

Reakciókinetika és katalízis

8. előadás: Fotokémiai reakciók kinetikája

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

A fény hatására lejátszódó folyamatok részlépései:

- ▶ az elektromágneses sugárzás (foton) elnyelése ill. kibocsátása - fizikai folyamatok
- ▶ a gerjesztett részecskék reakciói - kémiai folyamatok
- ▶ a bomlástermékek reakciói - kémiai folyamatok

Elméleti alapok

- ▶ spektroszkópia (nem tárgya a kurzusnak)
- ▶ reakciókinetika (kísérleti sebességi egyenletek és meghatározásuk)
- ▶ reakciódinamika (elemi reakciók, mechanizmus, aktivált komplex elmélet)

A témakör fontossága:

- ▶ A Föld felszínén és a légkörben lejátszódó összes folyamat¹ "hajtóereje" a napsugárzás (elsősorban a látható fény hullámhossztartományában).
- ▶ A fotolízis és a villanófény-fotolízis a reaktív anyagfajták előállításának fontos eszköze.
- ▶ A femtoszekundumos lézerspektroszkópia a mechanizmuskutatás legkorszerűbb eszköze (Nobel-díj, 1999 - Ahmed H. Zewail).

http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-autobio.html

Javasolt irodalom: Michael J. Pilling, Paul Seakins: Reakciókinetika, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1995.

¹Szigorúan véve az "összes folyamatba" a Nap infravörös tartományba eső sugárzása által előidézett termikus folyamatokat is bele kell értenünk. A termikus fizikai és kémiai folyamatokat azonban nem tekintjük fotokémiai reakcióknak, tárgyalásuk nem ebbe a témakörbe tartozik.

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

Gerjesztett molekulák keletkezése és megszűnése

- ▶ A fényelnyeléssel keletkező, elektrongerjesztett atomok és molekulák viselkedésével foglalkozunk.
- ▶ A viszonylag nagy molekulákra (pl. aromás molekulákra) koncentrálunk, mert gyakorlati szempontból nagyobb a jelentőségük; fotokémiájuk gazdag és jól ismert.
- ▶ Az atomok és a kis molekulák - elsősorban a sugárzás nélküli átmenetekben - másképp viselkednek.

Cím

Fotokémiai
reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

Jablonski diagram

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

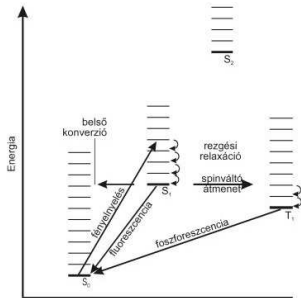
gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

A lehetséges folyamatokat ún. Jablonski-diagramon ábrázoljuk:



S- szingulett állapot:

a $\pi - \pi^*$ átmenet után az elektronok spinjei ellentétesek

S₀-alapállapot

S₁, S₂- gerjesztett szingulett állapotok

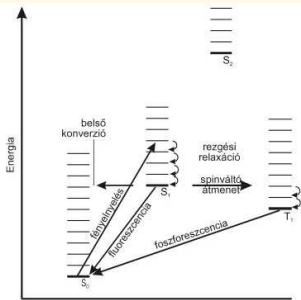
T- triplett állapot:

a $\pi - \pi^*$ átmenet után az elektronok spinjei párhuzamosak

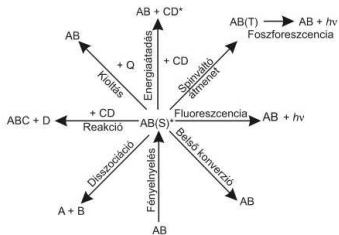
T₁, T₂- gerjesztett triplett állapotok

8.1. ábra: Jablonski-diagram²: a poliatomos molekulák lehetséges elektronállapotait összekötő folyamatok vázlatos rajza.

² Az itt közölt ábrák forrása: M. Pilling, P. Seakins: Reakciókinetika, 12. fejezet.



8.1. ábra: Jablonski-diagram



8.2. ábra: Egy AB* gerjesztett molekula "élete".

Fényelnyelés: $S_0 \xrightarrow{h\nu} S_1$ átmenet

Lambert-Beer törvény:

$$A = \ln(I_0/I) = \epsilon c l$$

Rezgési relaxáció: nagyon gyors folyamat (10^{-11} s)

Sugárzásmentes átmenetek:

Belső konverzió (IC)



Spinváltó átmenet (ISC)



Fénykibocsátás:

Fluoreszcencia (gyors folyamat)



Foszforeszcencia (lassú folyamat)



Fotokémiai bomlás, disszociáció

Ütközéses folyamatok:

energiaátadás (fizikai)

reakció, kioltás (kémiai)

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

A fotofizikai és fotokémiai folyamatok kinetikája

1 Kvantumhatásfok (quantum efficiency)- elsődleges (primer) folyamatokra

Kvantumhatásfok (Φ): a primer események átlagos száma egy elnyelt foton hatására

$$\Phi = \frac{\text{a primer folyamatban képződött részecskék száma}}{\text{az elnyelt fotonok száma}}$$

vagy

$$\Phi =$$

a primer folyamat sebessége

térfogategységben időegység alatt elnyelt fotonok móljainak száma

2 Kvantumhasznosítási tényező (quantum yield)- másodlagos (szekunder) folyamatokra

Kvantumhatásfok (Φ): az egy elnyelt foton hatására képződő termék molekulák száma

$$\Phi = \frac{\text{a szekunder folyamatban képződött részecskék száma}}{\text{az elnyelt fotonok száma}}$$

vagy

$$\Phi =$$

a szekunder folyamat sebessége

térfogategységben időegység alatt elnyelt fotonok móljainak száma

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője:



I_{abs} : egységnyi térfogatban egységnyi idő alatt elnyelt fotonok móljainak (einstein) száma

$[I_{\text{abs}}] \equiv \text{einstein dm}^{-3}\text{s}^{-1}$, a besugárzó fény "erőssége".

Mivel S_1 élettartama rövid, steady-state közelítést alkalmazunk:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = r - (k_f + k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}})[S_1] = 0$$

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

$$[S_1] = \frac{r}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}}$$

azaz a fluoreszcenciára vonatkozóan:

$$\Phi = \frac{k_f[S_1]}{r} = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}}$$

Hasonló kifejezések vezethetők le az ISC és IC folyamatok kvantumhasznosítási tényezőjére is.

Vegyük észre: Φ értéke független a besugárzó fény intenzitásától, I_{abs} a sebességet határozza meg.

A gerjesztett állapot élettartamának meghatározása:

Technika: fényimpulzus alkalmazás (lézer, villanófény)

Mivel a fényvillanás után $r = 0$, ezért ezt követően S_1 koncentrációja csökkenni fog:

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = (k_f + k_{IC} + k_{ISC})[S_1]$$

Jelölje $[S_1]_0$ a koncentrációt a besugárzás megszüntetése pillanatában ($t=0$).

A gerjesztett állapotú részecske koncentrációjának időbeli változását a következő egyenlet adja meg:

$$[S_1] = [S_1]_0 \exp(-t/\tau),$$

ahol $\tau = (k_f + k_{IC} + k_{ISC})^{-1}$, a **gerjesztett állapot élettartama**.

τ : az a karakterisztikus időtartam, amely alatt a gerjesztett részecske koncentrációja pontosan e -ed részére csökken (e az ún. Euler-féle szám $e = 2,718\dots$)

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforszcencia

Fotokémiai bomlás

A fluoreszcenciás fény "erősségének" ($\text{einstein dm}^{-3} \text{s}^{-1}$) időbeli változását leíró egyenlet:

$$I_f = k_f[S_1] = k_f[S_1]_0 \exp(-t/\tau)$$

aminek alapján a τ élettartam a linearizált függvényalak meredekségéből határozható meg:

$$\ln I_f = \ln(k_f[S_1]_0) - \frac{1}{\tau}t$$

(A függvény exponenciális jellege miatt elegendő a relatív fényerősség időbeli változását ismerni, nem kell a teljes kibocsátott fluoreszcenciát megmérni).

Mivel $\Phi = \frac{k_f[S_1]}{r} = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} = k_f\tau$,

τ ismeretében a fluoreszcenciás folyamat k_f sebességi együtthatója kiszámolható, feltéve, hogy korábban már meghatároztuk a kvantumhasznosítási tényező értékét.

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás

Kioltás kinetikája: a Stern-Volmer ábrázolás

Ha az S_1 gerjesztett állapotú részecskét tartalmazó rendszerhez egy olyan Q kioltó (quenching) hatást előidéző anyagot adunk, amely képes a gerjesztett állapotot dezaktiválni, akkor a reakciósémát a következő folyamattal kell bővíteni:



A steady-state közelítést alkalmazva most:

$$[S_1] = \frac{r}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_q[Q]}$$

Ha a besugárzó fény "erőssége" r értéke állandó, akkor a fluoreszcencia erősségének aránya a kioltó anyag nélkül (I_{f0}) és jelenlétében a következő:

$$\frac{I_{f0}}{I_f} = \frac{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_q[Q]}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} = 1 + k_q\tau[Q]$$

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

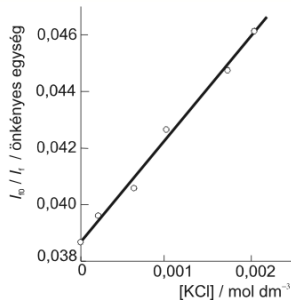
Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás



8.3. ábra Stern Volmer ábrázolás: a kinin-szulfát fluoreszcenciájának kioltása kloridionnal.

Mivel az egyenes meredeksége $k_q\tau$ értékét adja, ha τ értékét már korábban meghatároztuk, k_q értéke ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$) egyszerűen adódik.

A Stern-Volmer módszerrel nagyon gyors reakciók sebességi együtthatóját is meg lehet határozni.

A τ értéke alapján adódó időskála nagyon kicsiny: 1-10 ns.

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

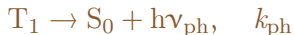
Fotokémiai bomlás

A foszforeszcencia élettartama

Példa: Ha benzofenont (metanolos oldatban) UV fénnel sugárzunk be, akkor egy szingulett molekula gerjesztett (triplett) állapotba kerül. A gerjesztett molekula *foszforeszcencia* útján kerül ismét az alapállapotba. A rendszerhez adott trietanolamin (Q) kioltja a triplett állapotot. Egy kísérletben mérték a foszforeszkálás I_{ph} "erősségét" (relatív intenzitását) a hozzáadott trietanolamin koncentrációjának függvényében és a következő értékeket kapták:

| | | | |
|----------------------------|-------|-------|------|
| [Q] (mol/dm ³) | 0,001 | 0,005 | 0,01 |
| I_{ph} (relatív) | 0,41 | 0,25 | 0,16 |

Egy másik fotolitikus kísérlettel kimutatták, hogy trietanolamin hozzáadása nélkül a foszforeszkálás "erősségének" felezési ideje 29,0 μ s. Határozza meg a kioltási reakció k_q sebességi együtthatóját!



a.) A gerjesztett állapotú T_1 részecskére steady-state közelítést alkalmazunk (állandó besugárzás):

$$\frac{d[T_1]}{dt} = r - k_{\text{ph}}[T_1] - k_{\text{q}}[Q] = 0$$

$$[T_1] = \frac{r}{k_{\text{ph}} + k_{\text{q}}[Q]}$$

A foszforeszkáló fény "erősségének" (einstein $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$) időbeli változását definiáló egyenlet:

$$I_{\text{ph}} = k_{\text{ph}}[T_1] = \frac{k_{\text{ph}} r}{k_{\text{ph}} + k_{\text{q}}[Q]}$$

$$\frac{1}{I_{\text{ph}}} = \frac{k_{\text{ph}} + k_{\text{q}}[\text{Q}]}{k_{\text{ph}} r} = \frac{1}{r} + \frac{k_{\text{q}}}{k_{\text{ph}} r} [\text{Q}]$$

Feladat: ábrázolja $1/I_{\text{ph}}$ értékét $[\text{Q}]$ függvényében, és a tengelymetszetből határozza meg r értékét, a meredekségből pedig $k_{\text{q}}/k_{\text{ph}}$ értékét.

(Ellenőrzés: $r = 0,5$ és $k_{\text{q}}/k_{\text{ph}} = 210 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$)

b.) A besugárzás kikapcsolása után és kioltási reakció nélkül a gerjesztett, triplett állapot koncentrációja és a foszforeszkálás "erőssége" is elsőrendű kinetika szerint, exponenciálisan csökken:

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_{ph}[T_1]$$

$$[T_1] = [T_1]_0 \exp(-k_{ph}t)$$

$$I_{ph} = k_{ph}[T_1] = k_{ph}[T_1]_0 \exp(-k_{ph}t)$$

Mivel a foszforeszkálás "erősségének" felezési ideje $29,0 \mu\text{s}$, a foszforeszcenciás folyamat k_{ph} sebességi együtthatója és k_q értéke könnyen számítható:

$$k_{ph} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{29,6 \times 10^{-6} \text{s}} = 2,4 \times 10^4 \text{s}^{-1}$$

$$k_q = (210 \text{ mol/dm}^3)k_{ph} = (210 \text{ mol/dm}^3)(2,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}) = \underline{\underline{5,0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}}}$$

Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

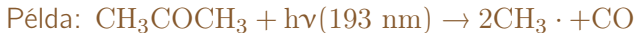
Fotokémiai bomlás

Fotokémiai bomlás

1 Közvetlen disszociáció



2 Többlépéses disszociáció



A molekuláris mechanizmus nem ismert, valószínűleg több lépésben történik a fragmentáció.

3 Fotodisszociáció jelentősége a légkörkémiában



A nitrogén-oxidok (a fosszilis üzemanyagok égéséből származó szennyező) reakciói:



Cím

Fotokémiai reakciók kinetikája

Bevezetés

Gerjesztett molekulák

Jablonski diagram

Kinetika

Fluoreszcencia

gerjesztett állapot

Stern-Volmer ábrázolás

Foszforeszcencia

Fotokémiai bomlás