

2.3. Zdroje záření

Pro viditelnou a ultrafialovou oblast rozeznáváme v podstatě pět druhů zdrojů, žárovky, výbojky, zářivky, lasery a slunce.

Žárovky

Jsou založeny na faktu, že tělesa vyzařují záření, a že spektrální rozdělení tohoto záření závisí na teplotě (viz záření černého tělesa). Obyčejná žárovka má ve skleněné evakuované baňce wolframové vlákno, které se elektrickým proudem (svým odporem) zahřívá na teplotu cca. 2800 K. Žárovka emituje spojitě viditelné a infračervené záření, s emisním maximem okolo 1100 nm. Žárovky jsou v podstatě zdrojem tepla, protože v oblasti 400 - 600 nm emitují pouze 3,1 % celkové energie a v oblasti 600 - 800 nm 8,3 % energie. Navíc W vlákno se odpařuje a výkon žárovky časem klesá. Proto se do baňky přidává halogen - tzv. halogenky - a to obvykle jod, který se plynným W vytvoří halogenid, jež se na horkém vlákně zpětně rozkládá, čímž prodlužuje dobu života žárovky a navíc zlepšuje její účinnost. Halogenová lampa emituje v oblasti 400 -600 nm 10,7% celkové energie a v oblasti 600 - 800 nm 22,5 %. Teplota vlákna je cca. 3200 K.

Ještě před třiceti lety se psalo, že jsou zkoušeny různé selektivní materiály, např. karbid tantalu nebo oxid hořečnatý a že se dosud nepodařilo překonat technologické problémy. Nedlouho potom vyvinuli ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí n.L. zdroj záření pro viditelnou oblast spektra, založený na tepelném záhřevu oxidu titaničitého.

Uhlíkový oblouk

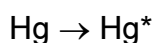
Uhlíkový oblouk vzniká mezi dvěma uhlíkovými elektrodami, přičemž může pracovat jak na střídavém, tak i stejnosměrném proudu. Během hoření se obě elektrody k sobě pomalu přibližují, protože dochází k opalování elektrod rychlostí cca. 5-30 cm/hod. Teplota vyzařování je 3800-6000 K a vzniká intenzivní spojitě záření ve spektrální oblasti od 200 nm do infračervené oblasti (spektrální rozložení je velmi podobné záření černého tělesa při 3800 K). Ve spektru se navíc nachází dvě maxima (píky) 250 a 390 nm, jež jsou charakteristická pro uhlíkové oblouky.

Výbojky

Jsou zdroje založené na spontánní emisi záření vysílaného volnými atomy, které byly termicky excitovány.

Rtuťové výbojky

Rtuť se vyskytuje ve výbojce ve formě par v elektrickém oblouku mezi dvěma elektrodami. Hlavními nositeli elektrického proudu jsou zde volné elektrony a Hg^+ ionty. Srážkami mezi částicemi dochází k excitaci:



a k emisi záření:



Výsledkem je čárové spektrum. Rtuť má dva valenční elektrony ve slupce 6s, které se mohou excitovat. Vznikají tzv. dvuelektronová spektra, kdy jeden elektron je vždy v základním stavu a druhý excitovaný.

Rtuťové výbojky podle pracovního tlaku dělíme na nízkotlaké, středotlaké a vysokotlaké.

Nízkotlaké rtuťové výbojky

Pracují při teplotě okolí a tlaku par rtuti okolo 10^{-1} Pa. Emitují hlavně čáry 253,6 a 184,9 nm. Jedná se o čáry v UV oblasti spektra. Nesmíme ale zapomenout, že čára 185 nm je velmi dobře absorbovatelná ovzduším. Rozdělení energie podle vlnových délek vypadá přibližně následovně (tabulka F.5).

Tabulka F.5 Emise nízkotlaké rtuťové výbojky

$\lambda/\text{nm}/$	Procento z celkové emitované energie	
253,6	65,55	UV celkem 66,37
312,8	0,44	
365,1	0,38	
404,7	0,53	VID celkem 2,63
435,8	1,25	
546,1	0,71	
577,9	0,14	
IČ		celkem 6,0
nezářivé ztráty		celkem 25,0

Z tabulky je zřejmé, že nízkotlaká rtuťová výbojka v podstatě (pro fotochemické účely) emituje pouze čáru 254 nm.

Pro získání představ o výkonech takových lamp se podívejme na lampu TNN 15/32 (příkon 15 W, SRN), tabulka F.6

Tabulka F.6 Emise nízkotlaké rtuťové výbojky TNN 15/32 (příkon 15 W, SRN)

$\lambda/\text{nm}/$	Relativní intenzita	$I / \text{einstein.hod}^{-1} / 10^3$
254	100	45,6
265	0,9	0,8
313	2,8	1,58
366	2,2	1,45
405-408	1,6	1,17
436	1,1	0,86
546	1,6	1,57

Velkou nevýhodou nízkotlakých lamp je jejich značná velikost (délka). Např. 50 W nízkotlaká Hg výbojka má délku cca 1 m, při průměru několik centimetrů. To znamená nízkou intenzitu záření $I_0/\text{einstein}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{dm}^2/$.

Podstatnou výhodou zůstává, že tuto lampu není třeba chladit. Další technická data, která se vztahují k těmto výbojkám udává následující tabulka F.7.

Tabulka F.7 Technická data nízkotlakých rtuťových výbojek typu TNN

Lampa	TNN 30	TNN 150
příkon /W/	30,0	150
vstupní napětí /V/	220	380
zářivý výkon /W/	15	45
hlavní emise /nm/	254	254
délka zářivé zóny /mm/	760	1500
průměr /mm/	16	28

Středotlaké rtuťové výbojky

Pracují při tlaku par rtuti okolo 10^5 Pa, tzn. za vyšších teplot. Emisní spektrum je čárové, ale čáry jsou všeobecně rozšířeny (ostrý gaussovský tvar). Následující tabulka F.8 udává rozdělení energií pro lampu TQ 700 (příkon 500 W, SRN):

Tabulka F.8 Emise středotlaké rtuťové výbojky TQ 700 (příkon 500 W, SRN)

$\lambda/\text{nm}/$	výkon		$\lambda/\text{nm}/$	výkon	
	W	einstein/hod		W	einstein/hod
248	1,3	0,010	334	0,8	0,008
254	7,1	0,054	353	-	-
265	2,9	0,023	366	12,0	0,132
270	0,5	0,004	378	-	-
280	1,3	0,011	405/8	4,0	0,048
289	0,8	0,009	436	8,3	0,108
297	2,0	0,017	536	-	-
302	4,1	0,037	546	9,8	0,161
313	8,3	0,078	577/9	8,6	0,149

Další technická data, která se vztahují k těmto výbojkám udává následující tabulka F.9

Tabulka F.9 Technická data středotlakých rtuťových výbojek typu TQ

Lampa	TQ 700	TQ 1200
příkon (kW/	0,5	1,2
vstupní napětí /V/	220	380
napětí na lampě /V/	125	230
proud na lampě /A/	5,0	5,0
délka zářivé zóny /mm/	180	250
průměr /mm/	23	23

Tento druh výbojek je ve fotochemii nejpoužívanější, protože poskytuje čáry ve viditelné i ultrafialové oblasti spektra. Jelikož teplota lampy je několik set stupňů celsia, je lampu potřeba chladit. Chladit je potřeba i reakční prostředí (nebo mezi lampu a reakční směs umístit vodní filtr), protože lampa emituje také infračervené záření, i když jeho podíl není vysoký (označíme-li relativní intenzitu čáry 366 nm hodnotou 100, pak čára 1014 nm má intenzitu 41, čára 1129 nm 13 a čára 1367 má intenzitu 15).

Vysokotlaké rtuťové výbojky

Pracují při tlaku par rtuti 10^7 Pa, kdy teplota stěny je cca. 1200°C . Vedle rtuti jsou také naplněny inertem (obvykle argonem), který v důsledku vyšší pravděpodobnosti srážek usnadňuje zápal. V průběhu vlastního výboje inertní plyn pozbývá významu.

Teplota v ohnisku výboje je až 5500 K. Spektrum vysokotlakých Hg výbojek má tu vlastnost, že se vedle čar objevuje ještě spojité kontinuum, jehož podíl na celkové intenzitě je tím větší, čím je větší tlak par.

Následující tabulka F.10 udává spektrální rozdělení pro vysokotlakou výbojku TQ 150 (150 W, SRN).

Tabulka F.10 Emise vysokotlaké rtuťové výbojky TQ 150 (příkon 150 W, SRN)

$\lambda/\text{nm}/$	$I \cdot 10^3$ /einstein.hod ⁻¹ /	$\lambda/\text{nm}/$	$I \cdot 10^3$ /einstein.hod ⁻¹ /
248	0,48	313	40,5
254	19,8	334	5,75
265	8,15	366	79
276	1,2	405/8	37
280	4,8	436	57,6
289	4,4	546	105
297	10,9	577/9	108
302	19,6		

Vysokotlaké výbojky nejsou již trubice, ale baňky, kdy např. vysokotlaká výbojka 400 W má baňku o průměru cca. 2 cm. Výbojku je potřeba intenzivně chladit. Mezi výbojku a reakční prostředí je obvykle nutné umístit vodní filtr, který zachytí intenzivní IČ záření.

Sodíkové výbojky

Sodík má jeden elektron v s orbitalu. To znamená, že sodíková výbojka, kde se sodík nachází v podobě par, bude emitovat čárové jednoelektronové spektrum.

Nízkotlaké sodíkové výbojky

Tlak par sodíku je přibližně 0,5 Pa při teplotě stěny asi 270°C. Její charakteristickou vlastností je emise dvojčáry (dubletu) 589 a 589,6 nm. Opět se pro usnadnění zážehu plní vzácným plynem (zde Ne s příměsí Ar).

Vysokotlaké sodíkové výbojky

Sodíkové páry mají při provozu tlak asi $2 \cdot 10^4$ Pa při teplotě stěny trubice okolo 1200°C. Emitují široké čáry okolo 500 nm a 570-620 nm.

Následující tabulka F.11 udává technické údaje pro lampu NaV-TS 400.

Tabulka F.11 Technická data sodíkové výbojky NaV-TS 400

Lampa	NaV-TS 400
příkon /W/	400
vstup. napětí /V/	220
zářivý výkon /W/	130
hlavní emise /nm/	500,570-620
délka zářivé zóny /mm/	205
průměr /mm/	23

Jejich hlavní výhodou je to, že produkují záření o velmi vysoké intenzitě a přitom v úzkém rozmezí vlnových délek.

Halogenidové výbojky

Jedná se o vysokotlaké rtuťové výbojky, jejichž světlo vzniká zářením par rtuti a zářením produktů štěpení halogenidů kovů. Vzhledem i provozními podmínkami jsou stejné jako vysokotlaké výbojky. Nelze přidávat prvky v čistém stavu, neboť by měly při daných teplotách nízký tlak par. Proto se přidávají ve formě halogenidů, obvykle jodidů. Principiálně by šlo použít halogenidy všech kovů, ale mnohé se nedají použít pro jejich agresivitu vůči křemennému sklu - např. Cs, Sr, Mg.

Jelikož průměrná hodnota budícího potenciálu běžně používaných příměsí kovů je nižší než 4 eV, potom v porovnání se rtutí (viz následující tabulka F.12) je celková hustota zářivé energie příměsí podstatně větší než energie čar rtuti. V důsledku toho se spektrum halogenidových výbojek sestává převážně z čar kovových příměsí se superponovanými čarami spektra rtuti.

Tabulka F.12 Budící potenciál a emise jodidů některých kovů

Prvek	Budící potenciál /V/	Vlnová délka /nm/
Li	1,85	671
Na	2,09	589
K	1,61	770
Rb	1,56	795
Cs	1,39	894
Zn	4,03	308
Hg	4,89	254
vlastní J	7,56	164

Nejčastější příměsi jsou NaJ a LiJ.

Xenonové vysokotlaké výbojky

Obsahují xenon za vysokého tlaku (při provozu) okolo $3 \cdot 10^6$ Pa. Emitují zářivé kontinuum v rozsahu od 280 nm až do infračervené oblasti. Maxima emise mají při 400, 850 a 950 nm. Emisní spektrum xenonových výbojek je dosti podobné spektru slunečního záření. Proto se např. testy světlostálosti barviv na textilních materiálech provádí pomocí xenonových výbojek. Samozřejmě, že mezi materiálem a výbojkou musí být umístěn ochranný tepelný filtr (zachycení IČ záření).

Vodíkové resp. deuteriové výbojky

Vysílají zářivé kontinuum v rozmezí vlnových délek od 180 po cca. 350 nm s maximem emise okolo 280 nm. Jejich zářivý výkon je ale velmi malý a proto se v podstatě používají pouze ve spektrálních přístrojích.

Nízkotlaké výbojky s náplní inertních plynů

Používají se k přípravě záření v hluboké UV oblasti spektra. Jako plynové náplně se nejčastěji používají Xe a Kr (tabulka F.13).

Tabulka F.13 Budící potenciál a emise inertních prvků

Prvek	Budící potenciál /V/	Vlnová délka /nm/
He	20,86	59,16
Ne	16,52	74,3
Ar	11,6	106,7
Kr	9,91	123,6
Xe	8,45	146,9

Zdroje založené na luminiscenci pevných látek (zářivky)

Jedná se o kombinovaný zdroj, kdy UV záření, pocházející od čar par rtuti (nejčastěji čára 254 nm), se zachytí (absorbce) vrstvou luminoforu naneseného na vnější stěně zářivky a přemění na záření viditelné, resp. o delších vlnových délkách, než je záření budící (založeno na principu luminiscence - viz Jablonského diagram). Čili zářivka je zdroj, jehož spektrum je výsledkem superpozice čar rtuti (neabsorbovaných) a emisního spektra luminoforu.

Samozřejmě luminofor se volí takový, abychom dostali emisi v potřebné oblasti spektra. Např. zářivky určené pro osvětlování místností mají luminofor, který emituje v červené oblasti spektra, protože záření těchto vlnových délek je u rtuťových vysokotlakých výbojek malé (tabulka F.14)

Tabulka F.14 Emise některých luminoforů

Složení	Aktivátor	Budící záření /nm/	emise /nm/
3Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaFCl	Sb	254	480
CaWO ₄	Sn	254	460
(SrMgBa) ₃ (PO ₄) ₂	Sn	254	630
YVSiO ₄	Eu	366	620
(Y, Eu) ₂ O ₃	Eu	254	610

Slunce

Životodárným zdrojem záření na zemi je slunce. Není účelem této práce popisovat fotosyntézu a všechny fotoprocesy v přírodě. Z průmyslového hlediska je sluneční záření málo intenzivní - solární konstanta je v současnosti 1367 W/m² (tento údaj platí ve výšce 11,5 km). Mimo atmosféru lze distribuci energie v závislosti na vlnové délce aproximovat zářením černého tělesa při 6000 K. Absorpce záření atmosférou však významně tuto distribuci mění. Následující tabulka F.15 ukazuje závislost intenzity slunečního záření na vlnové délce a to v poledne, za jasného dne, v půli léta v Ohio (Cleveland, USA).

Tabulka F.15 Emise slunce (léto, Cleveland, USA)

λ/nm/	μW/cm ²	λ/nm/	μW/cm ²
300	5,2	420	600
310	47,5	430	617
320	125	440	627
330	204	450	669
340	233	460	726
355	259	470	743
370	325	480	743
385	333	490	732
400	433	500	718

V UV oblasti od 300 do 370 nm je celková intenzita slunečního záření 1198 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. I když sluneční záření je plošně málo intenzivní, lze jej koncentrovat a využívat např. pro energetické účely. Použijeme-li parabolické zrcadlo průměru 50 - 150 cm pro fokusaci záření, pak použitelný výkon v ohnisku je cca. 204 W, z toho ovšem v oblasti 350 - 400 nm pouze 3,1 W.

Z průmyslového hlediska se také nesmí zapomínat na možnost využití slunečního záření v čističkách odpadních vod - ve vyhřívacích rybnících.

Lasery

Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) je neklasický zdroj světla, založený na principu stimulované emise v prostředí, v němž byla vyvolána inverze stavů. Inverzi stavů, tedy prostředí, v němž je vyšší populace excitovaného stavu než stavu základního, lze vytvořit dodáním dostatečné energie (čerpáním, buzením), přičemž její forma může být nejrůznější (optické záření, el. proud nebo náboj, paprsek elektronů, energie chemických nebo jaderných reakcí). Z chemického hlediska může jít o stavy látek v nejrůznějších skupenství: pevné látky (krystaly dopované různými atomy nebo dopovaná skla), kapaliny (roztoky barviv, chelátů, atd.), nebo plyny (molekuly, atomy i ionty). Vlnové délky laserového záření se pohybují od UV oblasti, přes viditelnou, blízkou IR až po dalekou IR (infračervenou) a to podle charakteru prostředí, v němž byla stimulovaná emise vyvolána, přesněji řečeno v závislosti na energetickém rozdílu mezi základním a excitovaným stavem, mezi nimiž zmíněný optický přechod probíhá.

Podle typu energetického čerpání a rezonátoru, v němž je aktivní prostředí umístěno, může být laserové světlo kontinuální v čase a nebo ve formě krátkých (10^{-3} - 10^{-13} s) pulsů. V pulsním režimu mohou pracovat všechny lasery, v kontinuálním jen některé.

Laserové záření má některé vlastnosti, které jsou u klasických zdrojů nedosažitelné: časovou a prostorovou koherentnost, která není z fotochemického hlediska podstatná, vysokou monochromaticnost, ostrou polarizovanost světla, nízkou divergenci paprsku a u pulsních laserů je možný i velmi vysoký výkon.

V následující tabulce F.16 uvádíme některé komerčně běžně dostupné typy laserů převážně z UV a viditelné oblasti, které jsou pro fotochemii důležité.

Tabulka F.16 Emise některých laserů

	$\lambda/\text{nm}/$	Laserové prostředí	Typ laseru
UV	193 (175) 248 (222) 354 (308) 337	ArF (ArCl) KrF (KrCl) XeF (XeCl) N ₂	excimerové
VIS	442	He - Cd*	iontové
	458, 466, 473, 476, 488, 436, 436, 502, 521	Ar*	
	468, 476, 482, 514, 568, 647, 676	Kr*	
	624	He - Ne	
	694	Cr*Al ₂ O ₄	rubínový
IR	850 - 900	GaAs	λ závisí na teplotě
	1065	Nd* - YAG	YAG = yttrium aluminium granát
	10600	CO ₂	

Excimerové, dusíkové, argonové iontové lasery nebo vyšší harmonické frekvence Nd* - YAG laseru se často používají jako budící zdroje pro barvivové lasery. V nich je aktivní prostředí tvořeno roztokem silně fluoreskujícího organického barviva (např. rhodaminy, kumariny, cyaniny apod.). Vhodnou volbou barviva a délky rezonátoru lze pak ladit výstup laseru na prakticky libovolnou vlnovou délku z viditelné a blízké IR oblasti světla.

Lasery rozhodně nejsou běžně používanými fotochemickými zdroji. Jejich ultrakrátké pulsy slouží často jako excitační záření umožňující studovat primární fotochemické procesy pomocí nano- a pikosekundové časově rozlišitelné absorpční nebo fluorescenční spektroskopie. Ostrá a přitom laditelná monochromaticnost je využívána pro selektivní excitaci atomů a molekul - např. při fotochemické separaci izotopů (UF₈). Nedávno byl patentován postup přípravy previtaminu D₃ pomocí dusíkového laseru. Zde se využívá faktu, že laserový puls je tak krátký (cca 1ns), že pouze umožní excitaci 7-dehydrocholesterolu a tím vznik previtaminu D₃, ale skončí dříve, než je previtaminu vytvořeno takové množství, aby také pohltilo excitační záření a došlo k nežádoucím následným reakcím.

Multifotonová absorpce záření některých IR laserů (např. CO₂) bývá používána pro excitaci molekul do vyšších vibračních hladin základního stavu. Touto metodou by se daly teoreticky selektivně rozrušit libovolné chemické vazby v molekule, nicméně celá tato metoda je v ranných stádiích výzkumu.

Příprava monochromatického záření

S výjimkou laserů, sodíkových a nízkotlakých rtuťových výbojek produkuje zdroje polychromatického záření. Ve fotochemické praxi je obvykle potřeba záření pouze o určitých vlnových délkách (pro excitaci $A \rightarrow A^*$), přičemž ostatní záření (o jiných vlnových délkách) je v lepším případě neúčinné, v horším případě může způsobovat nežádoucí vedlejší nebo následné reakce a snižovat tak výtěžek reakce. U průmyslových fotoreaktorů přichází v podstatě do úvahy použití absorpčních roztoků a nebo „barevných“ skel. Následující tabulka F.17 ukazuje příklady absorpčních roztoků.

Tabulka F.17 Složení kapalných vodních filtrů

Oblast propustnosti v nm	Složení roztoku
300 ... 340	1.75M NiSO ₄ .6H ₂ O + 0.5 CoSO ₄ .7H ₂ O
320 ... 370	0.16M CuSO ₄ .5H ₂ O + 1.2M NiSO ₄ .6H ₂ O + 2.13M CoSO ₄ .7H ₂ O + 0.42M KNO ₃
400 a výše	1M NaNO ₂ (L = 2 cm)
500 a výše	1M K ₂ CrO ₄ (L = 2 cm)

2.4. Reakční prostředí

Fotochemické syntézy se v naprosté většině případů uskutečňují v kapalně homogenní fázi (i když v poslední době se hodně rozvíjí micelární fotochemie). Jako reakční prostředí se používá řada rozpouštědel, na které klademe stejné požadavky jako u „obyčejných reakcí“, tj. polarita rozpouštědla (aby se výchozí reakční komponenty rozpustily), bod varu, viskozita, cena a podobně. U fotochemických reakcí k těmto přistupují ještě optické vlastnosti, především spektrální propustnost rozpouštědla. Například nelze uskutečnit fotoreakci, kde iniciační záření bude 254 nm a jako rozpouštědlo zvolit např. aromát. Následující tabulka F.18 dává přehled běžných rozpouštědel, používaných ve fotochemii.

Tabulka F.18 Vlastnosti některých rozpouštědel

Rozpouštědlo	Bod varu <i>t</i> ^o C/	<i>n</i> _D ²⁰	Hranice pro 50 % propustnost v nm (<i>l</i> = 1cm)
n-pentan	36,2	1,3577	200
n-hexan	68,7	1,3754	200
n-heptan	98,4	1,3877	200
n-oktan	125,6	1,3976	200
i-oktan	116,0	1,3916	205
cyklohexan	80,8	1,4268	220
benzen	80,2	1,5014	283
toluen	110,8	1,4969	285
C ₂ H ₅ J	72,3	1,5131	362
CH ₃ Cl	40,7	1,4237	235
CHCl ₃	61,2	1,4460	250
CCl ₄	76,7	1,4604	270
H ₂ O	100,0	1,3330	190
CH ₃ OH	64,7	1,3286	200
C ₂ H ₅ OH	78,2	1,3623	200
2-propanol	82,0	1,3776	218
diethylether	34,6	1,3526	220
tetrahydrofuran	65,7	1,4050	250
dioxan	101,3	1,4232	235
CH ₃ CN	81,6	1,3442	210
CH ₃ COOC ₂ H ₅	77,1	1,3726	250
CH ₃ COOH	118,1	1,3718	250
CH ₃ COCH ₃	56,1	1,3589	335
HCON(CH ₃) ₂	153,0	1,4294	275
SO ₂ (CH ₃) ₂	56,0	1,4770	282
pyridin	115,8	1,5092	310