

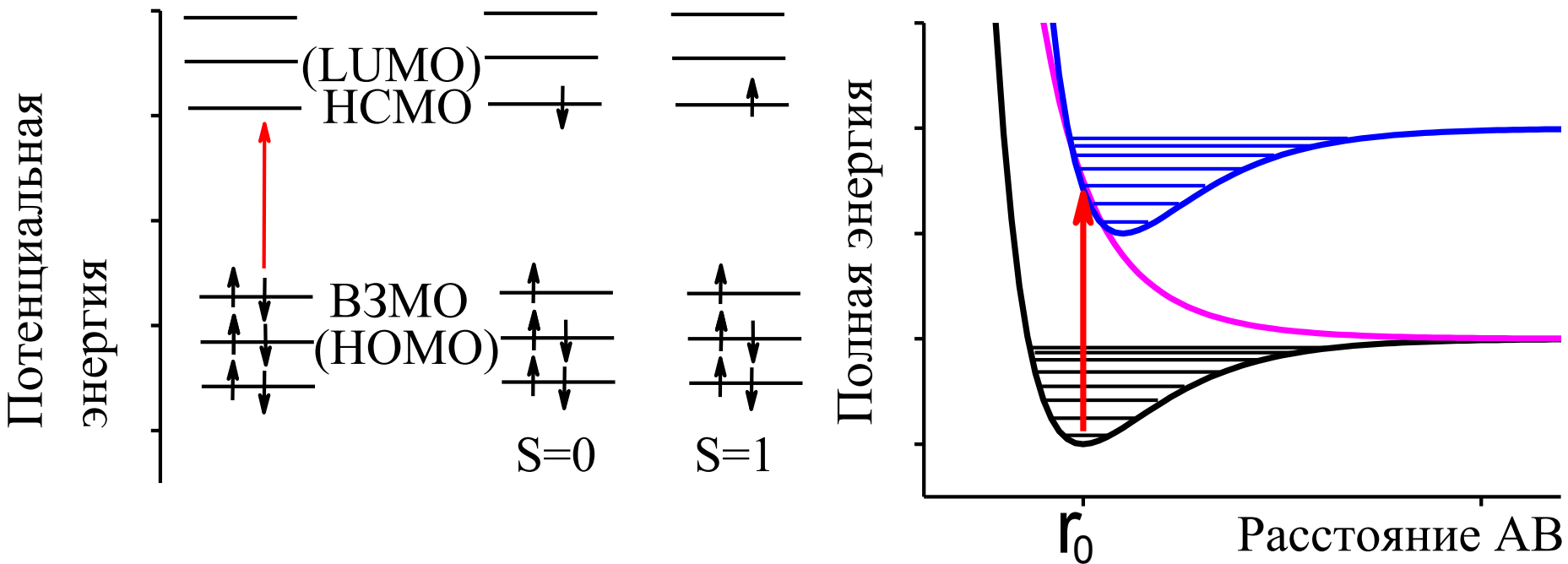
Лекция

Возбужденные состояния
молекул

Воробьев А.Х.

Заселение электронно-возбужденных состояний

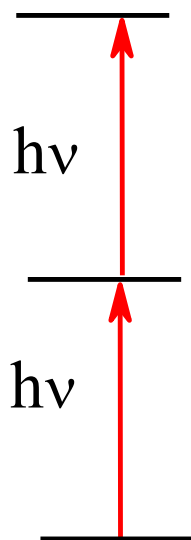
Поглощение света $A + h\nu \rightarrow A^*$



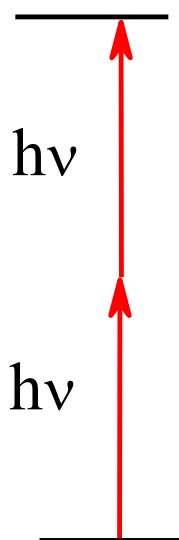
Двухфотонное и двухквантовое поглощение



Число возбужденных состояний $\sim I^2$;
Лазерные источники



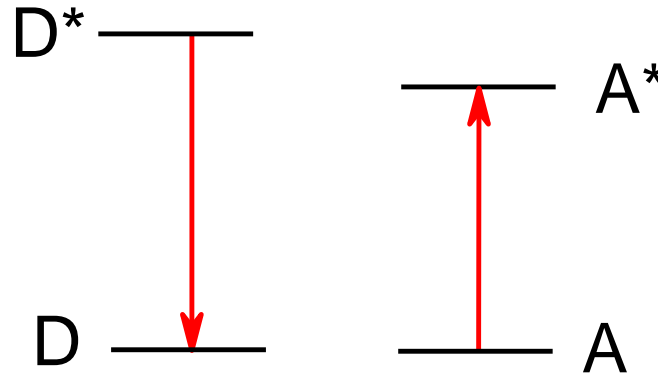
Двухквантовое
(резонансное, ступенчатое)
поглощение



Двухфотонное (нерезонансное)
поглощение

Примеры: антрацен,
фенантрен, пирен, нафталин
.....флуорофоры;
Двухфотонные микроскопы

Фотосенсибилизация (перенос энергии)



Условия:

- энергия D^* больше энергии A^*

- время жизни D^* больше времени переноса

$$k_{et} = 2 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{с (хлорантрацен/перилен)}$$

Получение триплетных возбужденных состояний:



$$k_{et} = 8 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{с (диацетил/пирен)}$$

Тушитель - кислород

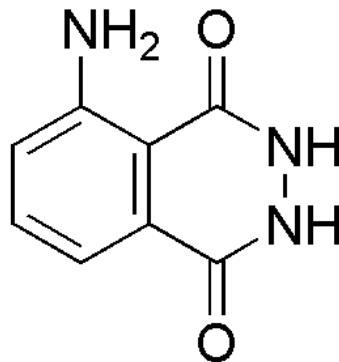
Фенантрен,
бензофенон,
нафталин,
трифенилен,
карбазол

Химическая реакция

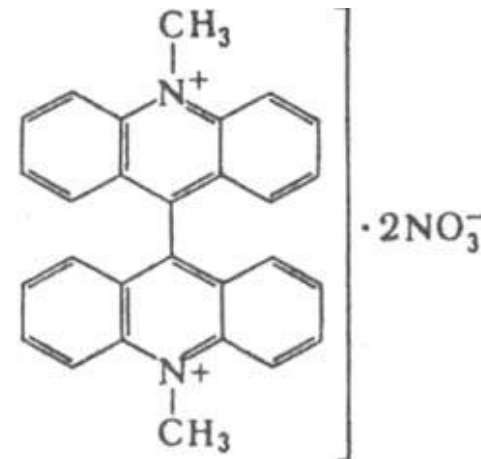
Окисление люминола:

Эта реакция сейчас широко используется для иммуноферментного анализа

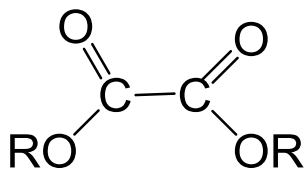
Окисление фосфора,
Эфиры щавелевой кислоты



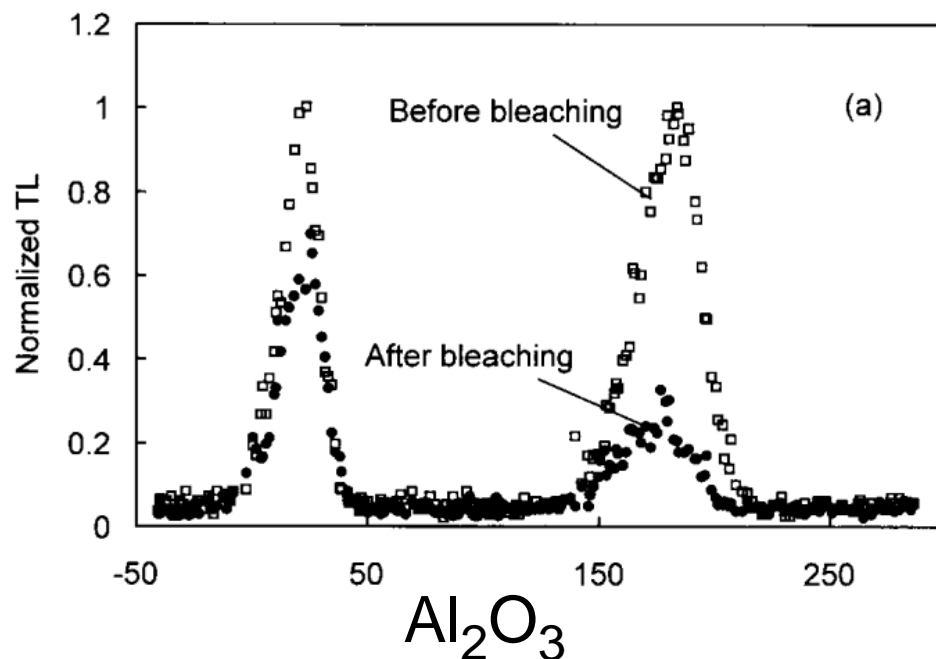
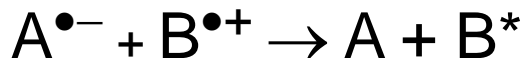
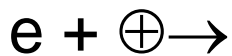
ЛЮМИНОЛ



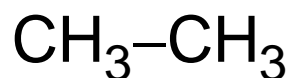
ЛЮЦИГЕНИН



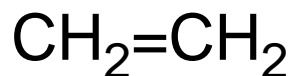
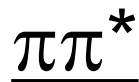
Рекомбинация:



Типы возбужденных состояний



вакуумный
ультрафиолет



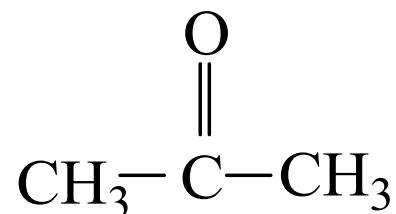
$\lambda_{\text{max}} = 173 \text{ nm}$

нафталин

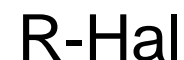
$\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$

каротин

$\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$



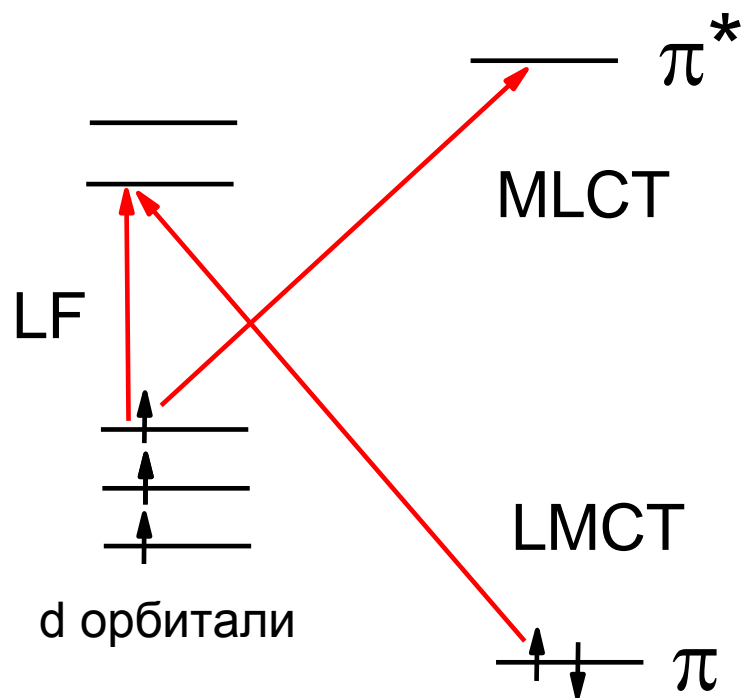
$\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$



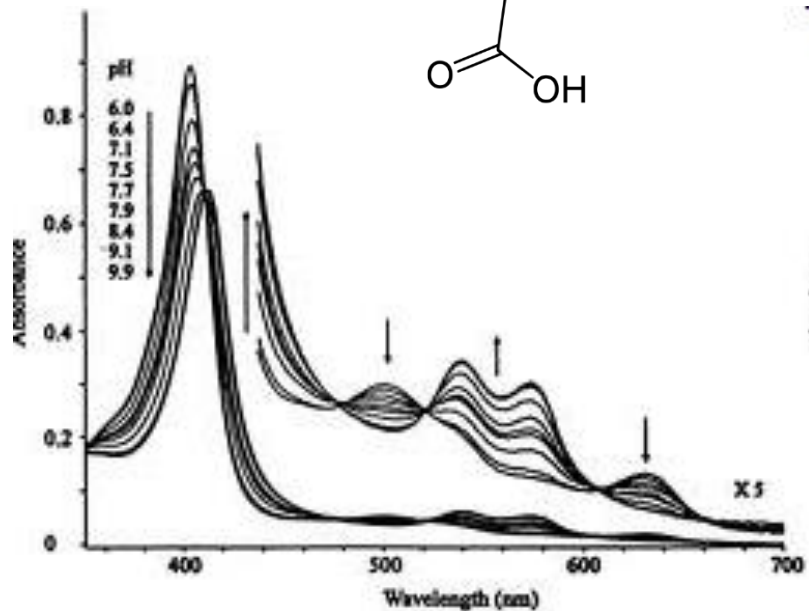
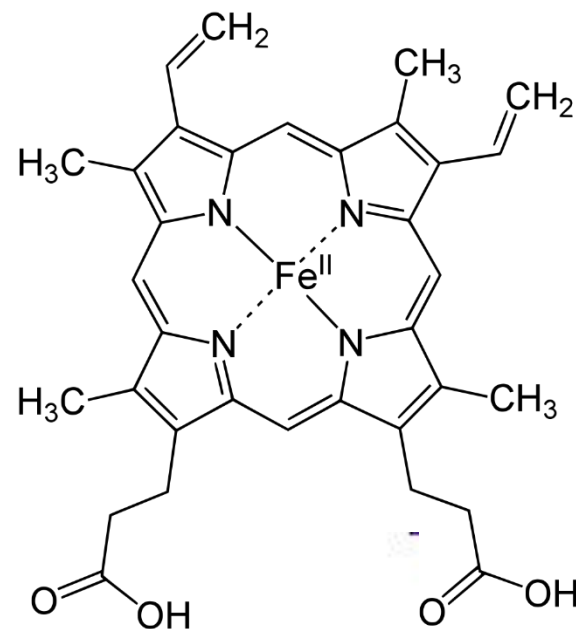
$\lambda_{\text{max}} = 200\text{-}250 \text{ nm}$

Концепция «хромофор».
Сопряжение.

Комплексные соединения



Гем В



Разрешенные/запрещенные переходы

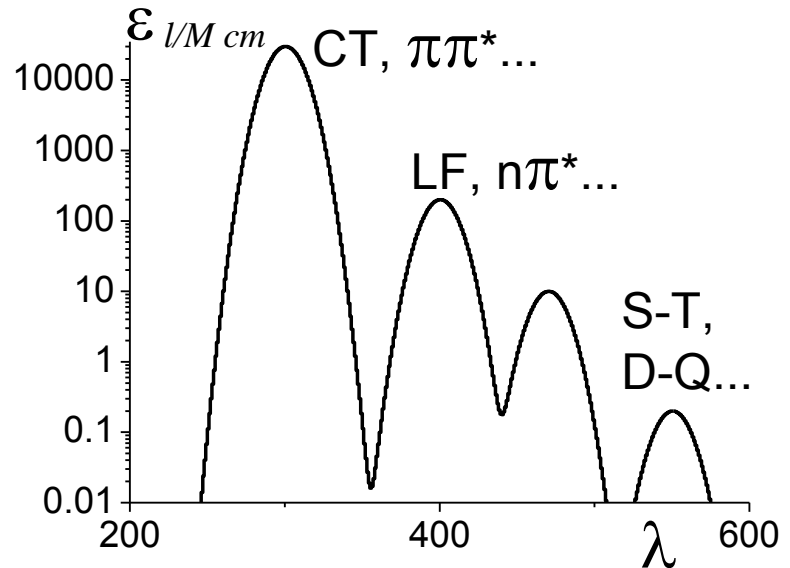
Вероятность перехода

$$\int \psi_1 \bar{R} \psi_2 dV$$

Сила осциллятора

$$f_{21} = \frac{1}{3} \frac{A_{21}}{\gamma_{cl}}, \quad \gamma_{cl} = \frac{e^2 \omega_{21}^2}{6\pi\epsilon_0 m c^3}$$

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} F \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$



Следствия:

- запрет по спину

запрет по симметрии

запрет по перекрыванию.

Из коэффициентов Эйнштейна:
радиационное время жизни:

$$1/\tau_0 = 2.88 \cdot 10^{-9} \frac{n^2}{\langle \nu_{emiss}^{-3} \rangle_{av}} \frac{g_1}{g_2} \int \epsilon d \ln \tilde{\nu}$$

$$\tau_0 \sim 10^{-4} / \epsilon_{max}$$

Фотофизические процессы

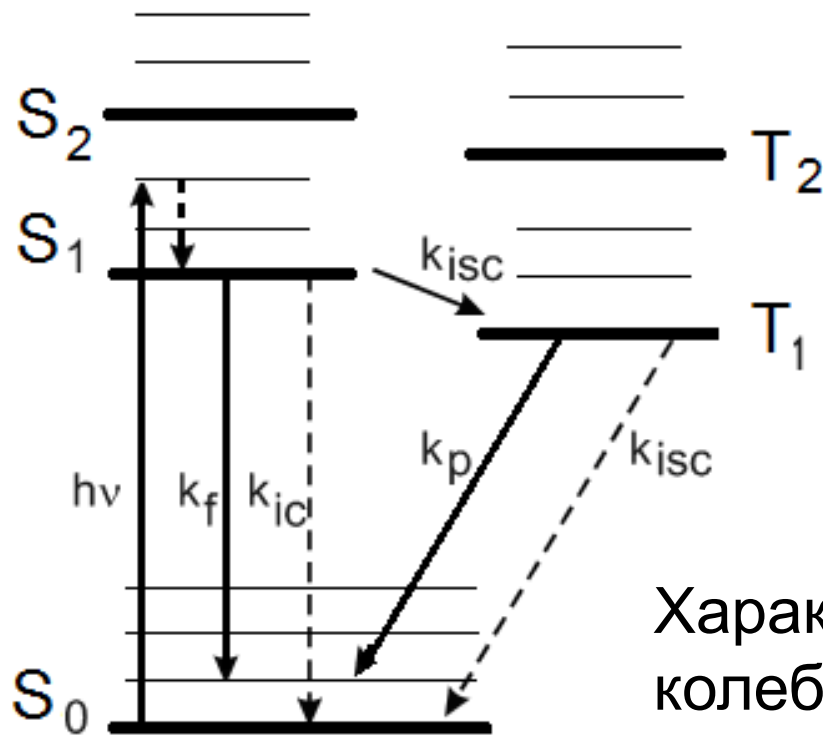


Диаграмма Яблонского

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_{abs} - (k_f + k_{ic} + k_{isc} + \dots)[S_1]$$

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc} + \dots}$$

время жизни

Характерное время:

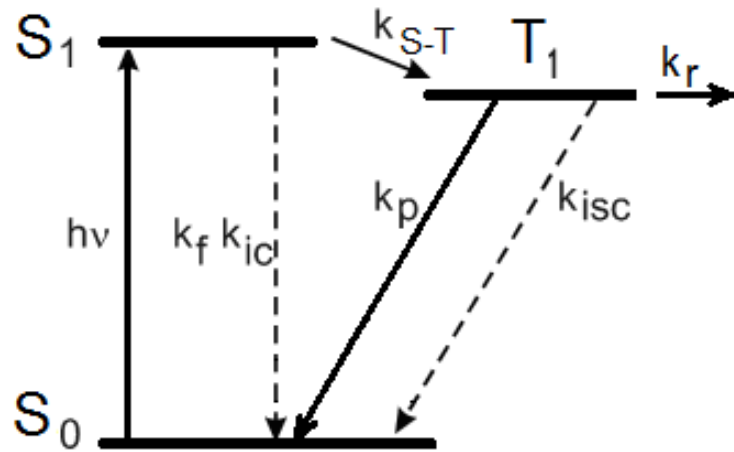
колебательной релаксации – 10^{-12} с;

флуоресценции – 10^{-6} - 10^{-9} - 10^{-12} с

фосфоресценции – 10^{-6} - 10^{-3} - 10 с

Комплексные соединения – спин-орбитальная связь состояний

Квантовый выход



Квантовый выход триплетов:

$$\varphi_T = \frac{k_{S-T}}{k_f + k_{ic} + k_{S-T} + \dots} = k_{S-T} \tau_S$$

Квантовый выход флуоресценции:

$$\varphi_p = \varphi_T \frac{k_p}{k_p + k_{isc} + k_r}$$

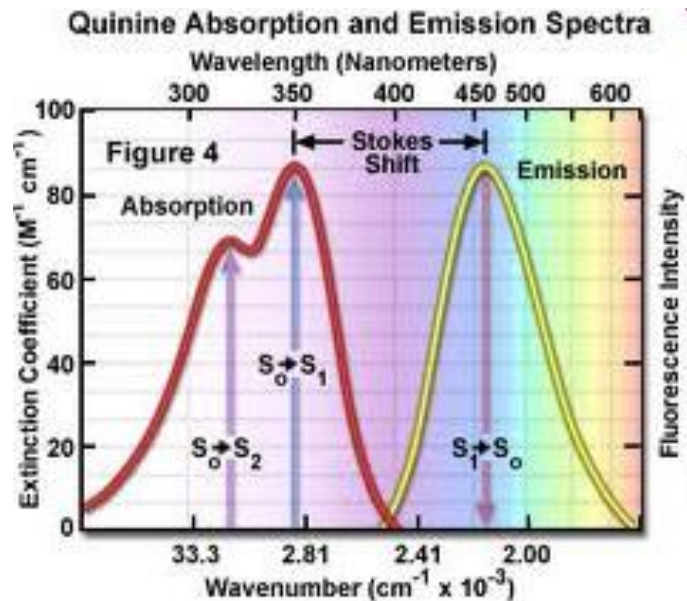
Квантовый выход реакции:

$$\varphi_r = \varphi_T \frac{k_r}{k_p + k_{isc} + k_r}$$

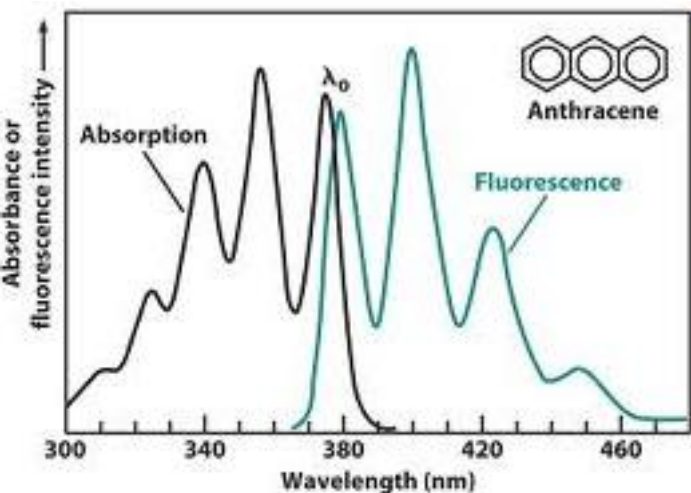
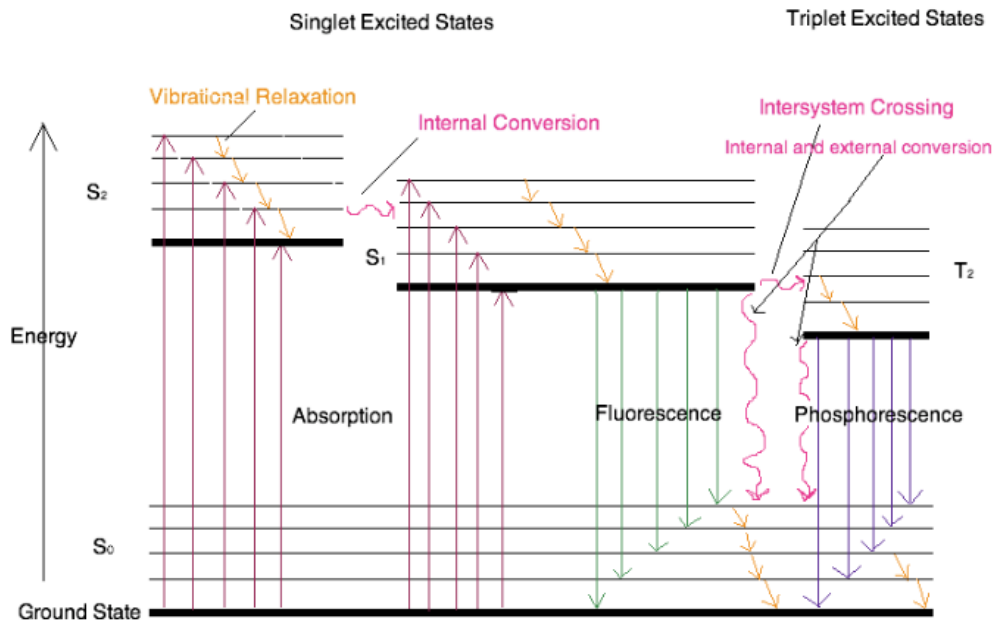
$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_{abs} - (k_f + \dots)[S_1]$$

$$\frac{d[T]}{dt} = \dots\dots\dots$$

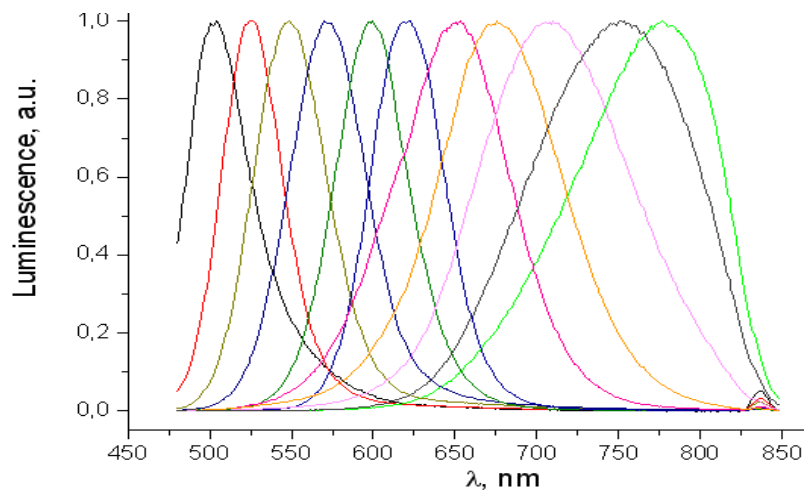
Люминесценция



ХИНИН

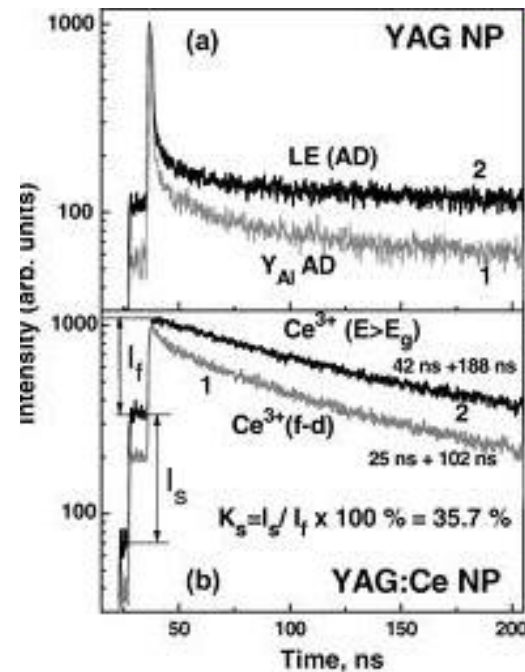
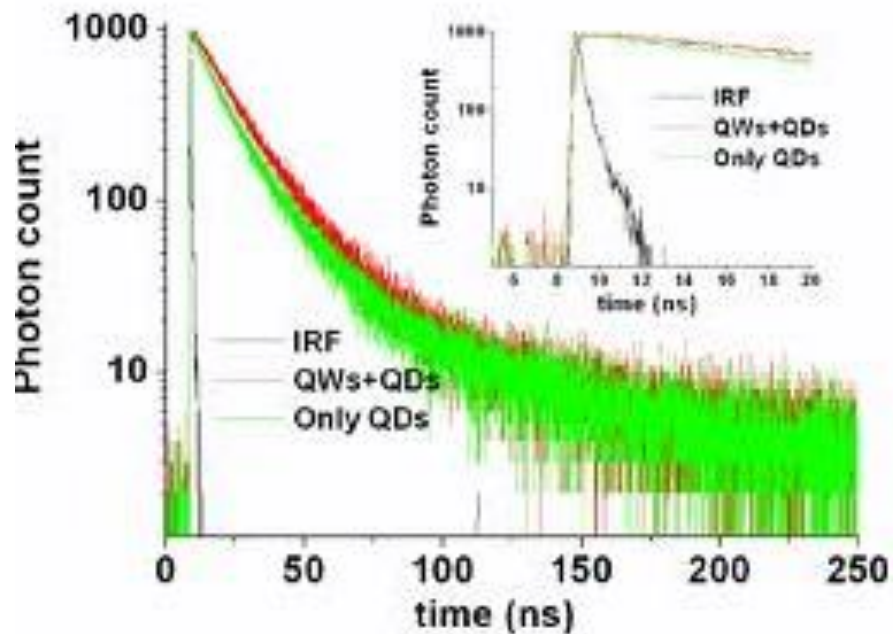


Антрацен



Luminescence spectra of CdTe quantum dots

Кинетика люминесценции



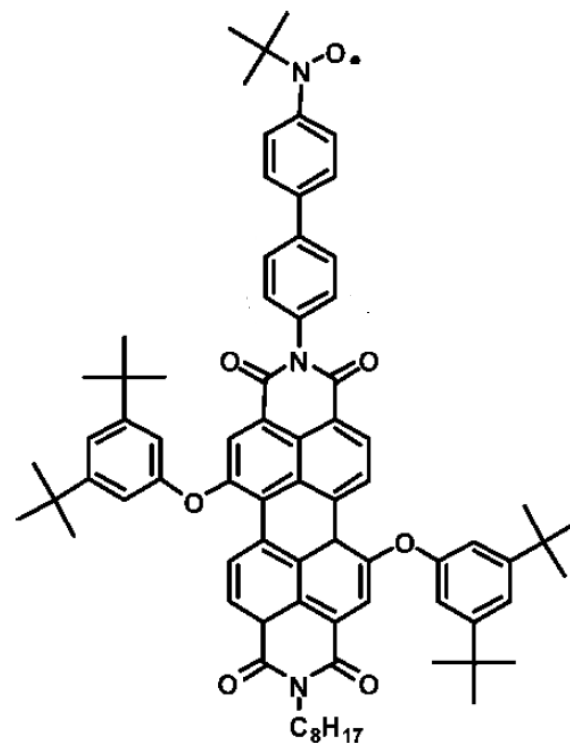
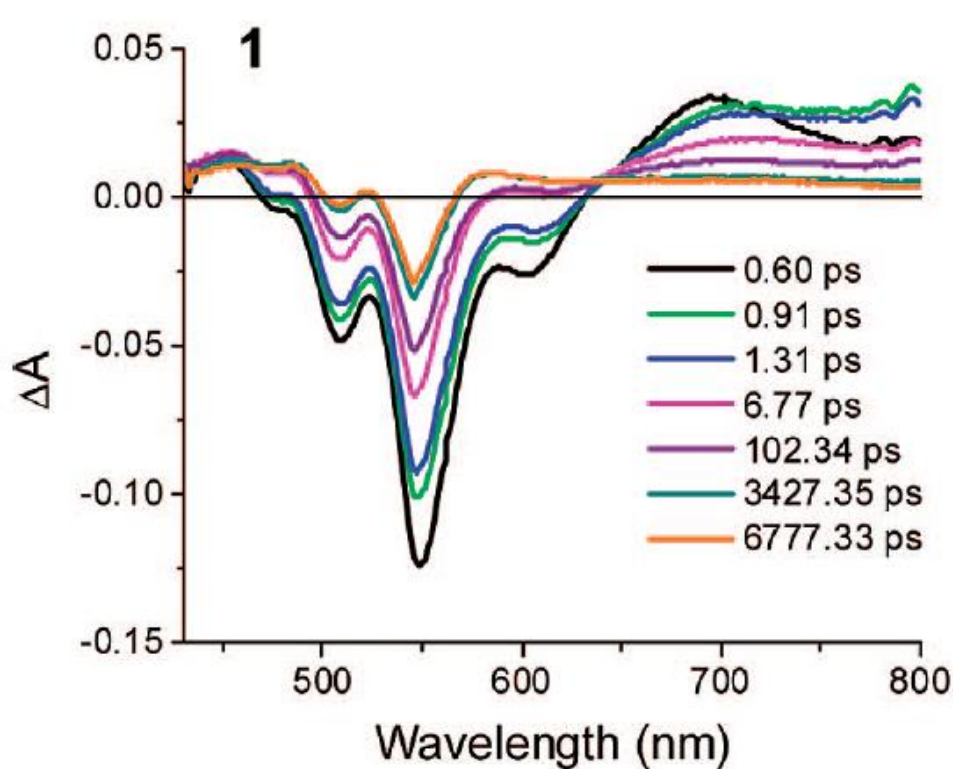
Ce(3+)

Динамическое тушение люминесценции

Уравнение Штерна-Фольмера:

$$\phi_f^0 / \phi_f \equiv I_f^0 / I_f = 1 + k_q \tau_0 Q$$

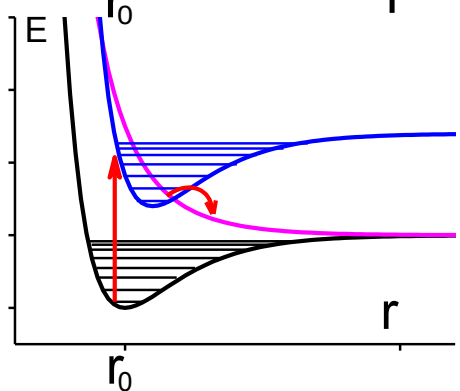
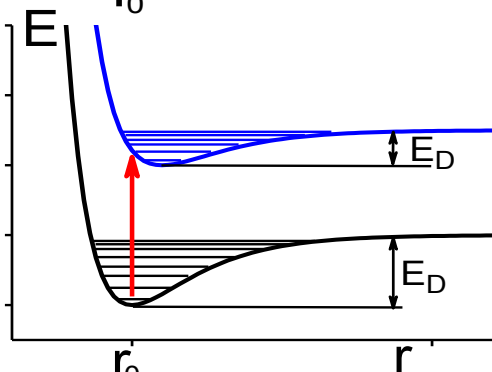
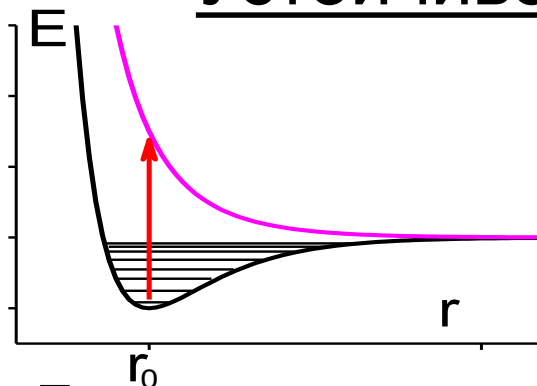
Импульсный фотолиз



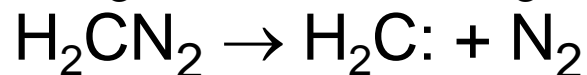
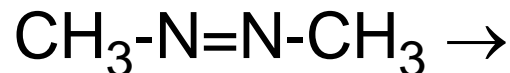
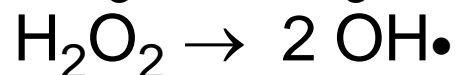
E. M. Giacobbe et al. J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 3700.

Химические свойства возбужденных состояний

Устойчивость молекул:



Фотодиссоциация:

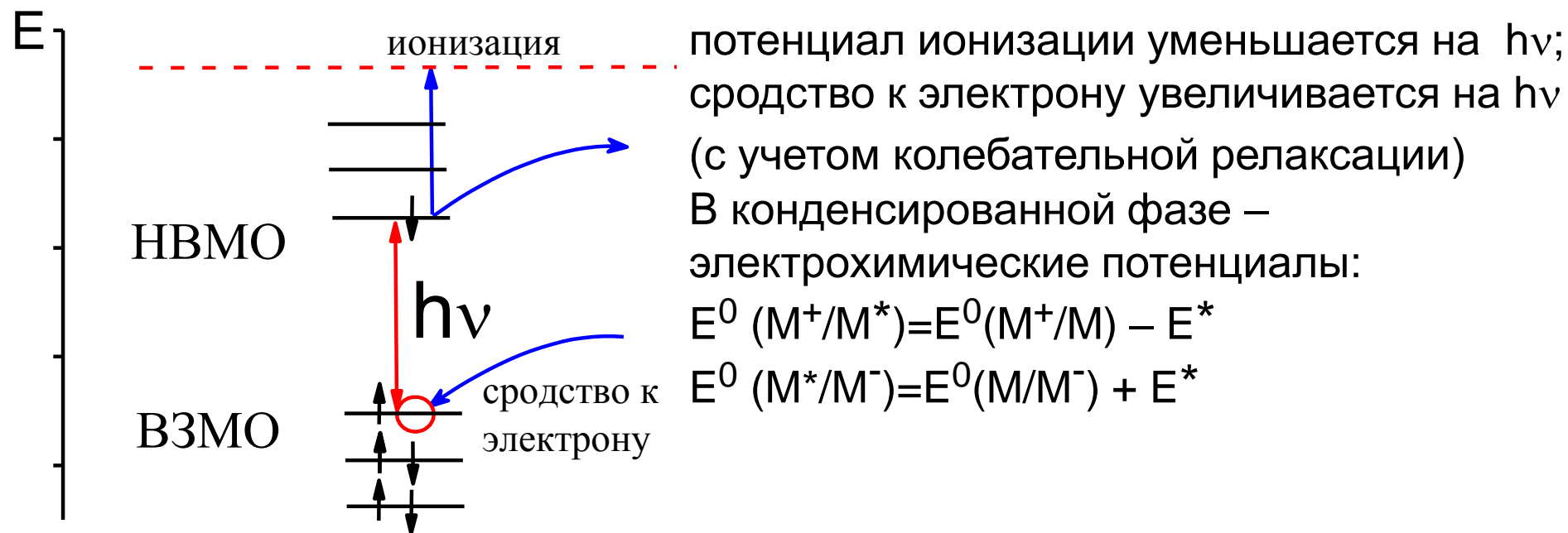


Фотоэлиминирование:

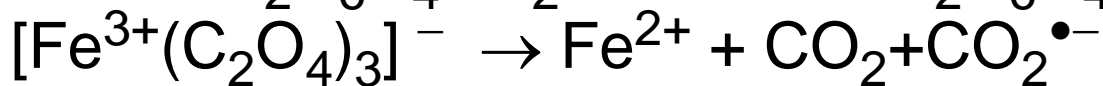
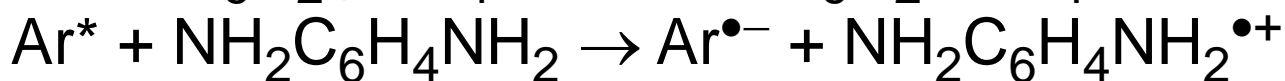
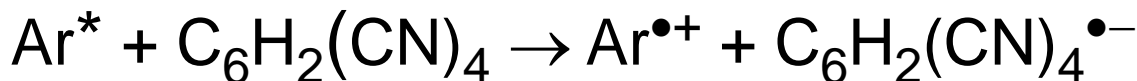


Гетеролитическая
диссоциация –
в полярной среде.

Окислительно-восстановительные:



Фотоперенос электрона:



Фотосинтез.

Фотокатализ. $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$. TiO_2

Кислотно-основные:

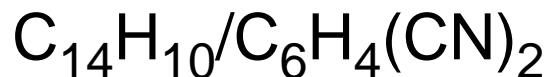


	pK	pK(S)	pK(T)
Фенол	10.0	4.0	8.5
1-Нафтол	9.2	2.0	-
2-Нафтол	9.5	2.8	8.1
Бензойная к-та	4.2	9.5	-
Нафтойная к-та	3.7	7.7	3.8

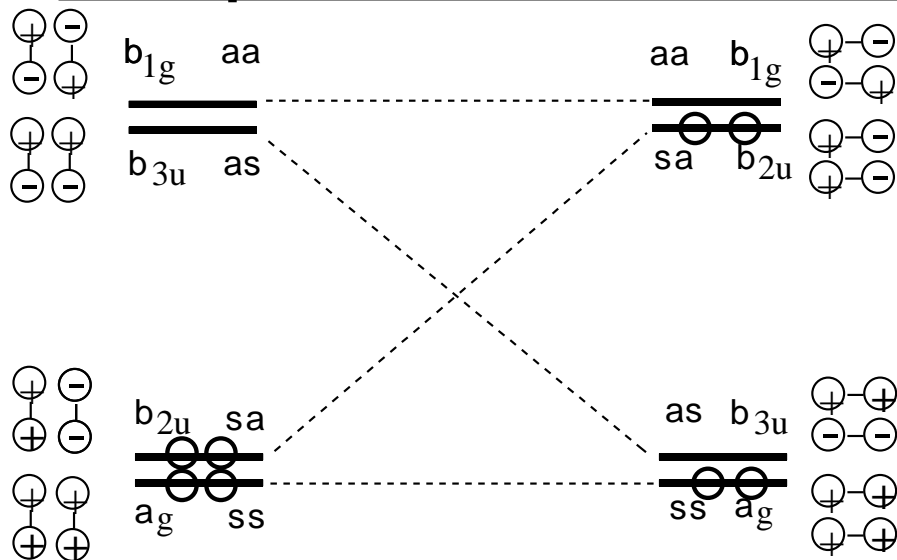
Донорно-акцепторные:

эксимеры – Ar_2 , XeF , Ar_2F , $KrXeCl$...

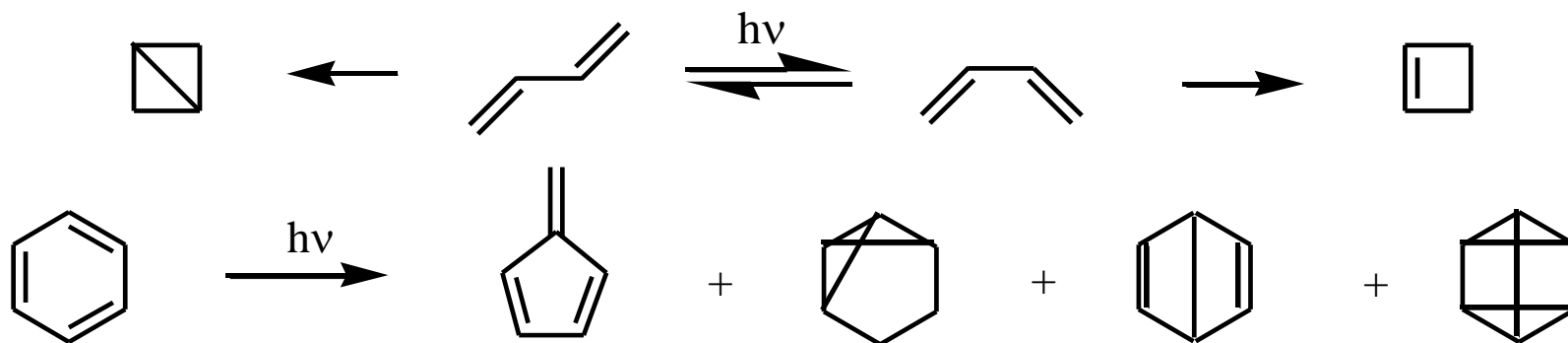
эксиплексы – антрацен/дицианобензол



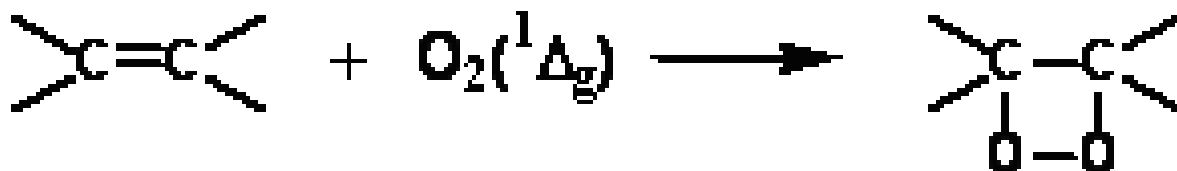
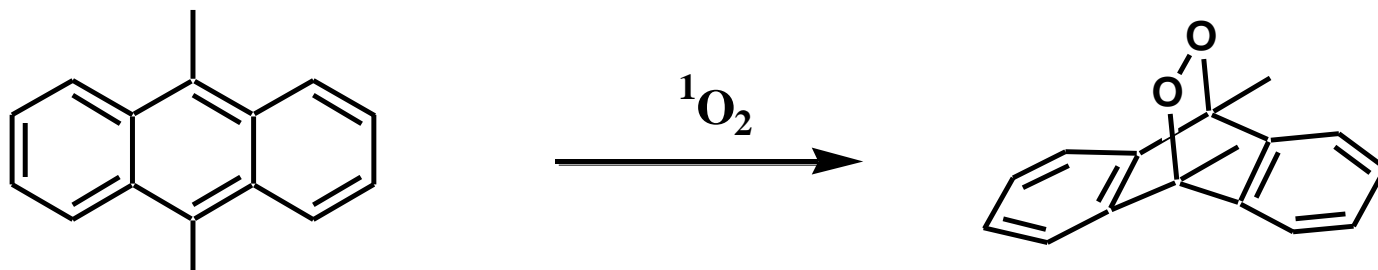
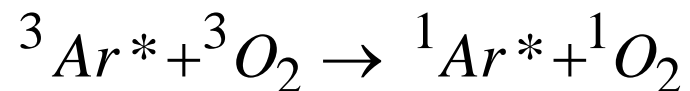
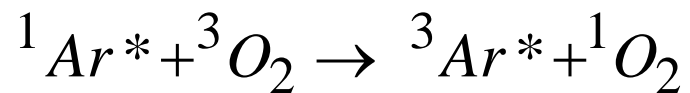
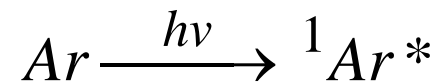
Запреты по симметрии:



Фотоизомеризация:

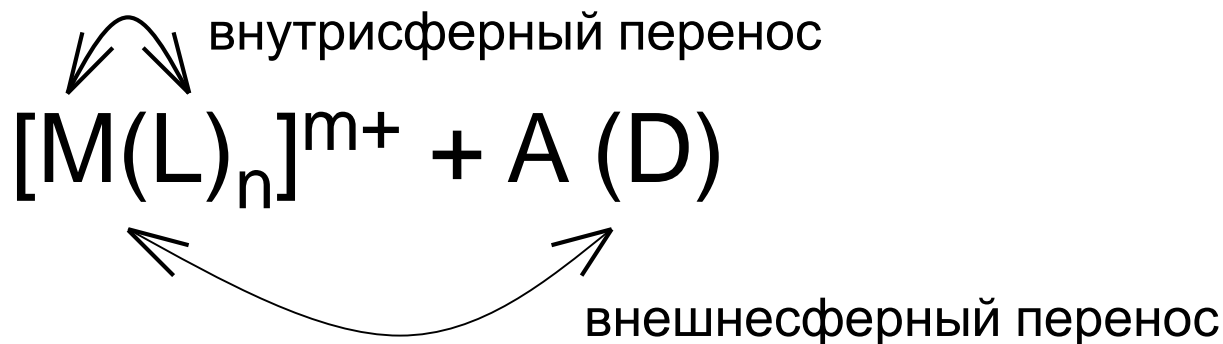


Запрет по спину:



Комплексные соединения:

1. Перенос электрона:



2. Обмен лигандов:

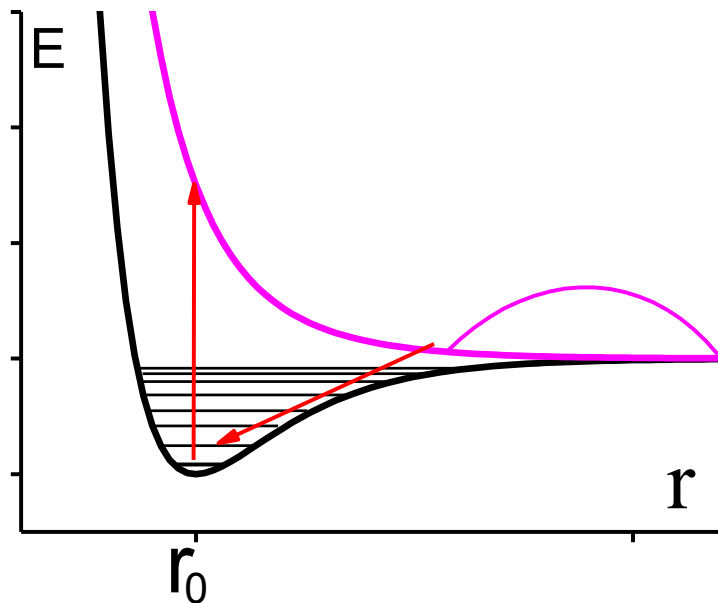


3. Изомеризация:

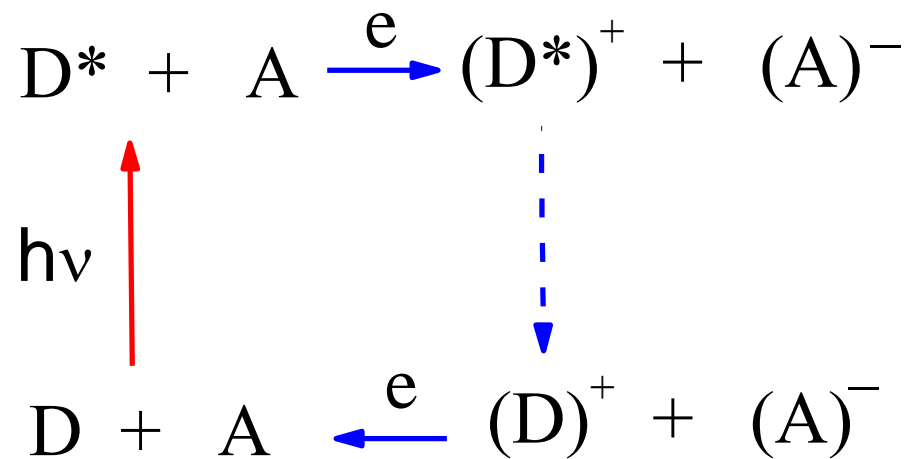


4. Внутрилигандные реакции.

Обратимость



фотодиссоциация

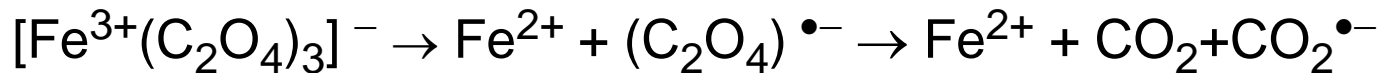
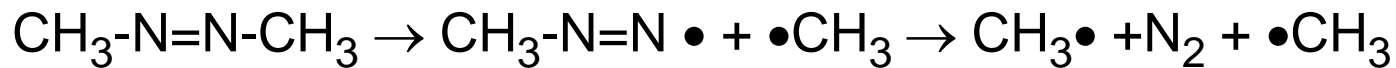


фотоперенос электрона

Условие необратимости – барьер в основном состоянии.

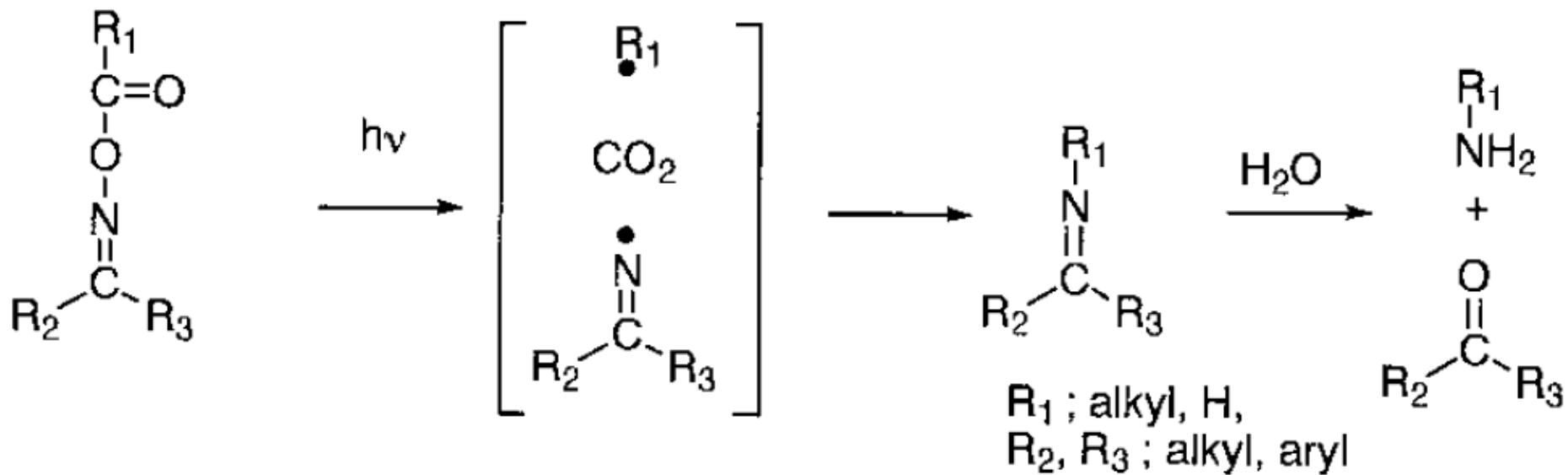
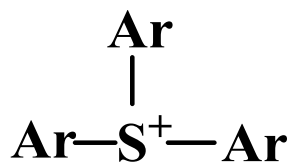
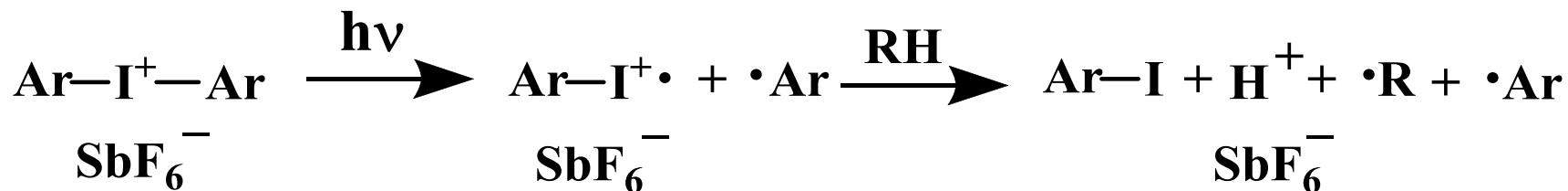
Примеры:

Пространственное разделение.

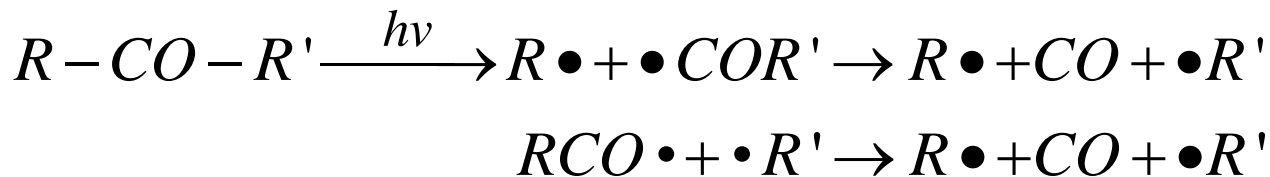


Фотоизомеризация.

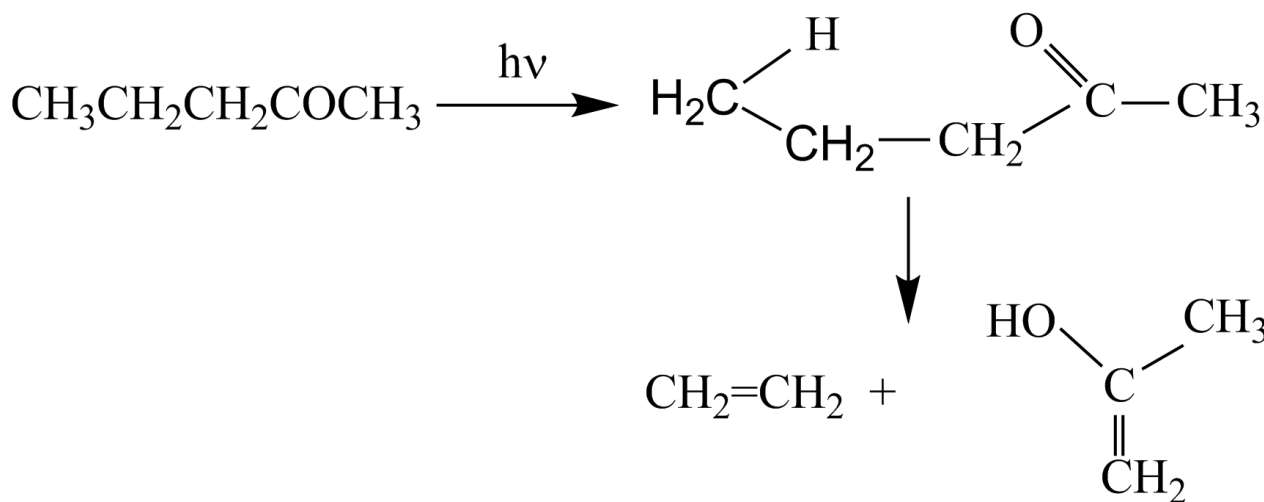
ФОТОКИСЛОТЫ И ФОТООСНОВАНИЯ:



Множественность путей реакции

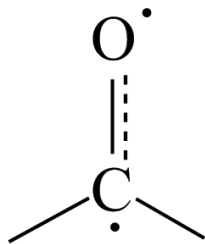


Норриш тип I



Норриш тип II

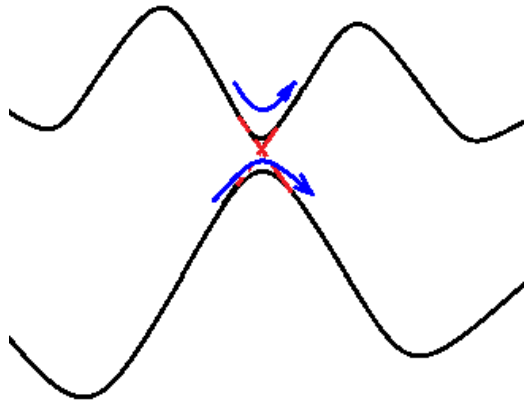
$n\pi^*$



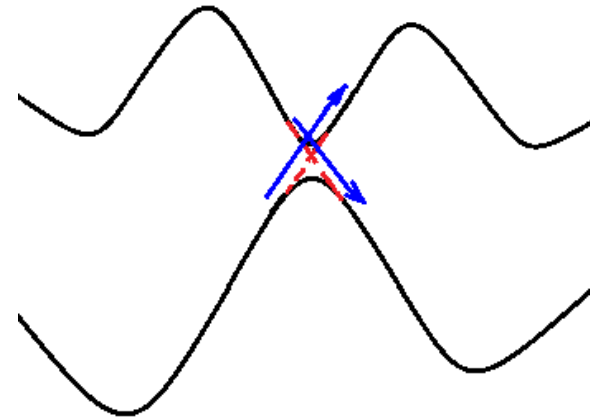
Отрыв атома
водорода

Адиабатические и неадиабатические реакции

Адиабатические траектории



Неадиабатическое прохождение

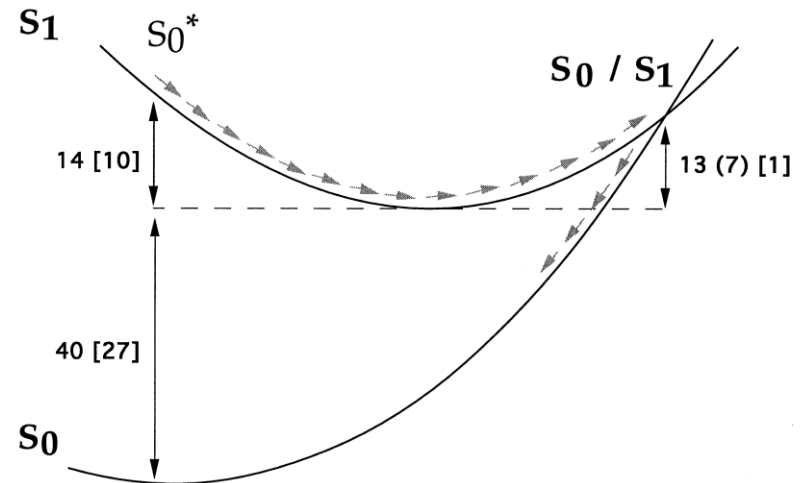
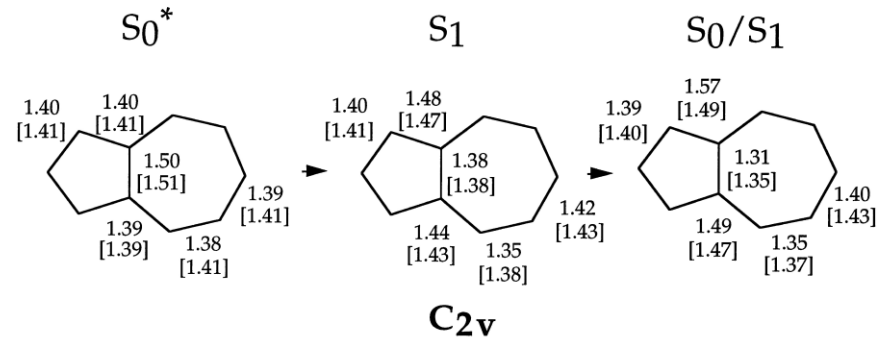
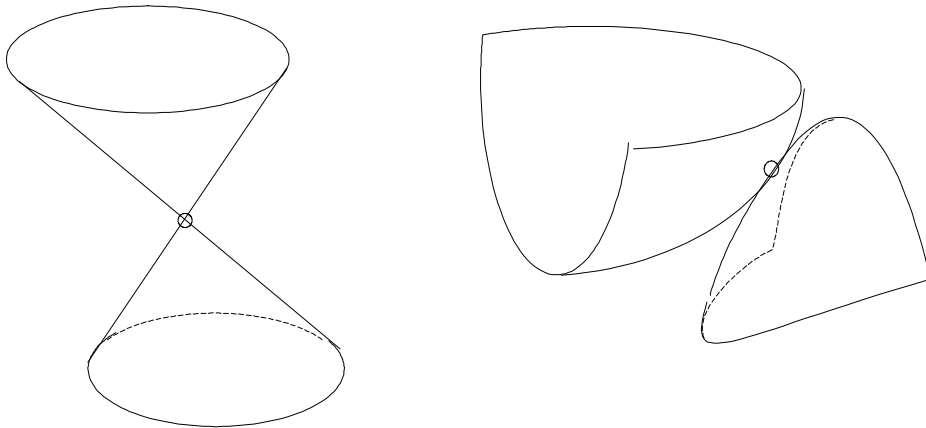


Признак адиабатической фотохимической реакции –
люминесценция продукта реакции

Состав продуктов фотохимической реакции определяется:

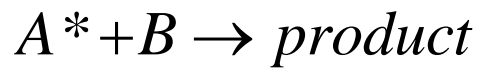
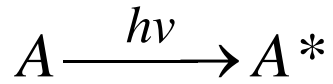
- ППЭ возбужденного состояния
- точкой перехода в основное состояние.

Конические пересечения:



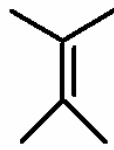
Наблюдается флуоресценция только из S_2 состояния

Бимолекулярные фотопревращения

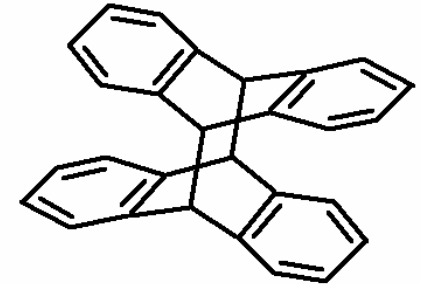
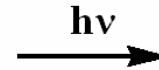
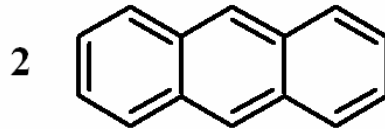
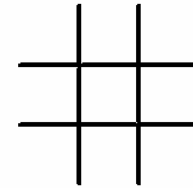
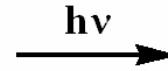
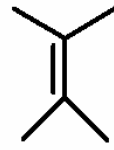


$$k = 4\pi RD \sim 10^9 \text{ l/M} \cdot \text{s};$$

$$\tau_r \sim \frac{1}{10^9 [B]}$$



+



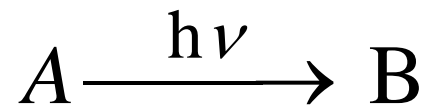
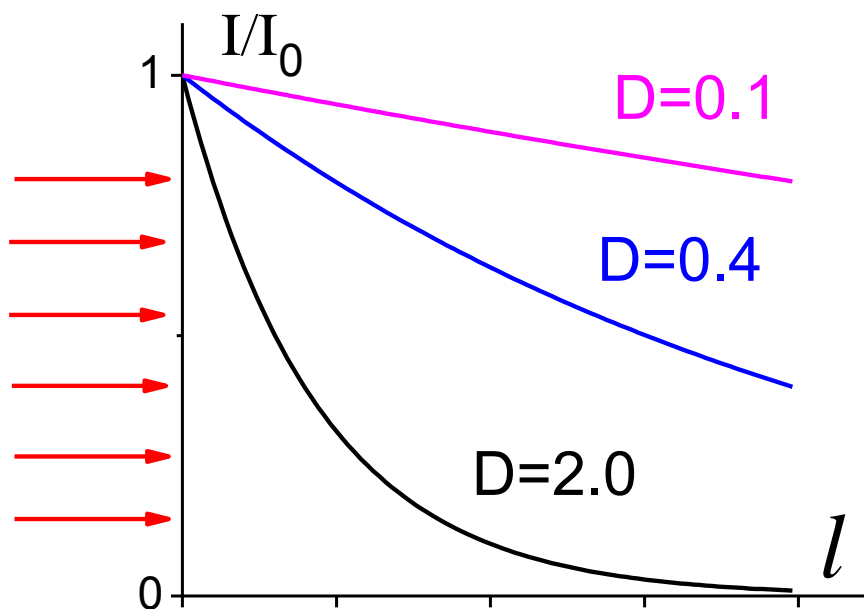
Формальная кинетика фотохимических реакций

Законы фотохимии:

Химическое действие вызывает только поглощаемый свет.

Поглощенный квант активирует одну молекулу.

Препаративная фотохимия: 100 мВт света – $3 \cdot 10^{-7}$ М/с



$$\frac{d[A(l, t)]}{dt} = - \frac{I_{abs}^A(l, t)}{dV} \varphi$$

Закон Бугера-Ламберта-Бера:

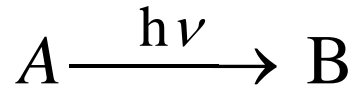
$$dI = I \varepsilon C dl$$

Приближение равномерного распределения:

$C \neq f(l)$ Условие быстрого перемешивания

$$\frac{dI}{dl} = -I\varepsilon C; \quad I(0) = I_0$$

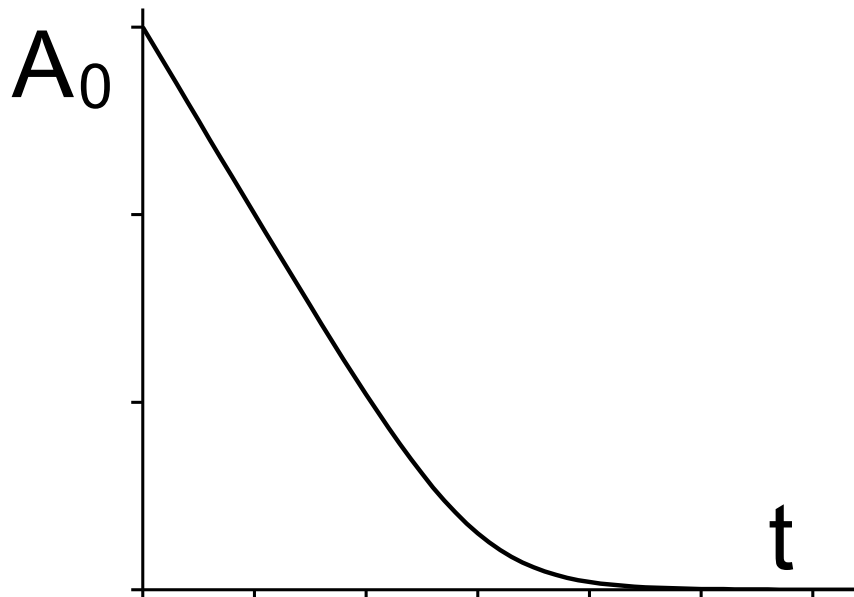
$$I = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l C}); \quad D = \varepsilon l C$$



$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{\varphi I_0}{V} (1 - 10^{-\varepsilon l [A]})$$

$$\frac{\frac{d[A]}{I_0 (1 - 10^{-\varepsilon l [A]}) dt}}{\frac{d[A]}{dP}} = -\varphi$$

$$A = A_0 - \varphi P$$



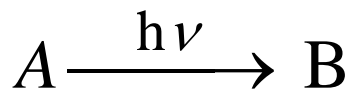
Доза поглощенного света:

$$P = \int_0^t (1 - 10^{-\varepsilon l [A]}) dt;$$

Смешенное поглощение:

$A \neq f(l); B \neq f(l)$ Условие быстрого перемешивания

$$I = I_0 \frac{D_A}{D_A + D_B + \dots} [1 - 10^{-(D_A + D_B + \dots)}] = I_{abs} \frac{D_A}{D_A + D_B + \dots};$$

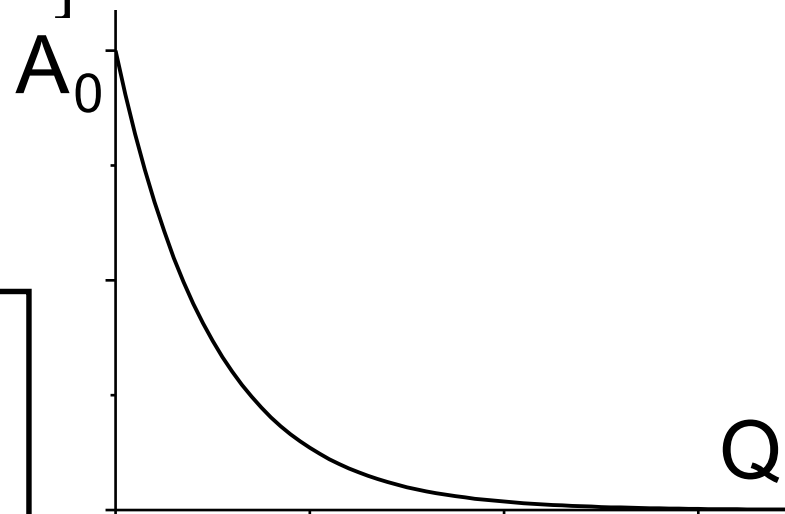


Эффект внутреннего фильтра

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{\varphi I_0 D_A}{V(D_A + D_B)} [1 - 10^{-(D_A + D_B)}]$$

$$\frac{d[A]}{dQ} = - \frac{\varphi I_0 D_A}{V} = - \frac{\varphi I_0 \varepsilon l}{V} [A]$$

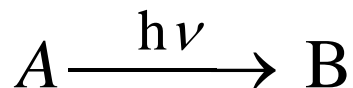
$$Q = \int_0^t \frac{1 - 10^{-D_\Sigma}}{D_\Sigma} dt; \quad k_{exp} = \varepsilon \varphi$$



Приближение малого поглощения:

$$\text{Условие: } 1 - 10^{-(D_A + D_B + \dots)} \approx 2.303(D_A + D_B + \dots);$$

$$D < 0.2 - 0.3$$



$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{2.3\varphi I_0 D_A}{V} = -\frac{2.3\varphi I_0 \varepsilon l}{V} [A]$$

Кинетическая характеристика
фотохимической реакции

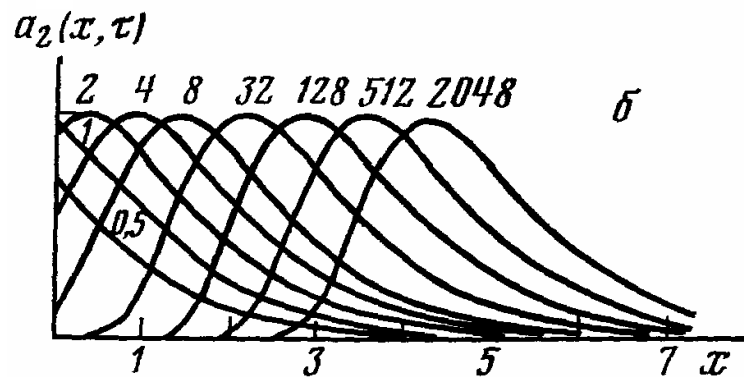
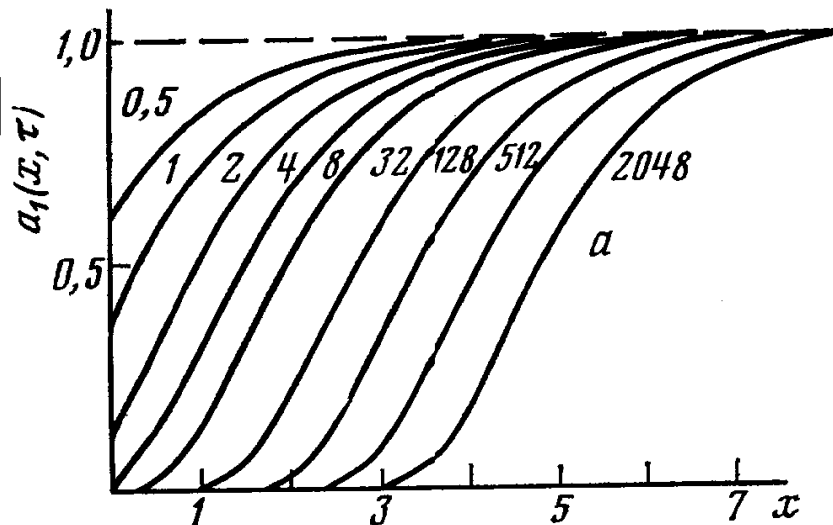
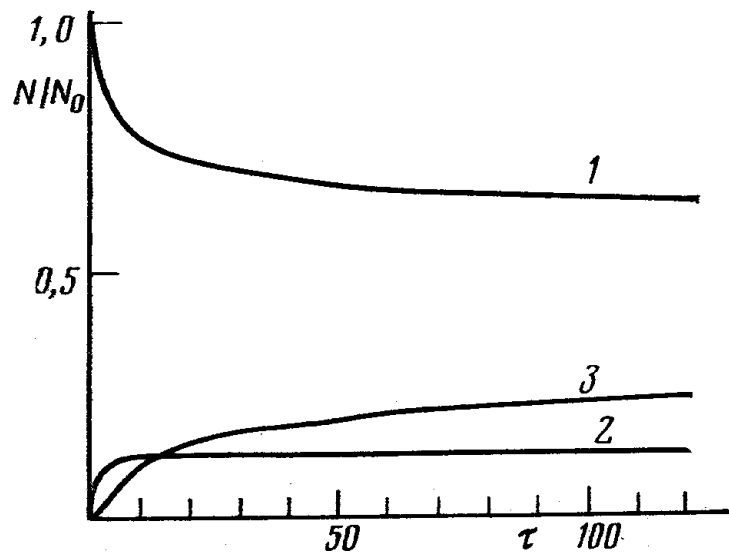
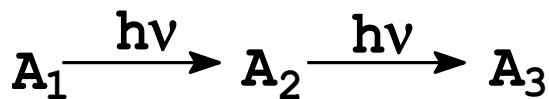
$$k_{\text{exp}} = \varepsilon \varphi$$

Большое поглощение в отсутствии перемешивания:

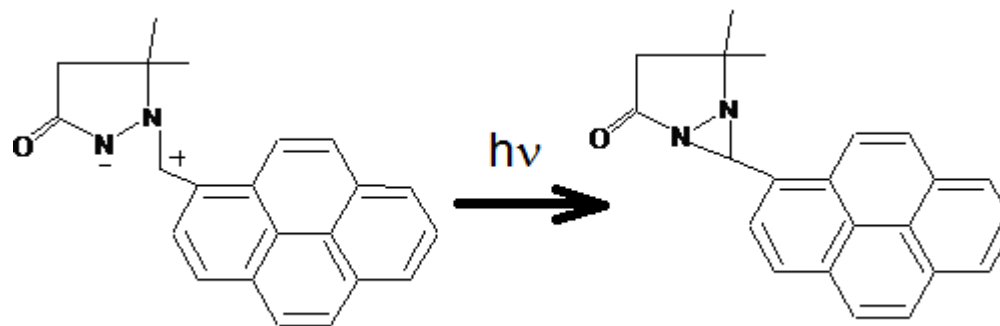
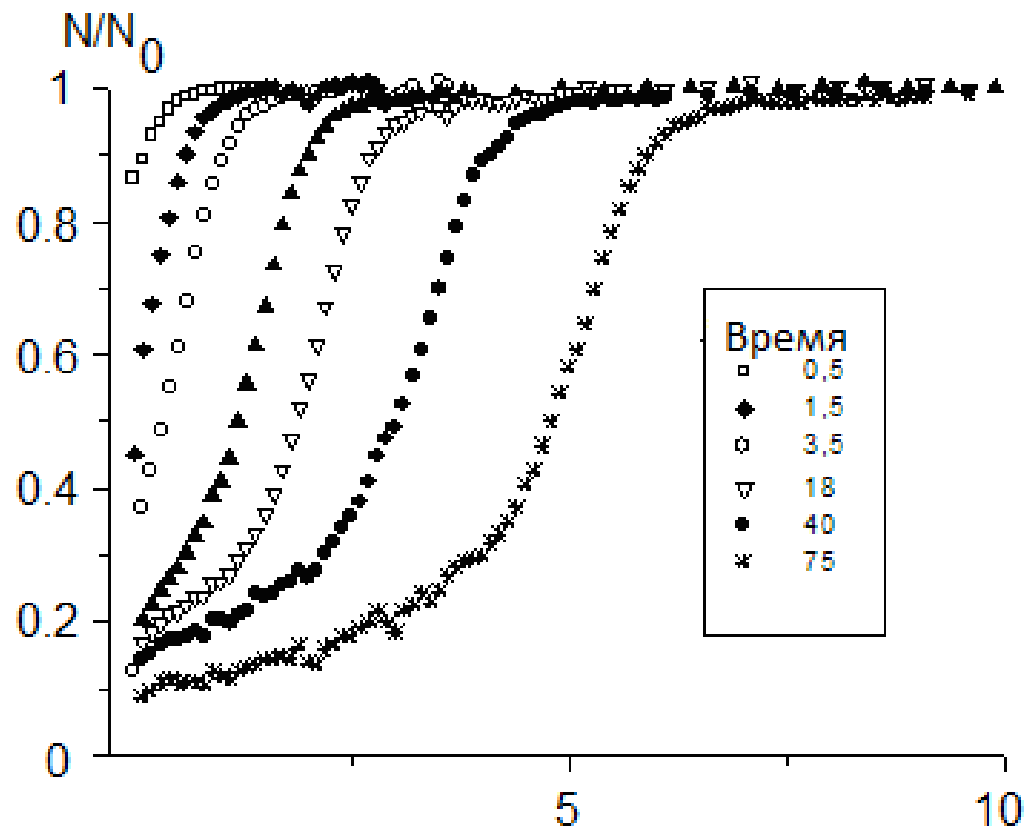
$$\frac{\partial I}{\partial l} = -I[\varepsilon_1 A_1(l, t) + \dots + \varepsilon_n A_n(l, t)]$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial t} = \frac{I}{S} g_i[\varepsilon_1 \phi_1 A_1, \dots, \varepsilon_m \phi_m A_m]$$

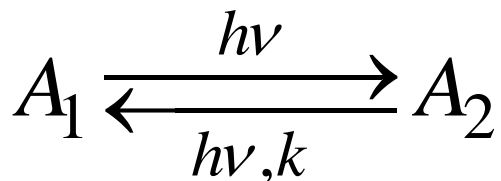
• • • • •



Экспериментальный пример.



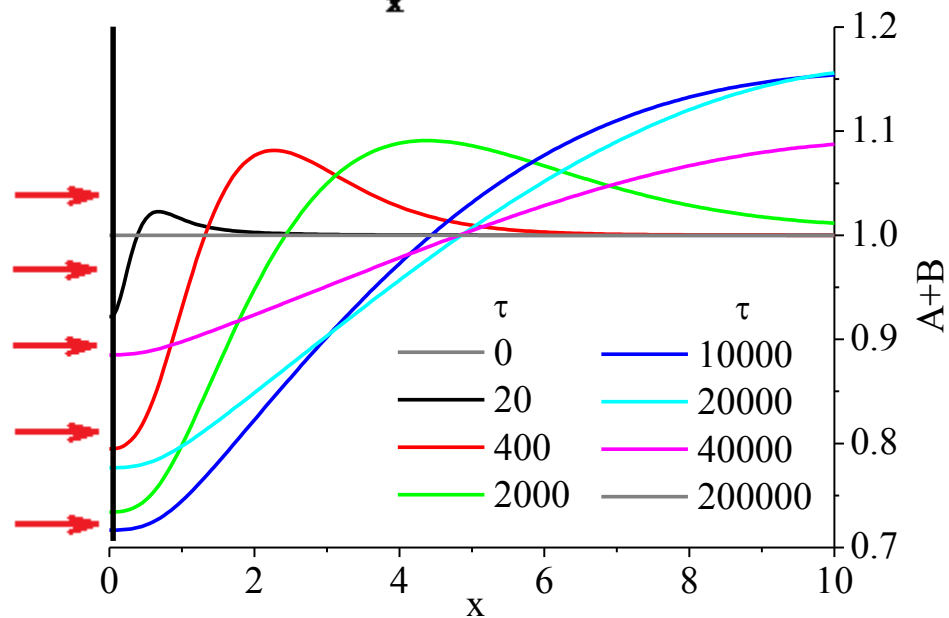
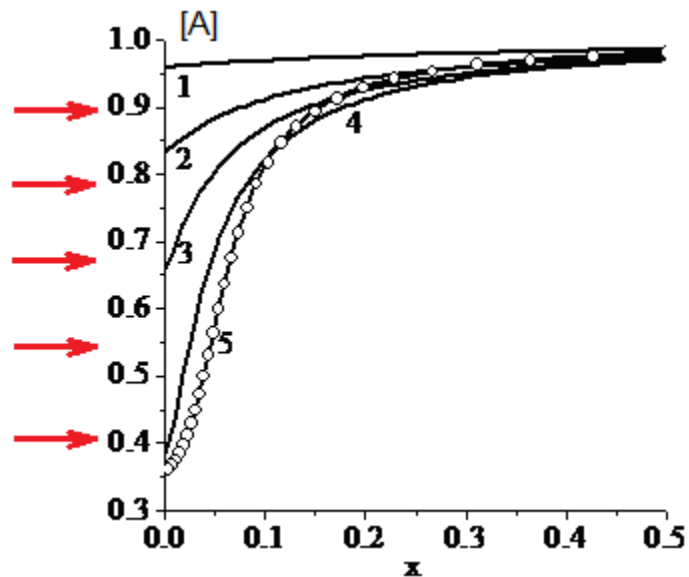
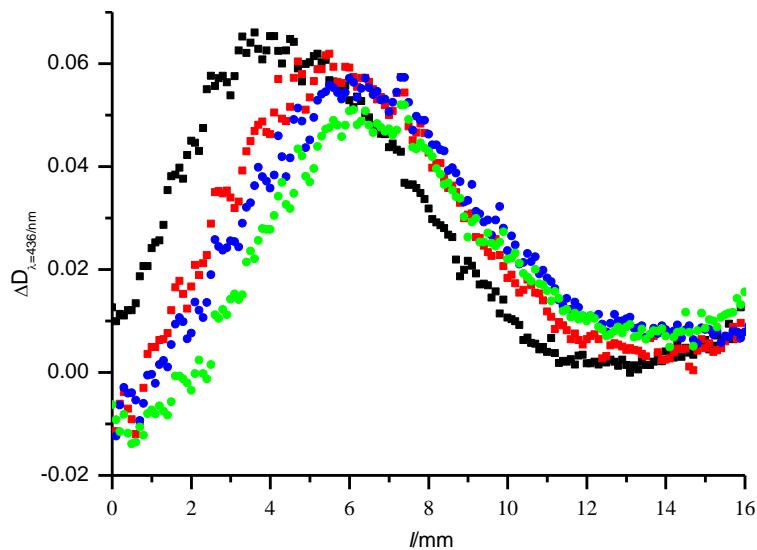
Фотохимические и термические реакции:



$$\frac{\partial i}{\partial x} = -i(A + \alpha B)$$

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = -iA + \alpha \beta i B + \gamma B + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = iA - \alpha \beta i B - \gamma B + D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2}$$



Фотоизомеризация азобензола

Заключения

1. Возбужденные состояния молекул – необычные, новые химические свойства:
стабильность,
окислительно-восстановительные,
кисотно-основные,
донорно-акцептоные.....
2. Препятствия для использования –
обратимость реакции,
множественность путей реакции
энергетическая неэффективность.
3. Методы изучения – измерения констант элементарных фотофизических и химических стадий.
Квантовый выход реакции – соотношение констант.
4. Особенности света, как реагента, ведут к специфическим кинетическим закономерностям.