

# Лекция 13

## ФОТОХИМИЯ

# План лекции

1. Способы активации молекул
2. Фотохимические и фотофизические процессы
3. Законы фотохимии
4. Кинетика фотохимических реакций

# Активация молекул

Химическая реакция есть процесс разрыва и/или образования связей в системе, состоящей из набора атомных ядер и электронов.

## Пути активации:

1. Термическая
2. Фотовозбуждение
3. Радиационное воздействие
4. Электрический разряд

Для химической **активации** дополнительная энергия должна быть сосредоточена в **колебательно-вращательных** степенях свободы молекул.

# Основные представления фотохимии - 1

Фотохимия изучает химические превращения веществ, происходящие в условиях **электронного возбуждения** атомов и молекул под действием электромагнитного излучения.

$$\varepsilon_{\phi} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Энергия  
одного фотона

$$E_{\phi} = N_A \varepsilon_{\phi}$$

Энергия 1  
моля фотонов

Единица измерения количества фотонов - **Эйнштейн** (Эс), соответствует **1 моль** световых квантов.

$$\begin{aligned} 1 \text{ эВ} &= 1.6 \times 10^{-19} \text{ Дж} = \\ &= 96.485 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= 8065.5 \text{ см}^{-1} \\ 1 \text{ см}^{-1} &= 12 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lambda = 120 \div 1200 \text{ нм}$$

**Фотохимический  
диапазон**

$$k = 8000 \div 80000 \text{ см}^{-1}$$

$$E = 100 \div 1000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1 \div 10 \text{ эВ}$$

Видимая область

$$\lambda = 400 \div 750 \text{ нм}$$

Начальная стадия фотохимической реакции - электронное возбуждение молекул, под действием **Vis** или **УФ** излучения. Последующие стадии (**темновые**) происходят без участия фотонов.

# Область фотохимии

Диапазон	Средняя длина волны, нм	Энергия излучения		
		см <sup>-1</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	
Видимый				
красный	700	$1.43 \cdot 10^4$	170	Область фотохимии
оранжевый	620	$1.61 \cdot 10^4$	193	
желтый	580	$1.72 \cdot 10^4$	206	
зеленый	530	$1.89 \cdot 10^4$	227	
синий	470	$2.13 \cdot 10^4$	256	
фиолетовый	420	$2.38 \cdot 10^4$	286	
Близкий УФ	300	$3.33 \cdot 10^4$	400	
Далекий УФ	200	$5 \cdot 10^4$	600	
Вакуумный УФ	150	$6.67 \cdot 10^4$	800	
Длинноволновый рентген	30	$3.33 \cdot 10^5$	4000	Область радиохимии
Коротковолновый рентген	0.1	$10^8$	$1.2 \cdot 10^6$	
γ-Излучение	$10^{-3}$	$10^{10}$	$1.2 \cdot 10^8$	

# Основные представления фотохимии - 2

Особенности фотохимической активации (по сравнению с термической):

1. Большая величина энергии, поглощаемой молекулой (на порядки выше).
2. Высокая локализация дополнительной энергии (селективное поглощение) вместо распределения по многим степеням свободы.
3. Возбуждение нескольких электронных состояний, в которых молекула имеет различную химическую активность.

При электронном возбуждении свойства молекулы могут существенно изменяться:

1. Ядерная конфигурация
2. Длины связей
3. Дипольный момент
4. Донорно-акцепторные свойства (энергия ионизации, сродство к электрону)

Пример: образование **эксиплексов** - молекулярных комплексов, устойчивых только в возбужденном состоянии.

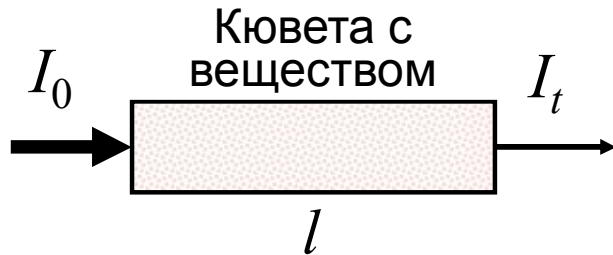
Частный случай: **эксимеры** (состоят из одинаковых молекул)

# Законы фотохимии

$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon c l}$$

Закон Буге-Ламберта-Бера, 1729-1852.

$\varepsilon$  – коэффициент экстинкции  
 $c$  – концентрация



Закон Вант-Гоффа

$$w_{\text{фх}} = \varphi I_a = \varphi(I_0 - I_t) = \varphi I_0 (1 - e^{-\varepsilon c l})$$

- Свет вызывает химическое превращение только при условии его поглощения веществом (закон Гротгуса-Дрепера, 1819-1841).
- Скорость фотохимического превращения пропорциональна интенсивности поглощенного излучения (закон Вант-Гоффа, 1904)
- Каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение только одной молекулы (закон Эйнштейна-Штарка, 1911-1912).

# Квантовый выход

$$\varphi = \frac{\text{Число молекул, претерпевших изменение}}{\text{Число поглощенных фотонов}}$$

Реакция	Длина волны, <i>нм</i> (поглощающее вещество)	Квантовый выход
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	300 ÷ 500 ( $\text{Cl}_2$ )	$10^4 \div 10^6$
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	400 ÷ 436 ( $\text{Cl}_2$ )	$10^3$
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	500 ÷ 578 ( $\text{Br}_2$ )	0 ÷ 2
$3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	207 ÷ 254 ( $\text{O}_2$ )	2
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	173 ( $\text{O}_2$ )	1
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	313 (ацетон)	0.2

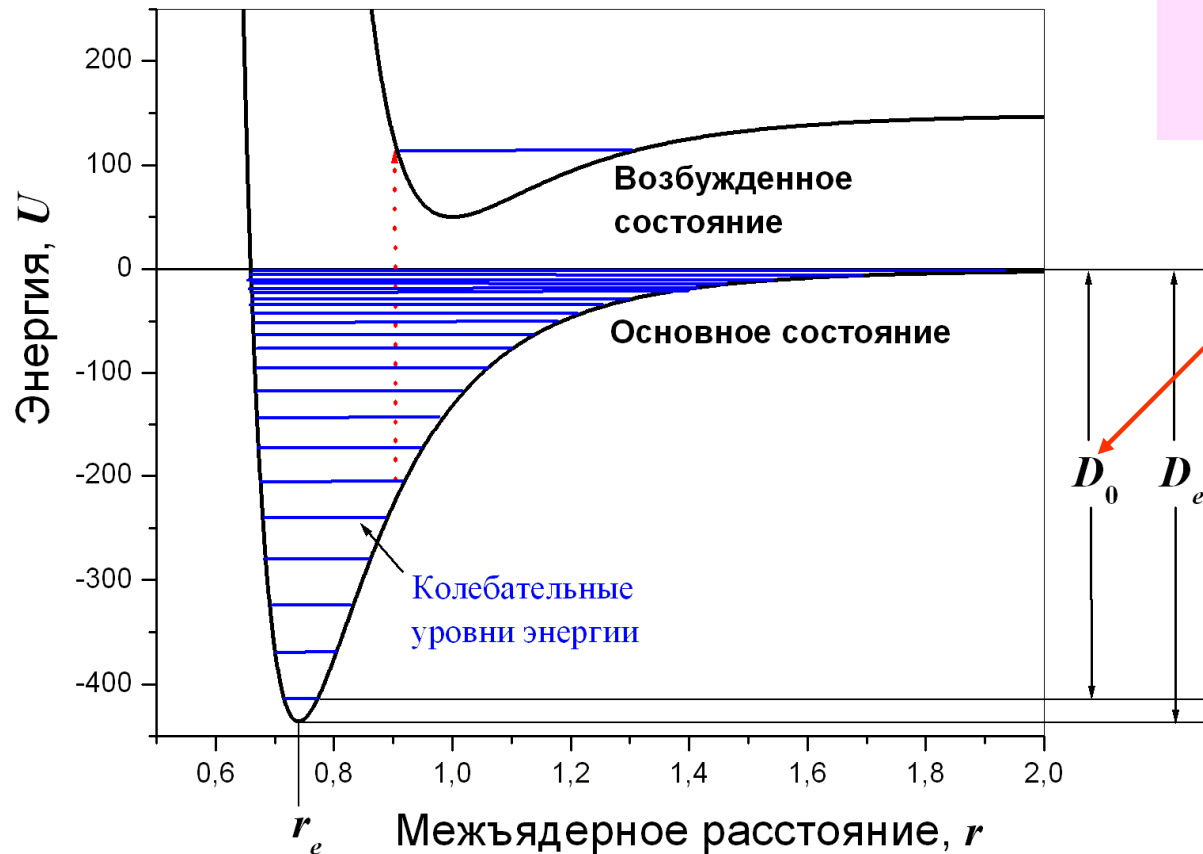


# Кривая потенциальной энергии молекулы АВ

$$U(r) = \underbrace{\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\substack{\text{Кулоновская} \\ \text{энергия} \\ \text{отталкивания} \\ \text{ядер}}} + \underbrace{E_{\text{эл.}}(r)}_{\substack{\text{Электронная} \\ \text{энергия}}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} K(K+1)}_{\substack{\text{Центробежная} \\ \text{энергия}}}$$

Вклады в **эффективную** потенциальную энергию силового поля, в котором происходит **относительное** движение ядер для случая синглетного терма ( $S = 0$ ).

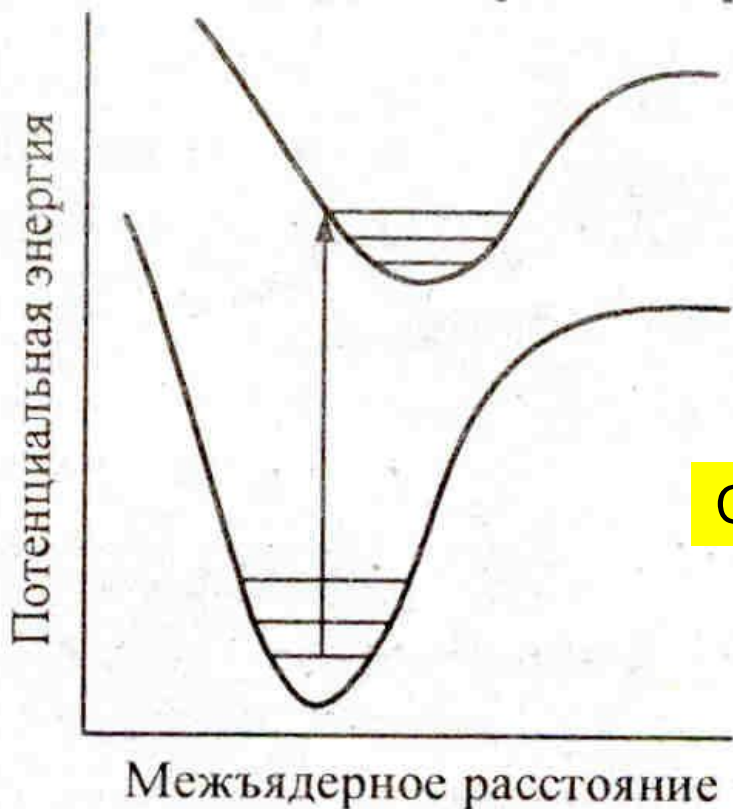
$K$  - полный момент импульса молекулы.



Энергия диссоциации

# Квантовые переходы в многоатомных молекулах

Принцип Франка-Кондона: электронное возбуждение молекулы происходит практически без изменения межъядерных расстояний (вертикальные переходы)



$$\tau_{\text{эл.}} \approx 10^{-15} \div 10^{-18} \text{ с}$$

$$\tau_{\text{колеб.}} \approx 10^{-13} \text{ с}$$

Как правило, электронные переходы сопровождаются изменением колебательного состояния (вибронные переходы)

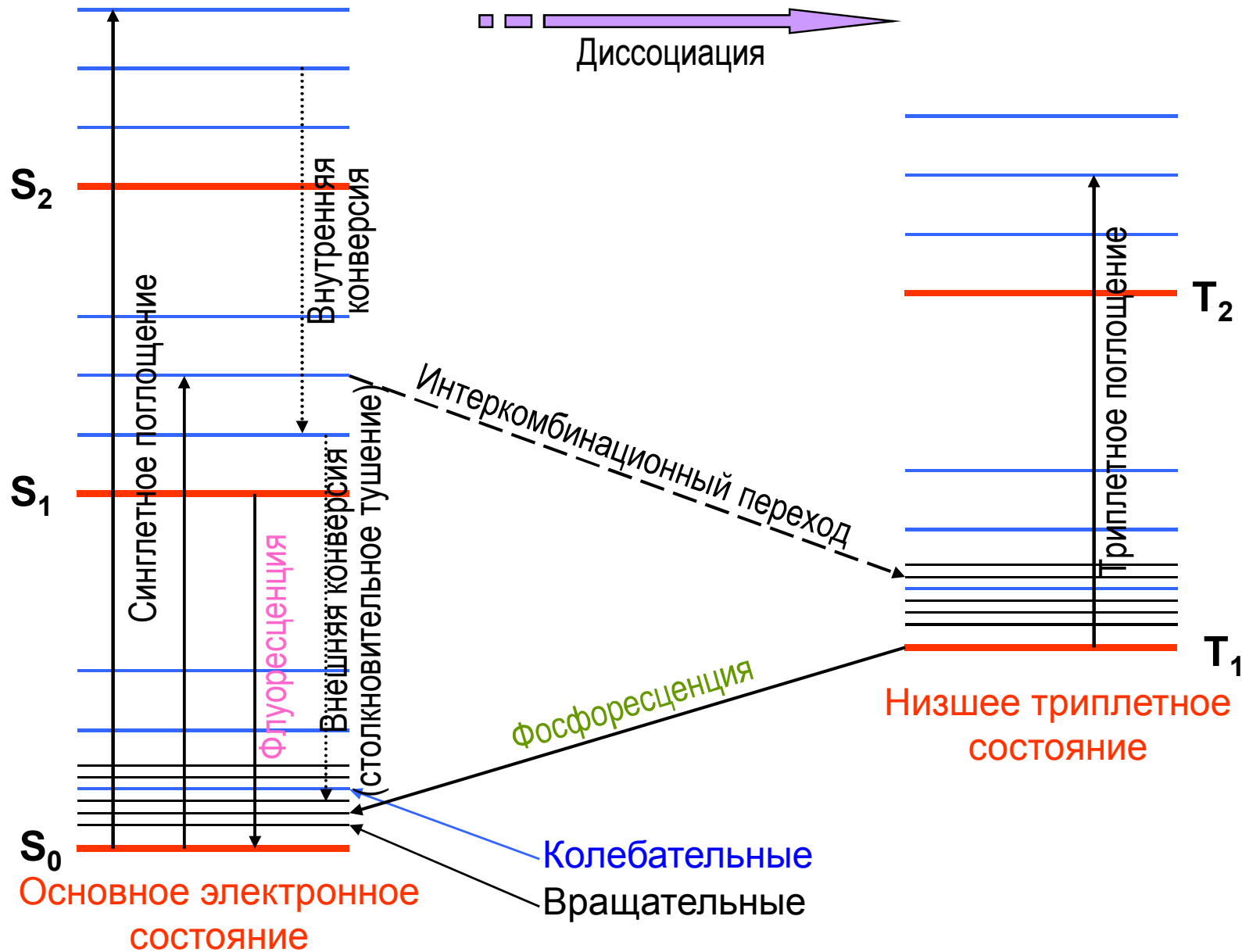
Синглетные (S) и триплетные (T) состояния:

$2S + 1$  – мультиплетность

$S = 0$  – синглет

$S = 1$  – триплет

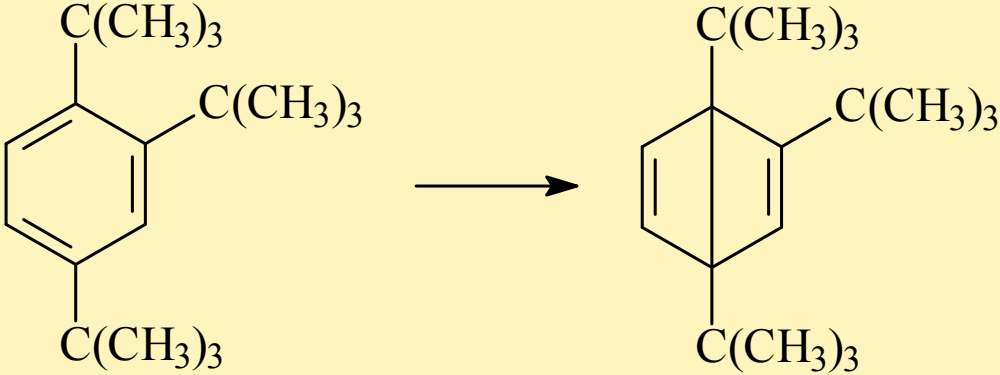
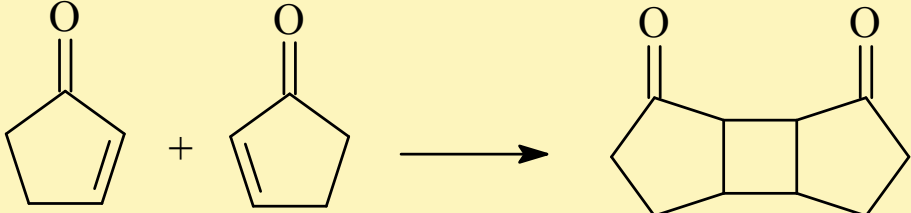
# Первичные фотофизические процессы - 1



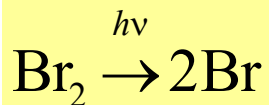
# Первичные фотофизические процессы - 2

Первичное поглощение света	$S + h\nu \rightarrow S^*$
Флуоресценция ( $10^{-8} - 10^{-9} c$ )	$S^* \rightarrow S + h\nu$
Вынужденное излучение	$S^* + h\nu \rightarrow S + 2h\nu$
Фосфоресценция ( $10^{-6} - 10^2 c$ )	$T^* \rightarrow S + h\nu$
Интеркомбинационная конверсия	$S^* \rightarrow T^*$
Внутренняя конверсия	$S^* \rightarrow S$
Столкновительная дезактивация	$S^* + M \rightarrow S + M$ $T^* + M \rightarrow S + M$
Столкновительное излучение	$S^* + M \rightarrow S + M + h\nu$

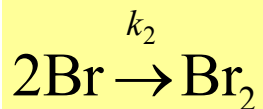
# Первичные фотохимические процессы

<p>Фотодиссоциация из несвязанного состояния</p>	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ $\text{RCHO} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}$
<p>Внутримолекулярная перегруппировка</p>	
<p>Изомеризация</p>	$\text{цис-RCH=CHR} \rightarrow \text{транс-RCH=CHR}$
<p>Димеризация</p>	
<p>Ионизация</p>	$\text{A}^* \rightarrow \text{A}^+ + \text{e}^-$
<p>Перенос электрона</p>	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^-$

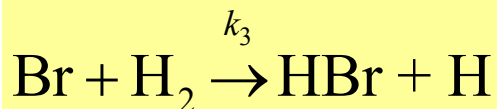
# Реакция $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$



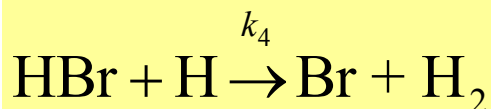
$$r_1 = \varphi I$$



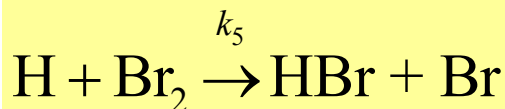
$$r_2 = k_2[\text{Br}]^2$$



$$r_3 = k_3[\text{Br}][\text{H}_2]$$



$$r_4 = k_4[\text{HBr}][\text{H}]$$



$$r_5 = k_5[\text{H}][\text{Br}_2]$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 + r_4 + r_5 = 0$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_3 - r_4 - r_5 = 0$$

$$r_1 = r_2, \quad [\text{Br}] = \left( \frac{\varphi I}{k_2} \right)^{1/2}$$

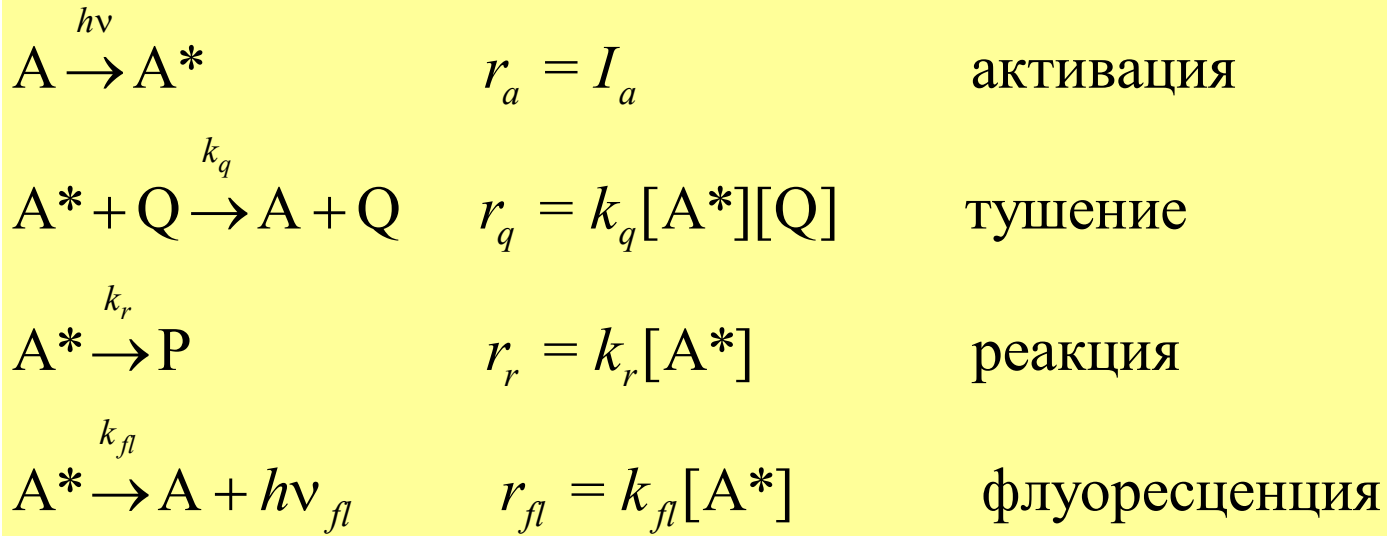
$$r_3 = r_4 + r_5, \quad [\text{H}] = \frac{k_3[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_4[\text{HBr}] + k_5[\text{Br}_2]}$$

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{1}{2} (r_3 - r_4 + r_5) = r_5 = \frac{k_3 k_5 (\varphi I / k_2)^{1/2} [\text{H}_2]}{k_5 + k_4 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

# Отличия фотохимических реакций от темновых

Фотохимически	Темновые
Число возбужденных молекул определяется длиной волны и интенсивностью света	Доля активных молекул определяется температурой
Реакции происходят через электронно-возбужденные состояния, число каналов реакции велико	Реакции происходят в основном электронном состоянии, число каналов реакции невелико
Скорость первичной реакции определяется интенсивностью поглощенного света и не зависит от температуры	Скорость определяется концентрациями реагентов и температурой

# Кинетика тушения флуоресценции



$$\frac{d[A^*]}{dt} = r_a - r_q - r_r - r_{fl} = 0$$

$$[A^*] = \frac{I_a}{k_q[Q] + k_r + k_{fl}}$$

$$r_r = k_r[A^*] = \frac{k_r I_a}{k_q[Q] + k_r + k_{fl}}$$

$$\varphi_r = \frac{r_r}{I_a} = \frac{k_r}{k_q[Q] + k_r + k_{fl}}$$

Квантовый выход реакции

$$\varphi_{fl} = \frac{r_{fl}}{I_a} = \frac{k_{fl}}{k_q[Q] + k_r + k_{fl}}$$

Квантовый выход флуоресценции