

01;07

К ВОПРОСУ О “КАЧЕСТВЕ” ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ

© Н.Д.Гудков

Институт почвоведения и фотосинтеза РАН,
142292 Пущино, Московская область, Россия
(Поступило в Редакцию 9 ноября 1994 г.
В окончательной редакции 27 марта 1995 г.)

Вытекающие из требований термодинамики ограничения на энергетику произвольного стационарного фотохимического процесса сопоставляются (на примере реакции вида $A_1^* + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$) с ограничениями кинетического характера, непосредственно не связанными с термодинамическими (“энтропийными”) свойствами излучения. Совпадение результатов обоих подходов лишней раз свидетельствует о том, что точка зрения, которую продолжают защищать ряд авторов и согласно которой световая энергия относится к разряду “высококачественных” видов энергии (т.е. может быть полностью превращена, например, в свободную химическую энергию), основана на недоразумениях, а авторы недавних публикаций (P.Supran, 1988; P.Supran and E.Vauthey, 1989), якобы экспериментально доказавшие справедливость такой точки зрения, на самом деле доказывают только то, как опасно, по выражению М.Планка, оперировать математическими символами, не учитывая их значения.

Введение

К настоящему времени по вопросу об ограничениях, налагаемых термодинамикой на эффективность преобразования лучистой энергии в работу при “прямом” использовании излучения (как, например, с помощью фотохимических или фотоэлектрических явлений), появилось множество работ (см., например, в [1]). Среди них встречаются публикации, авторы которых продолжают защищать общепринятую полвека тому назад точку зрения, согласно которой “никакие термодинамические ограничения не препятствуют полному превращению света в химическую, электрическую или механическую энергию” [2].¹ Ав-

¹ Цитируемая точка зрения оставалась общепринятой, по-видимому, вплоть до конца 60-х годов и потеряла этот свой статус лишь с появлением работы [3], автор которой впервые, насколько нам известно, предпринял попытку “применить второй закон термодинамики к преобразованию световой энергии, поглощенной находящимися в растворе пигментами, в свободную химическую энергию”, с тем, чтобы оценить “максимальную термодинамическую эффективность такого преобразования”, и, опираясь на простые качественные соображения, показал, что упомянутая эффективность всегда меньше 100% и “зависит от интенсивности света и его направленности”.

торы [4,5] недавних (и, по-видимому, последних по времени) публикаций такого рода полагают, в частности, что дискуссия о том, относится ли световая энергия к разряду “высококачественных” (“high grade, non-entropic”) видов энергии или же излучение наряду с энергией обладает также определенной энтропией и потому (подобно теплу) не может быть полностью преобразовано в работу,² затянулась лишь по той причине, что до сих пор она велась исключительно в теоретической плоскости при отсутствии необходимых экспериментальных исследований, которые только и могут служить критерием истинности тех или иных суждений. По мнению цитируемых авторов, дискуссию можно считать теперь завершенной, а вопрос о “термодинамической модели света” вполне разъяснившимся: приведенные в работах [4,5] экспериментальные данные, безусловно, как считают авторы, свидетельствуют о справедливости “безэнтропийной модели света”...

Нетрудно показать, однако (см. Приложение), что на самом деле авторы [4,5] лишний раз подтверждают только справедливость слов (принадлежащих, кажется, Р.Фейнману) о том, что “всегда легко объяснять что-либо, если ваше объяснение неверно”. Основанные на недоразумениях и вольной трактовке результатов, вытекающих из “энтропийной модели света”, построения авторов [4,5] свидетельствуют, думается, еще и о том, что в обширной, как было сказано, литературе по термодинамике энергозапасяющих фотопроцессов ощущается недостаток публикаций, где разъяснялось бы физическое содержание термодинамических ограничений на эффективность таких процессов и, в частности, ограничения термодинамические соотносились бы с ограничениями “кинетическими”, т.е. вытекающими из анализа конкретных физических схем и, в частности, никак не связанными с выбором той или иной “термодинамической модели света”. Некоторые соображения именно на эту тему (применительно к преобразованию лучистой энергии в “химическую”) и составляют содержание настоящей заметки.

1. Любое устройство для прямого преобразования лучистой энергии в работу с помощью фотохимических процессов (“фотохимический преобразователь”) по необходимости содержит два функционально различных элемента: “реактор” и “двигатель”. Под действием па-

² Во избежание недоразумений здесь совершенно необходима, конечно, следующая оговорка. Вообще говоря (и в полном соответствии с требованиями термодинамики), энергия любого вида может превращаться в работу или энергию любого другого вида без всяких ограничений. Тепло и лучистая энергия не составляют исключений, и соответствующие примеры здесь хорошо известны. Так, при изотермическом расширении идеального газа все подводимое тепло расходуется на совершение работы против сил внешнего давления; при адиабатическом увеличении объема фотонного газа в полости с абсолютно отражающими стенками совершаемая над внешними телами работа в точности равна убыли энергии заполняющего полость излучения... Таким образом, “проблема термодинамических ограничений” возникает тогда и постольку, когда и поскольку точно оговорены условия реализации рассматриваемого процесса. Применительно к излучению задача в ее “классической” формулировке сводится к ответу на следующий вопрос: каково предельное значение мощности, развиваемой тем или иным устройством, совершающим работу над внешними телами в условиях стационарного обмена энергией с термостатом (окружающей средой) и полем излучения? Вообще говоря, допустима и иная постановка задачи (для нестационарного случая), но в этих заметках мы не будем ее касаться.

дающего на преобразователь света в реакторе протекает фотохимическая реакция, свободная энергия продуктов которой превышает свободную энергию исходных реагентов, так что поток

$$\Gamma = (\Phi^{\text{out}} - T\Sigma^{\text{out}}) - (\Phi^{\text{in}} - T\Sigma^{\text{in}}) > 0.$$

Здесь Φ^{in} , Φ^{out} — потоки внутренней энергии; Σ^{in} , Σ^{out} — потоки энтропии вещества через поверхность реактора, обусловленные соответственно поступлением в реактор исходных реагентов и выносом продуктов реакции; T — температура, при которой протекает реакция и которая, по предположению, равна или только незначительно отличается от температуры окружающей среды.

Продукты реакции поступают в “двигатель”, т.е. в устройство, где происходит регенерация исходных реагентов реакции, вследствие чего двигатель (топливный элемент, например) совершает (за единицу времени) работу N над внешними телами. Исходные реагенты возвращаются в реактор, обеспечивая стационарность режима функционирования описанной схемы.

Довольно очевидно (формальное доказательство см., например, в [7]), что развиваемая двигателем мощность $N \leq \Gamma$, причем в случае “идеального” (обратимо функционирующего) двигателя здесь достигается знак равенства, и, таким образом, выигрыш Γ свободной химической энергии может быть полностью превращен в работу в результате того или иного обратимого изотермического процесса. Имея в виду такую, хотя бы только и принципиальную, возможность, обыкновенно рассматривают “усеченную” схему преобразователя, включающую один только (фотохимический) реактор, и говорят в этом случае о преобразовании световой энергии в (свободную) “химическую”. Как ясно из предыдущего, поток Γ приобретает тогда смысл “полезной мощности” преобразователя.³

Нетрудно показать, что из требований обоих начал термодинамики применительно к стационарному состоянию (открытой) системы вещество + поле излучения в объеме реактора следует, что в любом случае должно выполняться неравенство [8]

$$\Gamma \leq \Phi_r - T\Sigma_r = \Gamma_m, \quad (1)$$

в котором $\Phi_r (= \Phi_r^{\text{in}} - \Phi_r^{\text{out}})$ и $\Sigma_r (= \Sigma_r^{\text{in}} - \Sigma_r^{\text{out}})$ обозначают полные (net) потоки энергии и соответственно энтропии излучения, получаемые реактором через его поверхность, и которое устанавливает термодинамический предел Γ_m развиваемой преобразователем мощности.⁴

Потоки Φ_r и Σ_r , а следовательно, и значение Γ_m предельной мощности суть функции состояния поля излучения на поверхности реактора,

³ Иногда говорят также о “полезной мощности фотохимического реактора” и даже о “полезной мощности фотохимического процесса (реакции)”.

⁴ Если ввести эффективность (КПД) $\eta = \Gamma/\Phi_r$ рассматриваемого процесса, то, как следует из (1), предельное (термодинамически допустимое) значение η_m этой величины отлично от единицы и равно $\eta_m = 1 - T\Sigma_r/\Phi_r$. Для “безэнтропийной модели света” следует принять, очевидно, $\Sigma_r = 0$, и тогда предельная мощность Γ_m совпадает с мощностью Φ_r поглощенного света и соответственно $\eta_m = 1$.

т.е. однозначно определяются спектральной яркостью излучения K_ν , которая, как известно, вводится равенством

$$dE_\nu = -K_\nu n \omega dv d\sigma d\Omega_\omega dt,$$

где dE_ν — количество лучистой энергии, заключенное в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, которое за время dt переносится через площадку $d\sigma(\mathbf{r})$ со стороны нормали \mathbf{n} к $d\sigma$ внутрь элементарного телесного угла $d\Omega_\omega$ в направлении единичного вектора ω .

Считая $K_\nu(\mathbf{r}, \omega)$ заданной, найдем, таким образом, что предельная мощность

$$\Gamma_m = - \int (\mathbf{K} - T\mathbf{L}) n d\sigma. \quad (2)$$

Здесь $d\sigma$ — элемент поверхности реактора (с внешней нормалью \mathbf{n}), векторы \mathbf{K} и \mathbf{L} потоков энергии и энтропии излучения (в точке \mathbf{r} поверхности) получаются интегрированием спектральной яркости K_ν и соответственно удельной интенсивности энтропии излучения L_ν ($= L_\nu(K_\nu)$ [9]) по всем частотам и телесным углам

$$\mathbf{K} - T\mathbf{L} = \int d\nu \int d\Omega_\omega \omega (K_\nu - TL_\nu). \quad (3)$$

Для дальнейшего удобно преобразовать поверхностный интеграл (2) в интеграл по объему

$$\Gamma_m = - \int d\tau \operatorname{div}(\mathbf{K} - T\mathbf{L}).$$

Принимая во внимание формулу (3), а также равенство

$$\operatorname{div}[\omega(K_\nu - TL_\nu)] = \omega \nabla(K_\nu - TL_\nu) = \left(1 - T \frac{\partial L_\nu}{\partial K_\nu}\right) \omega \nabla K_\nu,$$

получим далее

$$\Gamma_m = - \int d\tau \int d\nu \int d\Omega_\omega (1 - T/T_\nu) \omega \nabla K_\nu, \quad (2')$$

где, следовательно, $d\tau$ — элемент объема реакционной смеси, $T_\nu = (\partial L_\nu / \partial K_\nu)^{-1}$ — температура светового луча частоты ν .

Введем теперь объемную плотность γ скорости Γ генерации свободной энергии фотохимическим реактором

$$\Gamma = \int \gamma d\tau.$$

Неравенство (1) с учетом (2') принимает тогда вид

$$\int \gamma d\tau \leq - \int d\tau \int d\nu \int d\Omega_\omega (1 - T/T_\nu) \omega \nabla K_\nu. \quad (1')$$

Исходное соотношение (1) и соответственно неравенство (1') вытекают из законов термодинамики в их "глобальной" формулировке. Оба начала справедливости, как известно, и в "локальной" форме. В частности, второе начало утверждает, что (в любом случае) существенно неотрицательна не только скорость возникновения энтропии в той или иной системе, но также и объемная плотность этой величины (в каждой точке системы) [10]. Применительно к нашей задаче это означает, что из неравенства сумм в обеих частях (1') мы вправе заключить о неравенстве отдельных слагаемых. Принимая еще во внимание (стационарное) уравнение переноса лучистой энергии [11]

$$\omega \nabla K_\nu = -\alpha_\nu K_\nu + \varepsilon_\nu,$$

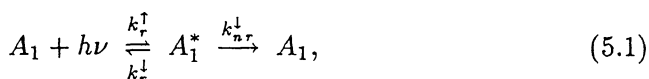
получим вместо (1')

$$\gamma \leq \int d\nu \int d\Omega_\omega (1 - T/T_\nu)(\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu) = \gamma_m, \quad (4)$$

где α_ν , ε_ν — коэффициенты поглощения и испускания излучения рассматриваемой средой.⁵

2. Неравенство (4) носит совершенно общий характер и в той мере, в какой справедлива "энтропийная модель света", должно выполняться для произвольного стационарного фотоэндоэргического процесса. Чтобы выявить физическое содержание столь общего соотношения, мы "проверим" его теперь на конкретном примере фотохимической реакции и с этой целью попытаемся получить верхнюю оценку величины γ , не обращая более к термодинамическим ("энтропийным") свойствам света и опираясь на одни только соображения кинетического характера.

Примем, что в реакторе (при постоянных давлении p и температуре T) протекают следующие процессы:



⁵ Отметим, что, вообще говоря, $\alpha_\nu = \alpha_{\nu 0} + \alpha'_\nu$ и $\varepsilon_\nu = \varepsilon_{\nu 0} + \varepsilon'_\nu$, где $\alpha_{\nu 0}$, $\varepsilon_{\nu 0}$ относятся к "истинному" поглощению и испусканию, а α'_ν и ε'_ν обусловлены (возможным) рассеянием излучения (без изменения частоты). В силу так называемой "теоремы взаимности" $\int d\Omega_\omega (\alpha'_\nu K_\nu - \varepsilon'_\nu) = 0$, и поэтому интеграл $\int d\Omega_\omega (\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu) = \int d\Omega_\omega (\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0})$, т.е. определяет (отнесенную к единичному интервалу частот) полную (net) мощность излучения частоты ν , поглощаемого в единичном объеме реакционной смеси. Что касается интеграла $\int d\Omega_\omega (T/T_\nu)(\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu)$, то здесь замена $\alpha_\nu \rightarrow \alpha_{\nu 0}$, $\varepsilon_\nu \rightarrow \varepsilon_{\nu 0}$ в общем случае недопустима (подробнее о роли рассеяния в термодинамике энергозапасующих фото процессов см. в [1]).

где A_1^* обозначает синглетно-возбужденное состояние молекулы A_1 и символами рядом со стрелками обозначены соответствующие константы скоростей.

Введем (отнесенное к единичному объему) приращение $d\xi$ числа случаев образования продуктов A_3 и A_4 в рассматриваемой реакции. В согласии с определением имеем тогда

$$\gamma = \frac{dG}{d\xi} \dot{\xi}. \quad (6)$$

Приращение $dG/d\xi$ свободной энергии в (эндоэргической, по предположению) реакции $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$ есть разность⁶

$$dG/d\xi = (\mu_3 + \mu_4) - (\mu_1 + \mu_2)$$

или, что то же,

$$\frac{dG}{d\xi} = [(\mu_3 + \mu_4) - (\mu_1^* + \mu_2)] + (\mu_1^* - \mu_1) = \frac{d\tilde{G}}{d\xi} + \Delta\mu,$$

где μ_i, μ_1^* — химические потенциалы соответственно i -го компонента и молекул A_1 в возбужденном состоянии.⁷

В этом равенстве изменение $d\tilde{G}/d\xi$ термодинамического потенциала в самопроизвольной (по предположению) реакции (5.2) есть величина отрицательная и, стало быть,

$$dG/d\xi \leq \Delta\mu. \quad (7)$$

В соответствии с принятой схемой процессов в реакторе имеем далее

$$\dot{\xi} = k_q[A_1^*][A_2] - k_b[A_3][A_4] \leq k_q[A_1^*][A_2]. \quad (8)$$

Подставим верхние оценки (7) и (8) для $dG/d\xi$ и $\dot{\xi}$ в (6). Это дает

$$\gamma \leq k_q[A_1^*][A_2]\Delta\mu. \quad (9)$$

Ограничившись приближением слабого раствора, оценим теперь разность $\Delta\mu$ химических потенциалов частиц A_1 в синглетно-возбужденном и основном состояниях. В указанном приближении [12]

$$\Delta\mu = \delta\mu^0(p, T) + kT \ln \left([A_1^*]/[A_1] \right). \quad (10)$$

⁶ Строго говоря, в формуле (6) должно фигурировать приращение $dF/d\xi$ свободной энергии Гельмгольца, а не Гиббса. Мы считаем, однако, что рассматриваемые процессы не сопровождаются сколько-нибудь заметным изменением объема реакционной смеси и потому $dF/d\xi \approx dG/d\xi$. Замена F на G оправдана тем, очевидно, обстоятельством, что в случае изобарно-изотермических процессов оперировать термодинамическим потенциалом G несравненно удобнее, нежели свободной энергией F .

⁷ В неравновесной системе введение химического потенциала для совокупности частиц, находящихся в возбужденном состоянии, возможно, если подсистема, как говорят, "термализована" по отношению к термостату. В конденсированных средах (и, в частности, в растворах) это условие почти заведомо выполняется.

При стационарном течении реакции концентрации $[A_1^*]$ и $[A_1]$ связаны равенством (см. (5.1), (5.2))

$$k_r^{\downarrow}[A_1] - (k_r^{\downarrow} + k_{nr}^{\downarrow})[A_1^*] - k_q[A_1^*][A_2] = 0, \quad (11)$$

откуда следует, что

$$\frac{[A_1^*]}{[A_1]} = \frac{k_r^{\downarrow}}{k_r^{\downarrow} + k_{nr}^{\downarrow} + k_q[A_2]} \leq \frac{k_r^{\downarrow}}{k_r^{\downarrow}}. \quad (12)$$

Дальнейшие выкладки существенно упрощаются, если поле излучения в любой точке реактора считать изотропным (полагая тем самым, что реакция инициируется диффузным светом) и принять, кроме того, что спектр поглощения молекулы A_1 представлен одной узкой линией в окрестности некоторой частоты ν . В этих предположениях для термализованной системы справедливо следующее соотношение между константами скоростей радиационного заселения и соответственно распада состояния A_1^* [1,13]

$$\frac{k_r^{\downarrow}}{k_r^{\uparrow}} = \frac{n_\nu}{1 + n_\nu} \exp\left[(h\nu - \Delta\mu^0)/kT\right]. \quad (13)$$

Здесь $\Delta\mu^0$ имеет тот же смысл, что и в формуле (10), n_ν — число квантов на осциллятор поля излучения (в данной точке реактора)

$$n_\nu = c^2 K_\nu / 2h\nu^3,$$

где c — скорость света и h — постоянная Планка.

С учетом (13) и (12) формула (10) приводит к искомому результату

$$\Delta\mu \leq h\nu \left(1 - \frac{kT}{h\nu} \ln \frac{1 + n_\nu}{n_\nu}\right). \quad (14)$$

Для оценки фигурирующего в правой части (9) произведения $k_q[A_1^*][A_2]$ воспользуемся равенством (11), которое (после умножения обеих его частей на $h\nu$) запишем в виде

$$h\nu k_q[A_1^*][A_2] = h\nu (k_r^{\uparrow}[A_1] - k_r^{\downarrow}[A_1^*]) - \nu k k_{nr}^{\downarrow}[A_1^*]. \quad (15)$$

Первое слагаемое в правой части этой формулы равно полной (net) мощности излучения, поглощаемого единичным объемом реакционной смеси. Обозначая эту величину через φ_r , получаем из (15)

$$k_q[A_1^*][A_2] \leq \varphi_r h\nu. \quad (16)$$

Из неравенств (14) и (16) вытекает следующий окончательный результат для “кинетического” предела $\tilde{\gamma}_m$ скорости γ генерации свободной энергии в единичном объеме реактора:

$$\gamma \leq \varphi_r \left(1 - \frac{kT}{h\nu} \ln \frac{1 + n_\nu}{n_\nu}\right) = \tilde{\gamma}_m. \quad (17)$$

3. Сравним теперь результат (17), полученный, если угодно, “интегрированием уравнений движения” рассматриваемой системы с термодинамическим пределом γ_m величины γ (формула (4)), который мы получили (если продолжить аналогию с механикой) из “законов сохранения”, совершенно не вникая в детальный механизм протекающих в системе процессов.

При изотропии поля излучения в объеме реактора рассеяние можно не принимать во внимание и положить в формуле (4) $\alpha_\nu = \alpha_{\nu 0}$, $\varepsilon_\nu = \varepsilon_{\nu 0}$ (ср. сноску ⁵); кроме того, в этом случае интегрирование по $d\Omega_\omega$ сводится к умножению подынтегрального выражения на 4π

$$\gamma_m = 4\pi \int d\nu (1 - T/T_\nu)(\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0}).$$

По предположению рассматриваемая среда поглощает (а следовательно, в согласии с законом Кирхгофа (см. также (13)), и испускает) в малой окрестности $\Delta\nu$ некоторой частоты ν . Предыдущее равенство принимает поэтому вид

$$\gamma_m = 4\pi \Delta\nu (\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0})(1 - T/T_\nu)$$

или

$$\gamma_m = \varphi_r (1 - T/T_\nu), \quad (18)$$

где введено уже встречавшееся прежде обозначение φ_r для мощности поглощаемого (единичным объемом среды) излучения $\varphi_r = 4\pi \Delta\nu (\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0})$.

Фигурирующая в формуле (18) температура T_ν излучения частоты ν однозначно связана с числом n_ν квантов на осциллятор поля [9]

$$T_\nu^{-1} = (k/h\nu) \ln(1 + 1/n_\nu).$$

Подставив это выражение в (18), заключаем, что, как и должно, величина γ_m в точности совпадает с кинетическим пределом $\tilde{\gamma}_m$ из равенства (17). Совпадают, разумеется, и предельные значения энергетического выхода рассматриваемого процесса, а именно

$$\tilde{\eta}_m = \tilde{\gamma}_m / \varphi_r = 1 - T/T_\nu = \gamma_m / \varphi_r = \eta_m.$$

Выпишем в заключение требования на параметры системы, при выполнении которых реальный КПД преобразования энергии света (т.е. величина $\eta = \gamma / \varphi_r$) достигает своего предельного значения. Возвращаясь к выкладкам предыдущего раздела, легко установить, что эти требования суть а) скорость безызлучательной дезактивации возбужденного состояния A_1^* должна быть существенно ниже скорости радиационного его распада

$$k_{nr}^{\downarrow} + k_q[A_2] \ll k_r^{\downarrow};$$

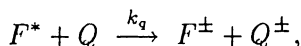
б) скорость реакции (5.3) должна быть много меньше скорости прямой реакции (5.2)

$$k_b[A_3][A_4] \ll k_q[A_1^*][A_2];$$

с) наконец, сродство — $d\tilde{G}/d\xi$ реакции (5.2) должно быть много меньше разности $\Delta\mu$ химических потенциалов молекул A_1 в возбужденном и основном состояниях

$$|d\tilde{G}/d\xi| \ll \Delta\mu.$$

Хорошо известно (см., например, [6]), что в растворах типичных донорно-акцепторных систем бимолекулярная константа k_q скорости тушения флуоресценции одного из реагентов существенным и регулярным образом зависит от стандартного изменения $\tilde{\Delta}G^0$ свободной энергии (Гиббса) в реакции



а именно, k_q обращается в нуль, если $\tilde{\Delta}G^0 \gtrsim 5$ ккал/моль, монотонно увеличивается с уменьшением $\tilde{\Delta}G^0$, достигая при $\tilde{\Delta}G^0 \leq -10$ ккал/моль значения "диффузионной константы".

В соответствии с определением

$$\tilde{\Delta}G^0 = \mu_{F^\pm}^0 + \mu_{Q^\mp}^0 - \mu_{F^*}^0 - \mu_F^0 = \Delta G^0 - \Delta\mu^0.$$

Здесь μ_X^0 обозначает стандартное значение химического потенциала соответствующей частицы; ΔG^0 — стандартное изменение изобарного потенциала в "темновой" реакции переноса электрона между F и Q ; $\Delta\mu^0 (= \mu_{F^*}^0 - \mu_F^0)$ есть стандартное значение разности химических потенциалов реагента F в синглетно-возбужденном и основном состояниях. Величина $\Delta\mu^0$, физический смысл которой (по крайней мере для слабых растворов) вполне определен равенством

$$[F^*]^{eq}/[F]^{eq} = \exp(-\Delta\mu^0/kT),$$

где k — постоянная Больцмана и значок eq указывает на состояние термодинамического равновесия (отвечающего температуре раствора T), обыкновенно равна или только незначительно отличается от энергии $\Delta E_{0,0}$ так называемого 0-0-перехода между состояниями F и F^*

$$\Delta\mu^0 = \Delta E_{0,0} = h\nu_{0,0},$$

если через $\nu_{0,0}$ обозначить соответствующую 0-0-переходу частоту в спектрах поглощения и флуоресценции молекулы F .

Таким образом,

$$k_q = k_q(\Delta G^0 - h\nu_{0,0}), \quad (\text{II})$$

т.е. (при прочих равных условиях) k_q определяется внутренними свойствами участвующих в реакции молекул и во всяком случае никак не должна зависеть, например, от ... интенсивности возбуждающего реакцию света. Но как раз такую зависимость и пытались обнаружить в своих опытах авторы [4,5], фотовосстанавливая оксазин-1-перхлорат рядом доноров электрона. Никакой зависимости константы k_q от интенсивности света обнаружить, разумеется, не удалось, откуда и был сделан вывод о ... справедливости "безэнтропийной модели света"! Авторы руководствовались при этом следующими соображениями.

Без всяких (теоретических или опытных) к тому оснований принимается, во-первых, что описанным выше образом k_q зависит не от величины ΔG^0 , а от комбинации вида

$$\Delta G = \Delta G^0 - \eta h\nu_{0,0},$$

где $\Delta G^0 (> 0)$ и $\nu_{0,0}$ имеют тот же смысл, что и в формуле (П1): η — “эффективность преобразования световой энергии в химическую свободную энергию”.

По предсказаниям, “энтропийной модели” предельное значение величины η (а следовательно, и самое значение η) падает с уменьшением интенсивности света; разность ΔG при этом соответственно увеличивается, и, таким образом, если “энтропийная модель света” отвечает реальности, то при достаточно низких уровнях освещения раствора следует ожидать, по логике авторов такого построения, заметного падения скорости тушения флуоресценции красителя.

В опытах цитируемых авторов, как уже было сказано, величина k_q никак не реагировала на изменение интенсивности освещения и во всех случаях полученные данные соответствовали значению $\eta = 1$, лишний раз подтверждая тем самым, не более того, справедливость соотношения (П1), которое не имеет, однако, никакого отношения к проблеме “термодинамической природы света”.

Список литературы

- [1] *Bell L.N., Gudkov N.D.* Thermodynamics of Light Energy Conversion. The Hague: SPB Academic Publishing bv., 1993.
- [2] *Рабинович Е.* Фотосинтез. М.: ИЛ, 1951. Т. 1.
- [3] *Duysens L.N.M.* The Photochemical Apparatus. Its Structure and Function. Upton. New York: Brookhaven Natl. Lab., 1959. P. 10.
- [4] *Suppan P.* // *Chimia.* 1988. Vol. 42. P. 128.
- [5] *Suppan P., Vauthey E.* // *J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry.* 1989. Vol. 49. P. 239.
- [6] *Rehm D., Weller A.* // *Israel J. Chem.* 1970. Vol. 8. P. 259.
- [7] *Гудков Н.Д.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. С. 635.
- [8] *Гудков Н.Д.* // *Химия высоких энергий.* 1980. Т. 14. С. 422.
- [9] *Планк М.* Теория теплового излучения. М.; Л.: ОНТИ, 1935.
- [10] *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960.
- [11] *Соболев В.В.* Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет. М.: ГИТТЛ, 1956.
- [12] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- [13] *Ross R.T.* // *Photochem. Photobiol.* 1975. Vol. 21. P. 401.