

Лекция 16.

Фотохимические реакции.

Р. стр. 374-392

Особенности фотохимических процессов.

Принцип Франка – Кондона.

Рассмотрим двухатомную молекулу A_2 .

Для основного электронного состояния устойчивой молекулы кривая потенциальной энергии (потенциальная поверхность) выглядит так:

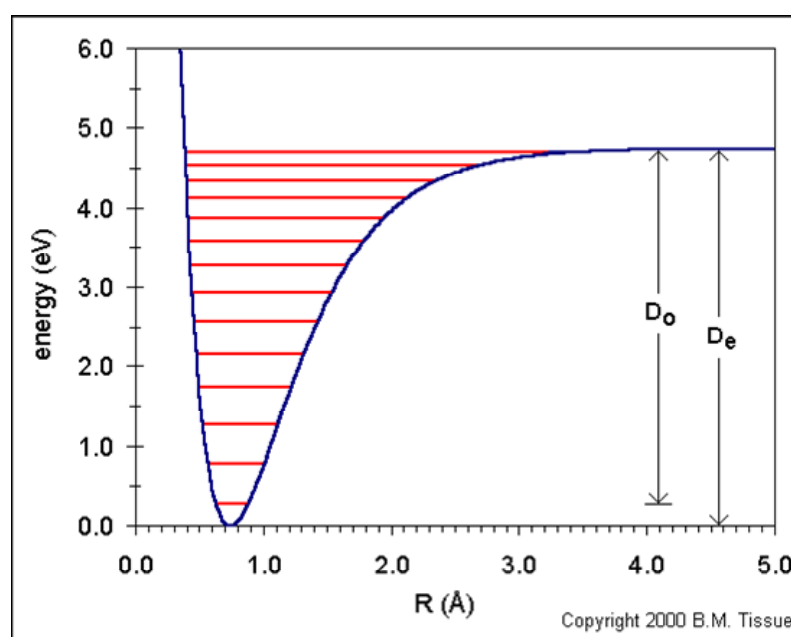


Рис. 1. Кривая (поверхность) потенциальной энергии молекулы A_2 для основного электронного уровня. Красные отрезки – уровни колебательной энергии. Разность между D_e и D_0 - это энергия нулевого колебательного уровня молекулы. Наиболее вероятное межатомное расстояние – середина нулевого колебательного уровня.

Выше по энергии находятся возбужденные электронные состояния молекулы A_2 (см. рисунки 2 а,б,в,г). Обычно разница между энергиями электронных состояний - несколько сот кДж/моль, что превышает энергию диссоциации молекулы в основном состоянии.

Для проведения фотохимических реакций используется свет с длинами волн, λ , от 100 до 1000 нм (ультрафиолет и видимый свет). Такие кванты имеют энергию $h\nu = hc/\lambda$ 1200-120 кДж моль⁻¹.

Молекула в электронно - возбужденном состоянии имеет иную геометрию, по сравнению с основным электронным состоянием. Для двухатомной молекулы это означает - другое межатомное расстояние, другое положение минимума кривой или даже отсутствие такого минимума. Молекула, находящаяся на основном электронном уровне захватывает фотон, т.е. адсорбирует энергию $h\nu$, и *вертикально*, сохраняя межъядерное расстояние переходит в электронно - возбужденное состояние, попадает на верхнюю кривую. При средних температурах большая часть молекул A_2 находится на нулевом колебательном уровне основного электронного состояния и отсюда начинает свое «движение вверх» (см. рисунки 2). Энергия поглощенного фотона должна быть равна разнице энергий уровней, между которыми происходит переход. Переход происходит вертикально, поскольку характерное время процесса - 10^{-16} сек, а характерное время движения ядер 10^{-12} сек, и за время перехода ядра не успевают изменить своё положение. Утверждение о вертикальности перехода называется *принципом Франка-Кондона*.

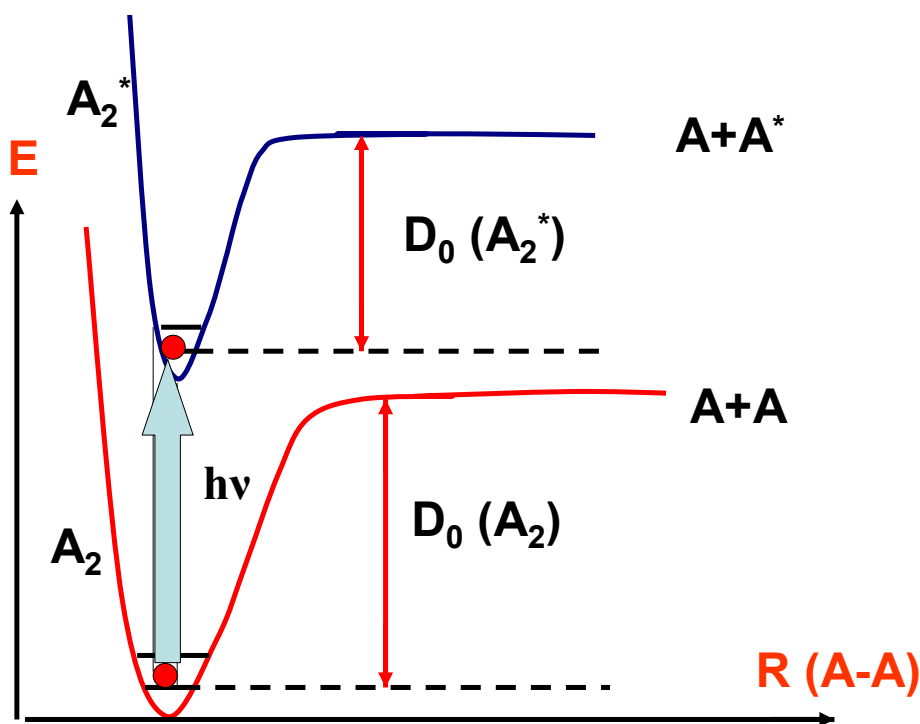


Рис. 2(а). Переход молекулы A_2 из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света $h\nu$. Переход происходит *вертикально*, т.е. без изменения межатомного расстояния. Кривая потенциальной энергии A_2^* расположена над кривой A_2 . Диссоциация A_2^* под действием света не наблюдается.

Судьба возбужденной частицы зависит от расположения и формы верхней потенциальной кривой (см. рисунки 2 (а), (б), (в)). В случае (а) захват фотона не приводит к диссоциации молекулы A_2 . Можно наблюдать спектр поглощения ($УФ$ - видимый спектр) A_2 . Возможны чисто электронные переходы (например, самый вероятный: с нулевого колебательного уровня основного электронного состояния на нулевой колебательный уровень электронно-возбужденного состояния). Переход с нулевого колебательного уровня нижней кривой на, допустим, первый колебательный уровень верхней кривой называется электронно-колебательным или вибронным (vibro-electron).

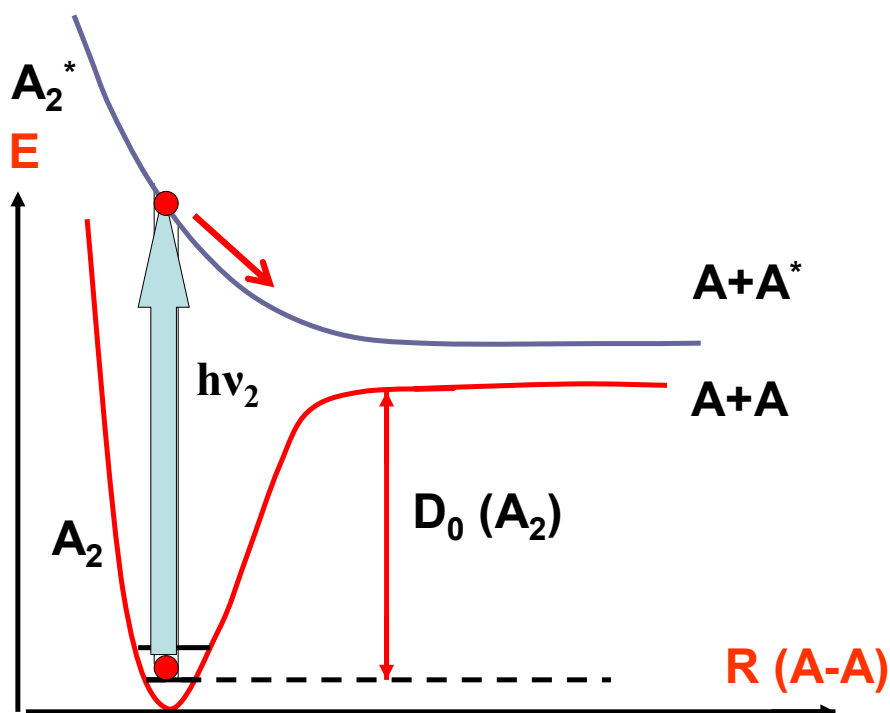


Рис. 2(б). Переход молекулы A_2 из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света $h\nu$. Кривая потенциальной энергии A_2^* не имеет минимума. Наблюдается диссоциация A_2 под действием света.

В случае (б) молекула A_2^* в электронно-возбужденном состоянии неустойчива и распадется на атомы уже при первом колебании. В результате распада могут образовываться электронно-возбужденные или невозбужденные атомы A и A^* .

В случае (с) кривая потенциальной энергии возбужденного состояния «сдвинута вправо».

В результате молекула A_2 с нулевого колебательного уровня основного состояния при вертикальном переходе попадает на участок кривой возбужденного состояния с энергиями превышающими энергию диссоциации D_0^* . При колебании в A_2^* произойдет диссоциация.

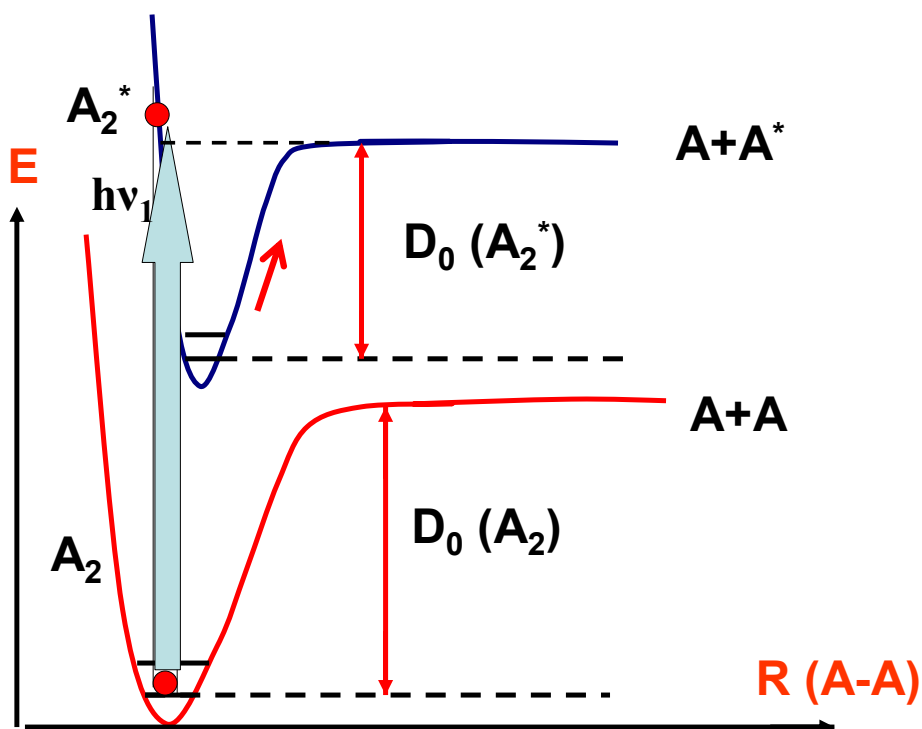


Рис. 2(в). Переход молекулы A_2 из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света $h\nu$. Кривая потенциальной энергии A_2^* смещена вправо относительно кривой A_2 . Наблюдается диссоциация A_2 под действием света.

На рисунке 2 (г) вертикальный переход разобран более подробно. Обсуждается *вероятность* различных вертикальных переходов. Расположение потенциальных кривых похоже на случай 2(а).

Вероятность перехода

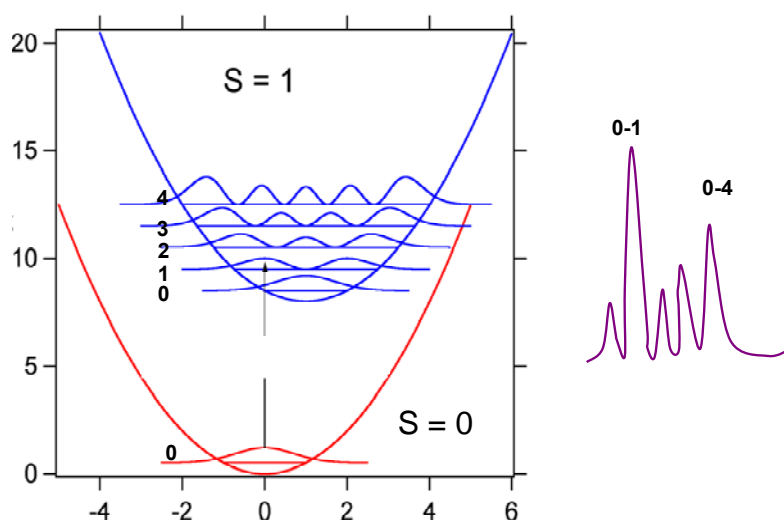


Рис. 2(г). Вероятность любого вертикального перехода определяется произведением вероятностей для частицы иметь данное межатомное расстояние на исходном и конечном уровнях. Волнистые линии на уровнях – это вероятности иметь данное межатомное расстояние. Справа – интенсивности переходов с основного $S=0$ на первый $S=1$ электронный уровень (качественная картинка). Она соответствует изображенному на рисунке слева расположению потенциальных кривых. Видно, что наиболее вероятным является переход 0-1. Такой переход начинается в максимуме «красной линии» и заканчивается в максимуме «синей». Вероятен и переход 0-4. Переход 0-0 маловероятен. Для разных переходов нужны разные кванты света, но предполагается, что все они есть в нашем световом пучке!

Если мы хотим добиться диссоциации молекулы A_2 , то нужно обсуждать вероятность вертикальных переходов, при которых частица на кривой для возбужденного состояния окажется выше диссоциационного предела. Для случая 2(б) такая вероятность практически равна 100%. При расположении кривых 2(в) вероятность переходов, приводящих к диссоциации, обсуждается на следующем рисунке:

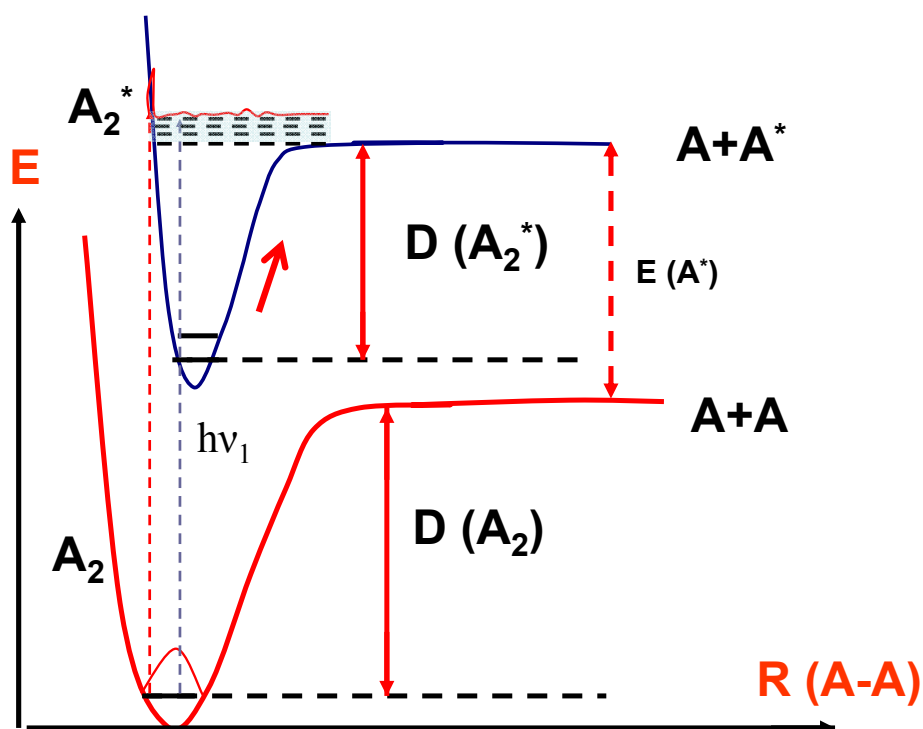


Рис. 2(д). Вертикальный переход в область выше диссоционного предела для A_2^* . В этой области уровни энергии расположены близко друг к другу (непрерывный спектр), а частицу A_2^* с определенной вероятностью можно обнаружить только на контуре синей кривой. При облучении квантами света с частотой ν_1 вертикальный переход по синей пунктирной линии маловероятен. Переход по красной пунктирной линии вероятен и приводит к диссоциации A_2^* . Если бы кривая для возбужденного состояния была сдвинута немного влево, переход в область выше диссоционного предела стал бы невозможен (так на рис.2(а)). Понятно, что относительное расположение потенциальных кривых *изменить нельзя*.

Двухквантовые процессы.

Такие переходы должны происходить последовательно по схеме:



Второй квант не равен первому, потому, что разница между энергиями электронных уровней - разная! Вероятность двухквантовых процессов гораздо ниже вероятности захвата одного кванта. Только с появлением лазеров многофотонные переходы стали осуществляться в лабораторных экспериментах.

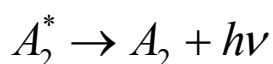
В семидесятых годах прошлого века были открыты многофотонные процессы с участием инфракрасных квантов. Энергия таких квантов составляет 20-30 кДж/моль, на порядок – полтора ниже, чем энергия квантов видимого цвета. Для фотодиссоциации молекул в этом случае необходим последовательный захват десятка квантов. *Инфракрасная многофотонная диссоциация молекул под действием лазера* – реально наблюдаемый процесс.

Процессы с участием электронно-возбужденной молекулы.

Время жизни молекул в электронно-возбужденном состоянии мало (речь идет о неравновесных концентрациях!)

Возбужденная молекула A_2^* может:

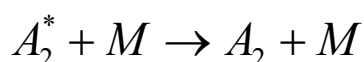
а) Вернуться в основное электронное состояние за счет *флуоресценции*. Тогда энергия возбуждения излучается в виде кванта



Флуоресценция - это чисто электронный переход. Частица с основного колебательного уровня возбужденного электронного состояния переходит на *основной – основного*.

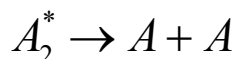
Характерное время процесса: 10^{-8} сек.

б) Вернуться в основное электронное состояние за счет столкновения с невозбужденной частицей (тушение!). Тогда энергии возбуждения переходит в кинетическую энергию столкнувшихся частиц:

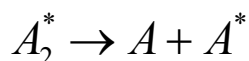


Характерное время процесса *деактивации при столкновении* зависит от концентрации частиц M , и может быть порядка 10^{-8} сек.

в) Испытать химическое превращение. В нашем случае речь идет о распаде, допустим,



или



Если молекула двухатомна, то характерное время процесса - до 10^{-13} сек. Химическая реакция, однако, может идти и гораздо медленнее, особенно, если реагирующая молекула будет многоатомной. Характерное время процесса вполне может быть равно и 10^{-8} сек.

Флуоресценция, деактивация при столкновении, химическая реакция могут быть конкурирующими процессами. Процессы (а)-(г) составляют кинетическую *схему Штерна-Фолмера*. Её можно дополнить другими процессами, в которых участвует возбужденная частица A_2^* . Возможна, например, деактивация A_2^* через триплетное возбужденное состояние (интеркомбинационный переход + фосфоресценция), однако, характерное время такого процесса выше.

На диаграмме Яблонского (рис.3) показаны характерные процессы, происходящие при возбуждении/дезактивации молекул. *Внутренняя конверсия* – переход на более низкий колебательный уровень без изменения электронного состояния. Высвободившаяся энергия в этом случае выделяется в виде тепла или распределяется по внутренним степеням свободы молекулы.

Диаграмма Яблонского

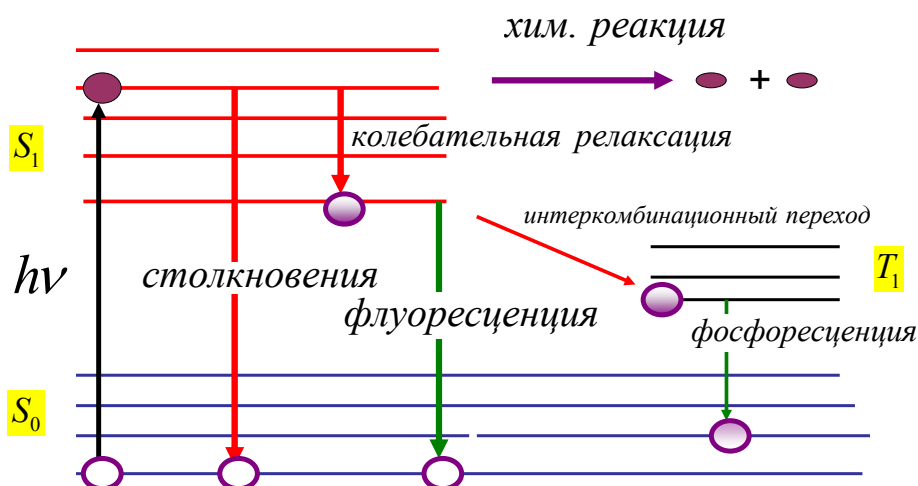
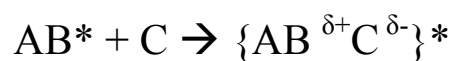


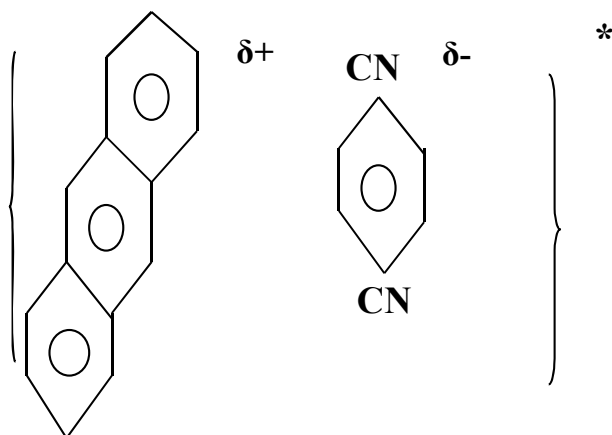
Рис. 3. Диаграмма Яблонского. Зелеными стрелками обозначены переходы, при которых система испускает квант света. Красными стрелками помечены безизлучательные процессы. При колебательной релаксации энергия удаляется в виде тепла или перераспределяется по другим колебательным модам. При столкновениях – превращается в поступательную энергию. Интеркомбинационный переход и фосфоресценция – менее вероятные процессы. Они не будут учитываться в нашей схеме Штерна-Фолмера.

Экцимеры и эксиплексы.

При взаимодействии электронно-возбужденной молекулы АВ с невозбужденной молекулой С может образоваться комплекс:

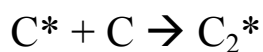


например,

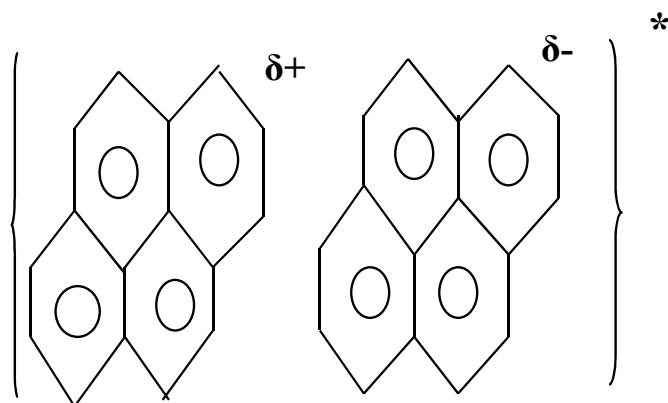


Если подобный комплекс существует только в электронно – возбужденном состоянии, а в основном состоянии – неустойчив, он называется *эксиплексом*. Эксиплекс образуют обычно донор и акцептор электронов.

Если $AB = C$,



то такой эксиплекс называется *эксимером*. Эксимер образует, например, две молекулы пирена:



Эксимерами являются димеры благородных газов, эксиплексами – галогениды

$XeCl^*$, $ArCl^*$ и т.п.

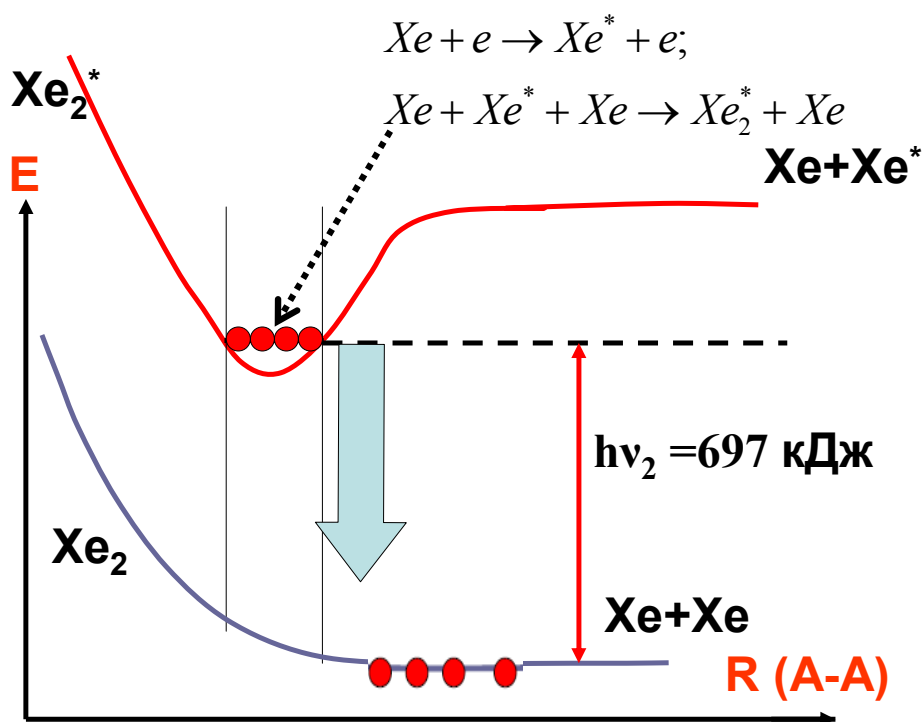
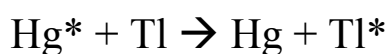
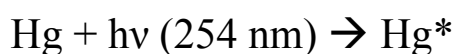


Рис. 4. Эксимер Xe_2^* . В основном электронном состоянии на потенциальной кривой Xe_2 нет минимума. На рисунке приведен механизм образования Xe_2^* . Переход $Xe_2^* \rightarrow Xe + Xe + h\nu_2$ составляет основу работы эксимерного лазера.

Сенсибилизация.

При электронном возбуждении возможен процесс, называемый *сенсибилизацией*. Электронно-возбужденная молекула сталкивается с невозбужденной, передает ей энергию и переводит ее в возбужденное состояние, а сама при этом возвращается в основное электронное состояние. Известен процесс в парах ртути и таллия:



Экспериментально наблюдается флуоресценция таллия:



В отсутствие ртути при облучении системы светом с длиной волны 254 нм линий флуоресценции таллия нет.

Другие примеры сенсибилизации (C_{60} – синглетный кислород, фотосинтез).

Формальная кинетика фотохимического процесса.

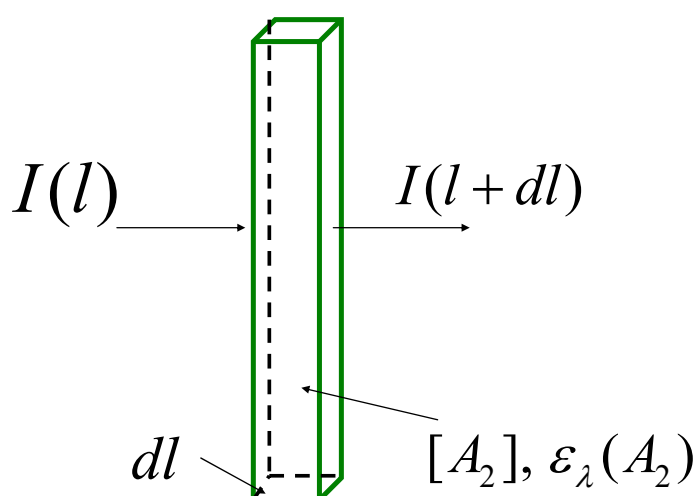
Р. стр. 387-392

Е. стр. 252-262

Э.-К. стр. 315-319.

Скорость образования возбужденных частиц.

Вещество A_2 (жидкое или газообразное) находится в сосуде объемом V , площадь стенки S , длина сосуда L . Через единицу площади слева входит поток света I_0 (фотоны/площадь/сек). На участке dl ослабление потока света за счет захвата фотонов



$$dI = -I \epsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] dl, \quad \epsilon_\lambda(A_2), \left(\frac{cm^2}{mol} \right) \quad (1)$$

здесь ϵ_λ - коэффициент поглощения, характеризующий вещество A_2 . Он зависит от длины волны падающего света. Выражение (1) называется *законом Бугге-Ламберта-Бэрра*. Интегрирование (1) дает

$$\ln \frac{I(l)}{I_0} = -\epsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] \times l$$

$$I(l) = I_0 e^{-\epsilon_\lambda [A_2] l} \quad (2)$$

Ослабление потока, вызванное захватом фотонов при прохождении слоя толщиной L

$$I_0 - I(L) = I_0 \left(1 - e^{-\varepsilon_\lambda L [A_2]}\right)$$

Одна частица A_2 может захватить один фотон.

Полное количество молекул (молей), захвативших фотон в секунду в единице объема

$$I_0^* = \frac{S \times I_0 \left(1 - e^{-\varepsilon_\lambda L [A_2]}\right)}{V} \quad I_0^*, \{ \text{моль/см}^3/\text{сек} \} \quad (3)$$

Если $\varepsilon_\lambda (A_2) \times [A_2] \times L \ll 1$, то

$$I_0^* = \frac{S \times I_0 (1 - 1 + \varepsilon_\lambda (A_2) [A_2] L)}{V} = \frac{S \times I_0 \times (\varepsilon_\lambda (A_2) [A_2] L)}{V} \quad (4)$$

Выражение (3) определяет скорость поглощения света. При ограничениях (4) - это реакция первого порядка по A_2 .

При высокой концентрации A_2 получаем нулевой порядок по A_2 :

$$\varepsilon_\lambda L [A_2] \gg 1, \quad e^{-\varepsilon_\lambda L [A_2]} \ll 1$$

$$I_0^* = \frac{S \times I_0}{V} \quad (5)$$

В этом случае весь поток света поглощается.

Запишем кинетические уравнения для возможных процессов, с участием A_2^* (см. рисунок 3, процессы (б)-(г) на стр.6):

а) для флуоресценции

$$d[A_2^*]/dt = -k_\phi [A_2^*] \quad (6)$$

б) для тушения за счет столкновений

$$d[A_2^*]/dt = -k_T [A_2^*][M] \quad (7)$$

в) для мономолекулярной химической реакции

$$d[A_2^*]/dt = -k_{\text{хим}} [A_2^*] \quad (8)$$

Здесь k_{ϕ} , k_m , $k_{хим}$ - формальные константы скорости соответствующих процессов первого или второго порядков.

Применим метод Боденштейна к $[A_2^*]$. Используем соотношения (5)-(8) и получим стационарную концентрацию возбужденных молекул для случая, когда концентрация $[A_2]$ - высокая:

$$[A_2^*] = \frac{S \times I_0}{V} \frac{1}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{хим}} = \frac{I_0^*}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{хим}} \quad (9)$$

Скорость образования частиц А за счет фотохимической реакции равна

$$r = k_{хим} [A_2^*] = \frac{k_{хим} \times I_0^*}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{хим}} = k_{эфф} \quad (10)$$

Формально в этом случае реакция имеет нулевой порядок по $[A_2]$.

Если вместо формулы (5) мы используем (4), то

$$r = k_{хим} [A_2^*] = \frac{k_{хим} \times I_0^*}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{хим}} =$$

$$= \frac{k_{хим} \times I_0 \times \frac{S}{V} \times \varepsilon(\lambda) \times L \times [A_2]}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{хим}} = k_{эфф}'' [A_2]$$

В обоих случаях скорость реакции, т.е. количество вещества, испытавшего химическое превращение в единицу времени в единице объема, пропорционально количеству поглощенного света, I_0^* . Это утверждение называется *законом Вант-Гоффа*.

Каждая молекула, захватившая нужный квант, переходит в возбужденное электронное состояние. Это - *закон Эйнштейна*. *Квантовым выходом* химической реакции, $\psi_{хим}$, называется отношение количества распавшихся молекул A_2 (т.е. молекул, претерпевших химическую реакцию) к общему числу молекул, захвативших квант:

$$\psi_{хим} = \frac{r}{I_0^*} = \frac{k_{хим}}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{хим}} < 1 \quad (11)$$

Это первичный квантовый выход химической реакции и он, очевидно, меньше или равен единице. Он может быть очень близок к единице, если скорость химической реакции значительно выше скорости флуоресценции, тушения и т.п. Если продукт первичной фотохимической диссоциации, A , вступает в разветвленную цепную реакцию, квантовый выход по этому продукту формально может быть больше единицы.

Точно также можно определить квантовый выход флуоресценции

$$\psi_{\phi} = \frac{r_{\phi}}{I_0^*} = \frac{k_{\phi}}{k_{\phi} + k_T[M] + k_{хим}} < 1 \quad (12)$$

Тушение флуоресценции - это отношение количества поглощенного света к скорости флуоресценции, т.е. величина, обратная квантовому выходу флуоресценции, ψ_{ϕ} ,

$$\frac{1}{\psi_{\phi}} = \frac{I_0^*}{k_{\phi} \times I_0^*} = 1 + \frac{k_T[M]}{k_{\phi}} + \frac{k_{хим}}{k_{\phi}} > 1 \quad (13)$$

$$\frac{1}{\psi_{\phi}} = \frac{I_0^*}{k_{\phi} + k_T[M] + k_{хим}}$$

Уравнение (13) можно использовать для определения кинетических параметров схемы

Штерна – Фолмера по экспериментальным зависимостям $\frac{1}{\psi_{\phi}} = f([M])$

Если частицы A – продукты фотодиссоциации, вступают в новую химическую реакцию с образованием продукта C , то можно определить *вторичный квантовый выход*

Вторичный квантовый выход – это отношение скорости образования продукта C к величине I_0^* .