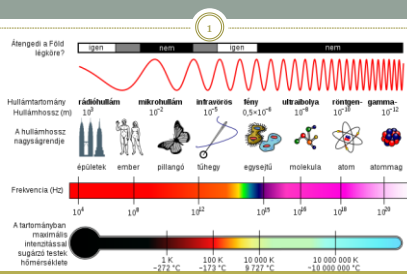


Fotokémiai alapfogalmak, a fotonok és a molekulák kölcsönhatása



A fotokémia tárgya

2

- A „földi élet” számára alapvető a Nap mint energiaforrás
 - Termodinamika I. főtétele:** zárt rendszer energiája állandó
 - Termodinamika II. főtétele:** rendezett és rendezetlen energia közötti különbség.
 - A hó soha nem alakítható át 100%-ban munkává.
 - Minden spontán folyamatban a rendezetlenség nő, így az értékes, rendezett energia átalakul rendezetlen energiává (hővé).
- A Föld szabadenergia-készlete a Napból származik
 - Fotoszintézis
 - Szén, kőolaj, földgáz

A fotokémia tárgya

3

- Fotobiológia** és **fotokémia** célja: a napenergia hasznosítására alkalmas rendszerek megismerése. Az alábbi jelenségek megértése:

- Fotoszintézis
- Fotokatalízis
- Fototaxis
- Látás mechanizmusa
- A fény mutációs genetikai hatása



A fotokémia tárgya

4

- A **fotokémia** tárgya:
 - azok a reakciók és törvényszerűségek, amelyeket a **gerjesztett elektronállapotú molekulák** indítanak el.
 - Gerjesztett molekulák keletkezése:** megfelelő energiájú Vis vagy UV-fény elnyelésekor
- A fotokémiai reakciók első lépése az elektromágneses sugárzás és a molekulák, ionok közötti hatékony kölcsönhatás

A fény természete

5

- A fény – a kölcsönhatás jellegétől függően – **részecske- és hullámtulajdonságokat** is mutat
- A fényhullámok térben terjedő, egymásra merőlegesen rezgő **elektromos és mágneses terek**
- Ha a fényt diszkrét részecskének tekintjük, akkor **foton**nak nevezzük

A fény természete

6

- Jellemzői:
 - Hullámhossz, λ
 - Rezgésszám (frekvencia), ν
 - Hullámszám, $\tilde{\nu}$
 - Energia, E
 - Planck-állandó**, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
 - Fénysebesség**, c
 - $c^* = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (légüres térben)
 - vagy $c = c^*/n$ (ahol n a közeg törésmutatója)
- Ha a fény valamely közegből másik közegbe lép át, a hullámhossza megváltozik, a rezgésszáma nem.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Fényelnyelés, fotongerjesztés

7

- Az elektromosan töltött magokból, valamint elektronokból felépülő molekula és a rezgő tér kölcsönhatásában egy gerjesztett, nagyon reakcióképes molekula képződik
- A fotokémia 1. törvénye (Grotthous és Draper):** Kémiai változást csak az olyan fény idézhet elő, amelyet az átalakuló molekulákat tartalmazó anyagi rendszer elnyel.

Fényelnyelés, fotongerjesztés

8

- Lambert-Beer-törvény:** a fényelnyelés valószínűségét (mértékét) adja meg
 - Lambert-törvény: Valamely adott közegbe belépő fény elnyelt hányada független a fény intenzitásától és minden egyes egymást követő réteg a belépő fény azonos hányadát nyeli el.
 - Beer-törvény: Az elnyelt sugárzás mennyisége arányos a sugárzást elnyelő részecskék mennyiségével, vagyis koncentrációjával.
- $-\frac{dI}{I} = \alpha c dx$

Integrálva az alábbi határfeltételekkel:
 $I = I_0$, ha $x = 0$
 $I = I$, ha $x = \ell$

$A = \lg \frac{I_0}{I} = \alpha c \ell$
 $I_{\text{elnyelt}} = I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\alpha c \ell})$
- ϵ (hatáskeresztmetszet, moláris abszorbancia) függ a λ -tól.

Fényelnyelés, fotongerjesztés

9

- Lambert-Beer-törvény:** a fényelnyelés valószínűségét (mértékét) adja meg
- Ha a vizsgált közegben i számú, különböző elnyelési együtthatójú részecske van, akkor a fényelnyelés az egyes összetevők fényelnyelésének az összege: $A = \sum \epsilon_i c_i \ell$

$$-\frac{dI}{I} = \alpha c dx$$

Integrálva az alábbi határfeltételekkel:
 $I = I_0$, ha $x = 0$
 $I = I$, ha $x = \ell$

$A = \lg \frac{I_0}{I} = \alpha c \ell$
 $I_{\text{elnyelt}} = I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\alpha c \ell})$

Fényelnyelés, fotongerjesztés

10

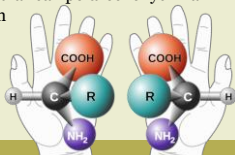
- A fényt elnyelő molekulák, ionok gerjesztett állapotúvá válnak, sajátágaik jelentősen különböznek mind az alapállapotú, mind a termikusan aktivált részecskéiktől.
- A fotokémiai reakciókban keletkező termékek mennyiségét a rendszer által elnyelt fény mennyisége határozza meg.
- Bunsen-Roscoe-féle törvény:** A fotokémiai reakciók termékeinek mennyisége arányos a reakciót előidéző fény intenzitásának és a besugárzás időtartamának a szorzatával.

$$I_{\text{elnyelt}} = I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\alpha c \ell})$$

Fényelnyelés, fotongerjesztés

11

- Síkban polarizált fény kölcsönhatása az anyaggal: **cirkuláris kettőtörés és cirkuláris dikroizmus**
- cirkuláris kettőtörés:** vannak anyagok, amiknek eltérő a törésmutatójuk a jobbra, ill. balra cirkulárisan poláros fényre nézve → a síkban poláros fény polarizációs síkja elfordul
- cirkuláris dikroizmus:** egyes anyagok eltérő mértékben nyelik el a jobbra, ill. balra cirkulárisan poláros fényt → a síkban poláros fény elliptikusan poláros lesz



A termikus és fotokémiai gerjesztés összehasonlítása

12

- Termikus energia hatására a részecskék translációs, rotációs, vibrációs és elektronállapota is változhat.
- A környezetükkel termikus egyensúlyban lévő molekulákra érvényes **Boltzmann-eloszlás** értelmében két azonos mértékben elfajult, egymástól ΔE energiával különböző részecskék számának aránya: $\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$
- Ha $\Delta E = 250 \text{ kJ mol}^{-1}$, akkor
 - 25 °C-on $n_2/n_1 = 2 \cdot 10^{-44}$
 - 6800 °C kell ahhoz, hogy a részecskék 1%-a gerjesztett állapotban legyen.

A termikus és fotokémiai gerjesztés összehasonlítása

13

- Ha a molekulák az **500 nm-es fényt** elnyelik, akkor elektrongerjesztés biztosan bekövetkezik.
- A gerjesztett molekulák koncentrációja függ
 - a fény intenzitásától,
 - a fotofizikai és fotokémiai folyamataik sebességétől.
- A gerjesztett állapotú molekulák nagyon reaktívak a nagy gerjesztési energia (**238 kJ mol⁻¹**) miatt.
 - A fotokémiai szempontból érdekes λ fotonok energiája a kémiai kötésekével összemérhető.
 - Gyakran fordul elő, hogy a gerjesztési energia összemérhető az alapállapotú részecske E_0 -val. A gerjesztett molekula gyorsabban reagál, mint az alapállapotú.

A termikus és fotokémiai gerjesztés összehasonlítása

14

- A termikus és fotokémiai reakciók lényegesen különböznek egymástól:
 - A nagyenergiájú, fotokémiai gerjesztett részecskék koncentrációja igen nagy lehet.
 - A gerjesztés hatására megváltozik a molekula elektronállapota, új elektronkonfiguráció jön létre.
 - Ha a fotokémiai gerjesztés megfelelően keskeny sávzélességű, akkor monoenergiás termék képződik. Ilyet termikusan csak nagyon különleges technikákkal (pl. molekulásugár technika) lehet előállítani.

A termikus és fotokémiai gerjesztés összehasonlítása

15

- A fotokémiai folyamat részei:
 - **fényelnyelés** (elsődleges folyamat),
 - a képződő gerjesztett elektronállapotú molekulák (termikus) **elsődleges reakciói**. Ezek nagyon változatosak lehetnek.
 - **másodlagos reakciók**: a gerjesztett molekulákból elsődleges reakciókban képződő termékek további (termikus) reakciói.
- A fényelnyelést követheti sugárzásos energiavesztés is (azaz nincs kémiai reakció – ez nem fotokémia!) Ennek a neve **lumineszcencia**. Fajtái:
 - Spintmegengedett – **fluoreszcencia** (néhány-10 ns)
 - Spintiltott – **foszforeszcencia** (jóval lassabb: akár s, h is)

A termikus és fotokémiai gerjesztés összehasonlítása

16

- A fotokémiai folyamat részei:
 - **fényelnyelés (elsődleges folyamat)**,
 - **elsődleges reakció**,
 - **másodlagos reakció**. Csak annyiban tekinthető fotokémiai reakciónak, hogy a reagáló részecské(k) fény nélkül nem képződné(nek).
- $$\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{*NO}_2$$

$$\text{*NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$$

$$\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$$

A termikus és fotokémiai gerjesztés összehasonlítása

17

- Reakcióképes molekulák, ionok, gyökök = köztitermékek (intermedierek)
- A reakcióképesség nem azonos az instabilitással!
 - Egy reakcióképes **köztitermék** (pl. NO, O) izolált környezetben stabil lehet,
 - egy **gerjesztett részecske** (pl. *NO₂) élettartamát a környezettől független kisugárzásos energialeadás valószínűsége határozza meg.
- Gyök köztitermék esetében gyakran láncreakció játszódik le (pl. **klórdurranógáz**)

A termikus és fotokémiai gerjesztés összehasonlítása

18

- **lánccindítás (iniciáció)** elsődleges folyamat
 - **láncterjedés** másodlagos
 - **láncclezárás** másodlagos folyamat
- $$\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}^{\bullet}$$

$$\text{Cl}^{\bullet} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}^{\bullet}$$

$$\text{H}^{\bullet} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^{\bullet}$$

$$\text{H}^{\bullet} + \text{Cl}^{\bullet} \longrightarrow \text{HCl}$$

$$2\text{H}^{\bullet} \longrightarrow \text{H}_2$$

$$2\text{Cl}^{\bullet} \longrightarrow \text{Cl}_2$$

Kvantumhasznosítási tényező és kvantumhatásfok

19

- **Kvantumhatásfok, QE** (primer kvantumhasznosítási tényező, primer kvantumhatásfok, quantum efficiency): *valamely részlépés (pl. fotoaktív molekula képződése, lumineszcencia...) hatékonyságát, azaz bekövetkezésének a valószínűségét mutatja meg.*
 - A **Stark-Einstein-törvény** azt mondja ki, hogy a *fény elnyelése egy lépéses folyamat*,
 - ezért a gerjesztett molekula elsődleges folyamataira a kvantumhatásfokot összegezve szükségszerűen 1-et kapunk.
 - Az elsődleges fotokémiai reakcióban egy molekulánál több nem alakulhat át egy foton hatására.

Kvantumhasznosítási tényező és kvantumhatásfok

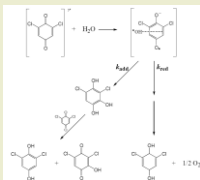
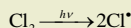
20

- **Kvantumhasznosítási tényező, Φ** (bruttó kvantumhatásfok, kvantumhozam, quantum yield): azt mutatja meg, hogy *valamely elnyelt foton hatására egy reaktánsmolekulából mekkora hozammal képződik a fotokémiai reakció terméke az adott körülmények között.*
 - Ez az elsődleges és másodlagos folyamatok hatékonyságát is magába foglalja, azaz a bruttó fotokémiai reakciót jellemzi.
 - Konzekutív reakciókra a kvantumhasznosítási tényező az egymást követő részlépések kvantumhatásfokának a szorzata.
 - Ha $\Phi > 1$, akkor biztos hogy másodlagos reakciók is fogyasztják a kiindulási anyagot (pl. láncreakciók).

Kvantumhasznosítási tényező és kvantumhatásfok

21

- Ha a **kvantumhasznosítási tényező** és a fotokémiai reakcióban elsőrendűnek számító részlépés **kvantumhatásfokának** a hányadosa 2-nél nagyobb, akkor biztosan láncreakció játszódik le (klórdurranógáz: $\Phi/QE = 10^6$).
- Ha a hányados 2 vagy annál kisebb, akkor 2:1 sztöchiometriájú reakcióról is lehet szó.



Kvantumhasznosítási tényező és kvantumhatásfok

22

- **Kísérleti meghatározás:**
 - A termék vagy reaktáns koncentrációjának a meghatározása gyakran egyszerű analitikai feladat.
 - A köztiterméké nem! Már keletkezése közben is bomolhat.
 - Az elnyelt fotonok számának a mérése fizikai (pl. fényintenzitásmérés) vagy kémiai (aktinometria) eszközökkel is lehetséges.
 - **Kvantumhasznosítási tényezőt** viszonylag **könnyű** meghatározni, **kvantumhatásfokot** viszonylag **nehéz**.
- Minden elsődleges folyamatot kísérletileg megfigyelni ritkán lehet.
 - Ha nem sikerült lumineszcenciát kimutatni, akkor az elsődleges kémiai folyamat kvantumhatásfokát gyakran 1-nek feltételezik.

A fotonok és a molekulák kölcsönhatása

23

- Ha a molekulákról szeretnénk alaposabb ismeretet szerezni, akkor gyakran a fényvel (elektromágneses sugárzással) való kölcsönhatásukat vizsgáljuk:
 - UV-Vis spektrofotometria
 - IR-spektroszkópia
 - Röntgen-diffrakció
 - ESR, NMR
- Ha a fény természetét akarjuk megismerni, akkor bizonyos anyagokkal való kölcsönhatását vizsgáljuk:
 - Difrakció
 - Fotelektromos kísérlet

Az elektromágneses sugárzás fizikai leírása

24

- Az **elektromos tér** erősségének a változása az idő és a hely függvényében: $E_y = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{vt - x}{\lambda} \right) \right]$
 - E_y az elektromos térerő vektora y irányban,
 - E_0 egy időben és térben állandó mennyiség, a rezgés amplitúdója,
 - v a rezgésszám (frekvencia),
 - λ a hullámhossz.
- Az elektromos térerő vektor elmozdulásának iránya a **polarizációs irány**.
- Az a sík, amely ezt a vektort magába foglalja, a **polarizáció síkja**.

Az elektromágneses sugárzás fizikai leírása

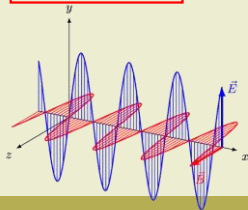
25

- A rezgő **elektromos tér** egy rá merőleges **mágneses teret** (H) kelt. Ez az elektromos térrel azonos fázisban rezeg, azaz:

$$H_z = H_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{vt-x}{\lambda} \right) \right]$$

- A két rezgő tér amplitúdójának a hányadosát a közeg mágneses permeabilitása (μ) és permittivitása (ϵ) határozza meg:

$$\frac{E_0}{H_0} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}$$



Az elektromágneses sugárzás fizikai leírása

26

- Az elektromos és mágneses tér különböző komponensekre bontható:
 - elektromos dipól,
 - elektromos kvadrupól,
 - mágneses dipól,
 - mágneses kvadrupól.
- Az anyag és a fény kölcsönhatása során az **elektromos dipól** komponens a meghatározó, ennek csupán $5 \cdot 10^{-6}$ -szorosa az elektromos kvadrupól és 10^{-6} -szorosa a mágneses dipól kölcsönhatás.
- A fény és anyag kölcsönhatásakor egy fotont elnyelő molekula energia-sajátértéke változik meg: $E_1 \rightarrow E_2$

A Franck–Condon-elv

27

- A molekulák különböző, kvantált forgási és rezgési állapotot vehetnek fel, így egy adott elektron-állapoton belül különböző forgási és rezgési állapotok lehetségesek.
- Ezek energiaszintjét a rotációs (J) és vibrációs (v) kvantumszámok határozzák meg:

$$E_{rot} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

- μ a molekula redukált tömege,
- I a tehetetlenségi nyomatéka ($I = r^2 \mu$).

$$E_{vibr} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

A Franck–Condon-elv

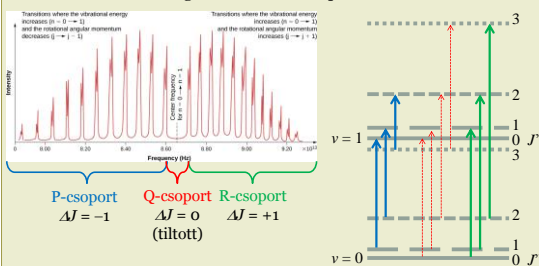
28

- A gáz halmazállapotú molekulák vibrációs-rotációs szinképe jellegzetes vonalas finomszerkezetet mutat.
- Kiválasztási szabályok:
 - Kétatomos diamágneses molekulák (pl. HCl): $\Delta J = \pm 1$ és $\Delta v = \pm 1$
 - Paramágneses molekulák mágneses momentummal: $\Delta J = 0, \pm 1$ és $\Delta v = \pm 1$

A Franck–Condon-elv

29

- Kétatomos diamágneses molekulák (pl. HCl): $\Delta J = \pm 1$ és $\Delta v = \pm 1$



A Franck–Condon-elv

30

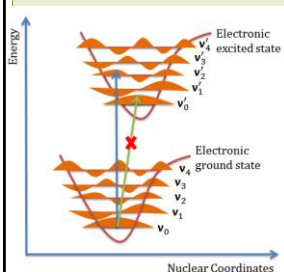
- Gázhalmazállapotú molekulák** elektrongerjesztési szinképében **finomszerkezet** vibrációs átmenetek miatt (nagyobb felbontásnál rotációs átmenetek miatt is) megjelenik.
- Kondenzált fázisban** – intermolekuláris kölcsönhatások miatt – nem finomszerkezet, hanem **sávok** vannak, de ennek alakja a vibrációs átmenektől függ.
- A finomszerkezet vagy a sáv alakja a **Franck–Condon-elv** alapján értelmezhető...

A Franck–Condon-elv

31

Franck–Condon-elv:

- az elektronállapot változása sokkal gyorsabb, mint az atommagok mozgása (az elektronok sokkal kisebb tömege miatt).
- Az elektrongerjesztés miatt megváltoznak az egyensúlyi magtávolságok, de a tényleges pillanatnyi magtávolságok még azonosak az elektrongerjesztés előttivel, ezért a rezgési és elektronenergia szempontjából alapállapotból kiinduló állapotból elektronátmenet rezgési szempontból is gerjesztett lesz.
- Potenciálaörbe szélén...



A fényelnyelés egyszerű modellje

32

- Ha van két állapot, aminek az energiája $E_2 - E_1 = \Delta E$ -vel különbözik, akkor a fényelnyelés energiamegmaradás törvényéből származó feltétele, hogy $\Delta E = h\nu$.
- Hogy ez be is következik, annak a valószínűségét az **Einstein-féle átmeneti valószínűség** adja meg:

- $B_{12} = \frac{8\pi g_2}{3h^2 c} [M]^2$
- g_2 a gerjesztett állapot degenerációfoka,
 - M az átmeneti momentum, amely két különböző kvantumállapot esetében: $M = \int \Psi^* \mu \Psi d\tau$
 - Ψ^* és Ψ a gerjesztett és az alapállapot hullámfüggvénye,
 - μ a dipólusmomentum operátora, ami magába foglalja az atommagok koordinátáitól, az elektronok koordinátáitól, valamint spinjétől függő változásokat is.

A fényelnyelés egyszerű modellje

33

- Az Einstein-féle átmeneti valószínűségből kiszámolható az **oszcillátorerősség**:

$$f = \frac{8\pi^2 c m_e \omega_{\nu}^2}{3 h e^2} g_{12} [M]^2$$

- m_e az elektron tömege,
- ω_{ν} az átmenet hullámszáma.

- Az oszcillátorerősséget kísérleti eredményekből, az elnyelési sáv alapján számolhatjuk:

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} F \int \epsilon(\omega) d\omega$$

- F a közeg törésmutatójától függő tényező: $F = 9n/(n^2+2)^2$

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} F \epsilon_{\max} \Delta\nu_{\mathcal{L}}$$

- $\nu_{1/2}$ a színeképről leolvasható félértékszélesség.

- A teljesen megengedett elektronátmenetek oszcillátorerőssége 1.