionizacija molekule; do ionizacije dolazi tuneliranjem pobuđenog elektrona u potencijalnu jamu nastalu titrajima kristalne rešetke. U amorfim je tvarima prag ionizacije uz to snižen i raspršenjem elektronskog vala na susjednim molekulama, koje onemogućuju da se uspostavi stacionarna elektronska orbitala.

Interes za reakcije ioniziranih molekula je za sada u fotokemiji dosta ograničen i predstavlja prije područje radijacijske kemije i kemije plazme. Ispitane su kemijske reakcije ioniziranih alkana te prag fotoemisije mnogih organskih boja — poluvodiča. Zanimljiva pojava fotoionizacije u prirodi jest ionizacija u vodi otopljenih purinskih baza djelovanjem ultraljubičastog zračenja; odatle prisustvo hidratiziranih elektrona u morskoj vodi izloženoj Sunčevoj svjetlosti. Još nije sigurno je li ionizacija purinskih spojeva direktan proces ili mu prethodi formiranje dugoživičih tripletnih stanja.

Fotoasocijacija i fotoadicija. Uzbuđena molekula s izraženim dipolnim momentom može se udružiti s istovrsnom molekulom u osnovnom stanju uslijed djelovanja dipol-inducirano dipolne interakcije; tako nastaje uzbuđeni dimer, tzv. eksimer



Reakcija je reverzibilna. Pri višim temperaturama prevladava raspad u uzbuđenu molekulu i molekulu u osnovnom stanju, a pri nižima dolazi do deekscitacije eksimera bilo radijativnim prijelazom u osnovno stanje bilo vibracijskom relaksacijom,

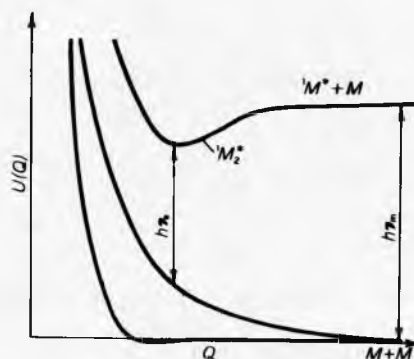


odnosno



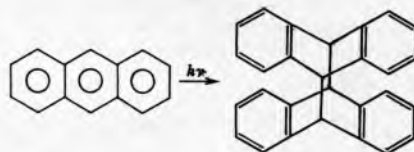
Frekvencija fluorescencije eksimera, ν_e , manja je od frekvencije fluorescentne vrpce monomera, ν_m , zbog oblika repulzivne potencijalne plohe te energije udruživanja E_{eks} (sl. 6). Analogna razmatranja kao za eksimer vrijede i za molekulu nastalu asocijacijom uzbuđene molekule ${}^1M^*$ i molekule Q, s time što je u uzbuđenom kompleksu, tzv. eksipleksu, ${}^1MQ^*$ raspodjela naboja u pravilu nesimetrična, što se izražava s ${}^1M^+Q^-$ (tzv. unutrašnji prijenos naboja).

Prije deekscitacije ili raspada eksimera (eksipleksa) može doći unutrašnjom konverzijom do prijelaza singuletnog u dugoživiče,

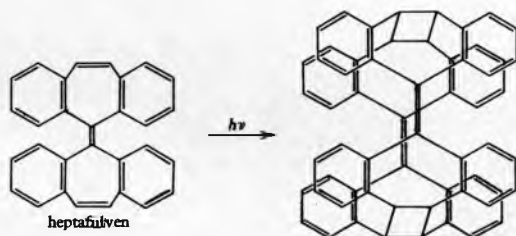


Sl. 6. Grafički prikaz potencijalne energije dimera u ovisnosti o međuatomskom razmaku. E_{asoc} energija asocijacije molekule u elektronski uzbuđenom stanju s molekulom u osnovnom stanju, $h\nu_m$ energija fotona koji je emitiran pri radijativnoj deekscitaciji monomera, $h\nu_e$ kvant energije emitiran radijativnom deekscitacijom dimera

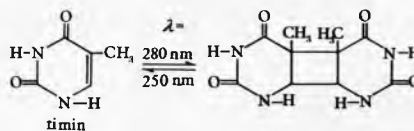
tripletno stanje koje se zatim raspada, bilo fosforescencijom bilo neradijativnom relaksacijom, u komponente. Uz to, unutrašnja konverzija u eksimeru može dovesti do trajnog vezivanja dviju molekula, tj. do dimerizacije. Primjer takvih procesa predstavlja fotodimerizacija antracena



koja, uz benzen kao otapalo ima iscrpak manji ili jednak 0,3. Zanimljiv primjer cikloadicije predstavlja dimerizacija heptafulvalena.



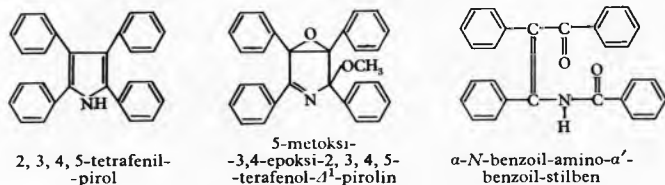
Mnogo pažnje privlači djelovanje ultraljubičastog zračenja na piridiminske baze i druge sastavne dijelove nukleinskih kiselina. Tako djelovanjem kvanata $\lambda = 280$ nm dolazi do cikloadicije timina, npr. njegovog keto-oblika prema reakcijskoj jednadžbi



Reakcija je reverzibilna i kod nešto kraćih valnih duljina ($\lambda \approx 250$ nm) reakcija teče u lijevu stranu.

Fotosenzibilizacijske reakcije. Upotreba senzibilizatora omogućuje da se svjetlosna energija uspješno, i često selektivno, prenosi na određene molekule. Upotrebom senzibilizatora u tripletnom stanju omogućuje se ispitivanje tripletnih reakcija i onih molekula kod kojih je kvantni iscrpak interkombinacijske konverzije malen. Pri izboru senzibilizatora važno je da je apsorpcijski koeficijent za uzbuđeno singuletno stanje senzibilizatora dosta velik, a isto tako i koeficijent interkombinacijske konverzije, te da je nivo tripletnog stanja senzibilizatora što bliži energiji tripletnog stanja akceptorske molekule. Osim toga, kemijska reaktivnost donorske molekule mora biti što manja, tako da ne

dode do reakcija s molekulama, otapala, akceptora ili pak do dimerizacije senzibilizatora. Postoji mnoštvo spojeva koji se upotrebljavaju kao fotosenzibilizatori; npr. bifenil, trifenilen, ace-naften, piren, azulen itd. I mnoge organske boje upotrebljavaju se kao senzibilizatori. Npr. metilensko plavilo je u nekim slučajevima povoljan fotosenzibilizator za oksidaciju. Tako 2, 3, 4, 5-fenil-pirol u metanolu u prisutnosti kisika i metilenskog plavila kao senzibilizatora daje 5-metoksi-3, 4-epoksi-2, 3, 4, 5-tetrafenil- Δ^1 -pirolin i α -N-benzoil-amino- α' -benzoil-stilben.



Postoji više tumačenja fotosenzibilizacijske oksidacije. Prema jednom, uzbuđeni senzibilizator reagira s molekulom kisika (djelujući kao biradikal) $\cdot S + O_2 \rightarrow \cdot SOO \cdot$ i nakon toga dolazi do reakcije nastalog radikala s molekulom koja se oksidira. Međutim, u mnogim slučajevima, osobito pri formiranju peroksida, procesi su više u skladu s pretpostavkom da reakcija teče direktnom interakcijom s uzbuđenim molekulama kisika, a da je uloga senzibilizatora u aktivaciji kisika.

Fotosenzibilizatori nalaze primjenu pri redukciji, dehidrogenaciji, fotoklorsulfonaciji, tiocijanaciji, halogeniranju i drugim kemijskim reakcijama.

LIT.: A. H. Terenin, *Фотохимия красителей и родственных органических соединений*, Москва 1947. — J. G. Calvert, J. N. Pitts Jr., *Photochemistry*, New York 1966. — D. Bryce-Smith, A. Gilbert, W. M. Horspool, D. Phillips, *Photochemistry*, Vol. 1, London 1970. — J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, New York 1970. — J. P. Simons, *Photochemistry and spectroscopy*, New York 1971. — S. L. Murov, *Handbook of photochemistry*, New York 1973. — T. G. Truscott, *Photochemistry*, Oxford 1973.

Z. Šternberg

FOTOKEMIJSKA TEHNOLOGIJA, industrijska tehnika izvođenja fotokemijskih reakcija (v. članak *Fotokemija*, str. 597).

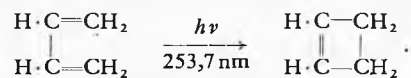
Ta tehnika postala je značajna u posljednje vrijeme prvenstveno za industrijsko izvođenje stanovitih kemijskih reakcija izvodljivih i termokemijskom tehnikom (v. *Termokemijska tehnologija*). Usprkos okolnosti što je termokemijska tehnika u industriji obično jeftinija, konkurentsku sposobnost fotokemijske tehnike u tom području primjene uvjetuje, u usporedbi s termokemijskom, razmjerna jednostavnost fotokemijskih procesa.

Naime, dok se u termokemijskim procesima za to nužna energija aktivacije može privoditi samo reakcijskom sustavu u cijelosti, pa u reakcije stupaju bez razlike sve molekule kojima je ukupni sadržaj energije sasvim slučajno iznad stanovitog, za to nužnog minimuma, stupanj aktivacije reaktanata u fotokemijskim reakcijama može se precizno regulirati. (To je moguće zato što je moć apsorpcije svjetla određenih valnih duljina zraka specifično svojstvo tvari, a svjetlo za aktivaciju određenih molekula prikladne duljine valova može se proizvesti razmjerno jednostavno i lako.) Zbog toga se fotokemijskim sintezama općenito dobivaju proizvodi povoljnijeg sastava nego termokemijskim. Tako je fotokemijskom tehnikom moguće izvoditi neke reakcije u tekućoj fazi uz korišćenje povoljnih efekata otapala koje je neostvarljivo termokemijskom tehnikom, jer se termokemijskom tehnikom simultano aktiviraju sve vrste molekula sustava, pa i otapala, a fotokemijskom se energija aktivacije može selektivno privoditi samo reaktantima. Dakako, onda se i temperatura čitavoga reakcijskog sustava održava razmjerno niskom, a manja je mogućnost da nastupe nekontrolirane reakcije koje mogu uzrokovati pirolizu ili i karbonizaciju proizvoda.

U stanim slučajevima niže temperature reakcija fotokemijske tehnike omogućavaju postizanje poboljšanja sastava proizvoda povećanjem iscrpka, čak i tamo gdje se odgovarajuće termokemijske reakcije odvijaju uz sudjelovanje istih slobodnih radikala. Tako se npr. pri dobivanju 1,1,1-trikloretana kloriranjem 1,1-dikloretana, koje se odvija kao lančana reakcija s atomima klora, fotokemijskom tehnikom dobiva mnogo čišći proizvod nego

termokemijskom, jer na nižim temperaturama preteže supstitucija u položaju 1, a na višim u položaju 2.

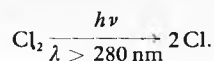
Fotokemijska tehnika zanimljiva je za industriju i zbog toga što omogućava privođenje mnogo većih energija molekulama nego što se to može postići termokemijskom tehnikom, i time izvođenje nekih tom tehnikom neizvodljivih reakcija (s toliko velikom energijom aktivacije da bi termička aktivacija uzrokovala raspad reaktanata prije nego nastupi reakcija). Tako se fotokemijskom, ali ne i termokemijskom tehnikom mogu dobiti neke termodinamički nestabilne, strukturno napregnute molekule, npr. ciklobuten fotoizomerizacijom 1,3-butandiena:



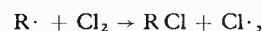
Očekuje se da će zbog te odlike značenje fotokemijske tehnologije za industrijske sinteze u budućnosti biti vrlo veliko.

Suvremeni industrijski fotokemijski procesi. Iako se fotokemijska tehnologija nalazi zapravo na početku razvoja, ona se već primjenjuje u razmjerno velikom broju industrijskih procesa. Najvažniji među tima jesu neki procesi kloriranja, polimerizacije, farmaceutske industrije, proizvodnje cikloheksanonoksima, tiola.

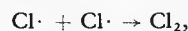
Fotokemijsko kloriranje u industriji. Veliki broj reakcija kloriranja izvodljiv je fotokemijskom tehnikom. To su lančane reakcije inducibilne fotodisocijacijom klora



Glavni elementarni procesi lančane reakcije koja slijedi ovu fotodisocijaciju u reakcijskom sustavu jesu



a procesi kojima se završava lanac reakcija i nastaju sporedni proizvodi jesu rekombinacije:



Glavna je prednost fotokemijski induciranih lančanih reakcija prema termokemijskim lančanim reakcijama kloriranja niže temperature, što ima za posljedicu već navedene povoljne učinke u pogledu sastava proizvoda. Njihovo je kvantno iskorišćenje visoko (često više od 100). Međutim, iako to omogućava visoku proizvodnost uz razmjerno niske cijene, najčešće je ipak povoljnije termičko induciranje. Tome je uzrok razvoj termokemijske tehnologije: pronađeni su katalizatori za izvođenje tih reakcija na razmjerno niskim temperaturama i omogućena poboljšanja reguliranja temperatura u reakcijskoj zoni i time smanjen opseg odvijanja pirolitičkih reakcija. Zbog toga se fotokemijskom tehnikom izvode reakcije kloriranja obično samo tamo gdje nije moguće termičko induciranje na dovoljno niskim temperaturama ili gdje ono uzrokuje druge probleme (npr. kontaminaciju proizvoda).

Kako klor ima izražene spektralne linije većih valnih duljina ultraljubičastog dijela spektra elektromagnetskog zračenja, za izvođenje reakcija fotokemijskog kloriranja prikladan je najveći broj izvora svjetla koji se upotrebljavaju u fotokemijskoj tehnici, posebno visokotlačne živine sijalice (jer im intenzitet zračenja doseže dvije najveće vrijednosti u području oko duljina valova od 313 nm i 366 nm). Međutim, te reakcije, posebno u tekućoj fazi ometa dodir sa zrakom, jer u prisustvu kisika preferencijalno nastaju proizvodi oksidacije. Zbog toga je tu nužna izolacija reakcijskog sustava od okoline, npr. atmosferom dušika, suviškom klora.

Najvažniji procesi iz te skupine jesu već spomenuto fotokloriranje 1,1-dikloretana u 1,1,1-trikloretan, metana u njegove klor-derivate, cikloheksana u γ -heksaklor-cikloheksan, alkilbenzena u kloralkil-benzene. (V. *Kloriranje*.)

Fotokemijska tehnologija u farmaceutskoj industriji. Mogućnost za primjenu fotokemijske tehnologije u farmaceutskoj industriji veća je zbog toga što ona ne zahtijeva ni veliku proizvodnju ni niske cijene proizvoda kao kemijska, a traži čišće proizvode. Zbog