

Что такое фотохимия УФ-излучения и почему «свет запускает химию»?

Фотохимия описывает реакции, которые идут только после поглощения кванта света. Молекула, принявшая фотон, кратковременно переходит из основного в возбужденное состояние и уже в нём вступает в реакцию. Эта первичная стадия — собственно фотохимическая — часто лишь «пусковой крючок»: образовавшиеся продукты участвуют в последующих, вторичных превращениях и именно они формируют конечный состав смеси. В ультрафиолетовой области особенно характерен фотолиз — разрыв химических связей с появлением высокореакционноспособных свободных радикалов. Для газовой фазы типична диссоциация молекул на атомы/радикалы под действием УФ-квантов.

Что происходит с кислородом под действием УФ и как появляется озон?

Кислород — наглядный пример фотохимического каскада. Поглощение коротковолнового УФ переводит O_2 во возбужденное состояние, после чего молекула распадается на атомы кислорода. Высвободившиеся атомы вступают во вторичную реакцию с O_2 , образуя озон O_3 (участвует третий партнер-столкновитель M): $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. Эти процессы идут в верхних слоях атмосферы под солнечным УФ и определяют содержание озона. В спектре поглощения озона чётко видны области, где он особенно «жаден» до УФ-квантов; на схеме сечений часто отмечают и две характерные линии ртутного разряда низкого давления — 185 и 254 нм, по отношению к которым удобно ориентироваться. УФ с ещё более высокой энергией ионизует газ в верхней атмосфере, формируя ионосферу.

Сколько УФ-излучения доходит до поверхности Земли и от чего это зависит?

На долю УФ-части солнечного излучения приходится около 9 % энергии. Но до поверхности доходит лишь длинноволновый «хвост» — приблизительно при $\lambda > 290$ нм. Более короткие волны поглощаются озоном, кислородом и другими компонентами атмосферы на высотах порядка десятков—сотен километров. Вклад УФ у земли меняется с

высотой солнца, прозрачностью воздуха, облачностью, альбедо подстилающей поверхности и, главное, с содержанием озона в стратосфере. Озоновый слой расположен примерно на 12–50 км; его относительное обилие обеспечивает «экран» от жёсткого УФ. Для наглядности: если сжать весь атмосферный озон до нормального давления, получился бы слой толщиной около 3 мм (вся атмосфера дала бы ~8 км). Уменьшение содержания озона (озоновые «дыры») ведёт к повышенному притоку жёсткого УФ к поверхности, поэтому ограничение выбросов веществ, разрушающих O_3 , приобретает прямой фотохимический смысл.

Как фотохимия объясняет образование озона и его связь с NO_2 ?

Помимо солнечного фотолиза O_2 , атомарный кислород у поверхности может возникать и через фотохимические пути, связанные с оксидами азота. Под действием УФ с длинами волн короче ~392 нм двуокись азота даёт NO и атомарный $O(^3P)$, который затем «догоняет» O_2 и формирует O_3 . Так фотохимические цепочки связывают состав приземной атмосферы, освещённость и концентрации озона.

Что такое фотоиницирование и почему один фотон запускает «цепь»?

Во многих радикальных процессах первичный акт поглощения лишь открывает «дверь», а дальше реакция развивается цепным образом: каждый образовавшийся радикал порождает следующий и так далее. Поэтому один поглощённый фотон способен привести к превращению десятков, сотен и даже тысяч молекул — таков характер цепных механизмов. Для ряда систем с галогенами фотоиницирование обязательно: классический пример — освещение смеси Cl_2 с насыщенными углеводородами RH , приводящее к хлорированию последних. Первая ступень — фотодиссоциация Cl_2 ; далее радикалы вступают в цепные стадии и синтезируют хлоруглеводороды.

Как УФ и хлорсодержащие компоненты ведут себя в воде при 200–300 нм?

В водной среде при облучении в интервале 200–300 нм возможны фотохимические пути с участием хлорсодержащих форм. Растворённый хлор реагирует с водой с образованием HOCl и HCl ; под УФ гипохлорная кислота фотохимически распадается, высвобождая активные частицы (в тексте прямо приводится фотораспад HOCl). Эти стадии важны, поскольку радикальные фрагменты, возникающие из хлорсодержащих предшественников, способны инициировать последующие окислительные и замещающие реакции в растворе.

Почему «длина волны решает всё» в фотохимии?

Любая фотохимическая реакция определяется энергией кванта, а значит, длиной волны. Меняя λ , мы фактически выбираем, какие электронные состояния молекул будут возбуждаться и достигнут ли они порог разрыва связи. Отсюда два следствия, прямо подчеркнутые в материале. Во-первых, эффективность фото процессов и продуктовый состав зависят от спектра источника; во-вторых, та же логика распространяется на биологические мишени: поскольку инактивация микроорганизмов идёт через фотохимические реакции, её эффективность также спектрально зависима. Поэтому при построении моделей и методик расчёта дозы учитывают относительную эффективность в разных участках УФ — это базовый фотохимический принцип.

Что показывают сечения поглощения: зачем привязываться к 185 нм и 254 нм?

Сечение поглощения — количественная мера «жадности» молекулы к фотонам конкретной длины волны. Для O_3 и O_2 эти зависимости неравномерны: есть окна и «пики», определяющие, где именно свет эффективно «выключается» средой. На справочных графиках часто наносят вертикальные отметки 185 нм и 254 нм — линии ртутного разряда низкого давления. Такая привязка удобна на практике: она связывает спектр доступных УФ-источников с реальной «прозрачностью» атмосферных компонентов. Именно поэтому обсуждение поглощения O_3 и O_2 удобно вести относительно этих двух «реперных» длин волн.

Как фотохимия объясняет защитную роль озонового слоя?

Озон, накапливающийся в стратосфере, — продукт фотохимического баланса между образованием и распадом. Его присутствие фильтрует жёсткий УФ до того, как он достигнет поверхности. Приведённые численные ориентиры (3-миллиметровый «слой» при сжатии, высотные интервалы) и сценарии с «дырами» подчёркивают: изменение концентрации O_3 напрямую меняет спектральный состав УФ у земли. Это и есть макро-проявление фотохимии — глобальный экран, который складывается из совокупности элементарных актов поглощения и радикальных реакций в разреженной атмосфере.

Можно ли одним абзацем связать фотохимию воздуха и фотохимию растворов?

Да, общий знаменатель — первичный акт фотоабсорбции и последующее радикальное развитие. В воздухе под УФ коротких волн складываются цепочки O , O_2 , O_3 , NO_2/NO — и через них регулируется прозрачность атмосферы для разных участков спектра. В воде при облучении 200–300 нм хлорсодержащие формы дают фотопродукты, дополнительно переключаящие химию раствора. В обоих случаях «что именно получится» предопределяет спектр источника и сечения поглощения реагентов. Эта связка — основа инженерной логики выбора длины волны, дозы и времени в задачах, где фотохимические эффекты либо желательны, либо, напротив, должны быть исключены.

Почему важно помнить о «цепной кратности» фотохимии при инженерных расчётах?

Поскольку многие процессы развиваются цепным образом, стехиометрия «на фотон» может быть весьма небанальной: первичный акт даёт старт последовательности из множества стадий, и итоговое число прореагировавших молекул существенно превосходит «единицу». В инженерной практике это означает: оценка эффекта по одному только факту поглощения кванта недостаточна — следует учитывать условия, поддерживающие или обрывающие цепь (наличие инициаторов/ингибиторов, конкурирующие каналы, геометрию и пропускание среды на выбранной длине волны).