

A fotokémia kísérleti vizsgálómódszerei és gyakorlati problémák

1



Fényforrások

2

- A fényforrás által kibocsátott fotonok energiája megfelelő legyen a vizsgálandó molekulák gerjesztéséhez.
- A fotolízis a fényforrás működése szempontjából:
 - A mintát állandó teljesítményű fényforrással folyamatosan gerjesztjük, azaz a fotonfluxus állandó. A fotokémiai átalakulást a reaktáns(ok) vagy termék(ek) koncentrációjának folytonos vagy szakaszos mérésével követjük nyomon. A reaktív gerjesztett állapotok koncentrációja ilyenkor nagyon kicsi és állandó.
 - A gerjesztés rövid és nagy E-tartalmú fényimpulzussal történik (villanófény-fotolízis). Elsősorban akkor alkalmazzuk, ha a nagyon reakcióképes gerjesztett molekulákat és a belőlük képződő gyököket nagy koncentrációban szeretnénk előállítani.

Fényforrások

3

- A fényforrások a fotolízis jellege szerint lehetnek:
 - Folytonosan sugárzók (lézer, diódasoros spektrofotométer),
 - Impulzus üzeműek (villanófény-fotolízis, lézer, diódasoros spektrofotométer).

Fényforrások

4

- A fényforrások a fotolízis jellege szerint lehetnek:
 - Folytonosan sugárzók (lézer, diódasoros spektrofotométer),
 - Impulzus üzeműek (villanófény-fotolízis, lézer, diódasoros spektrofotométer).
-

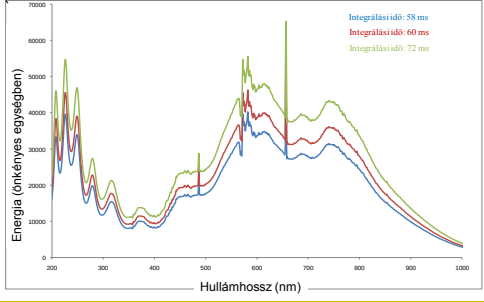
Fényforrások

5

- A kisugárzott fotonok energia-eloszlása alapján:
 - Monokromatikus,
 - ✦ Lézerek: tipikus, valóban kis sáv szélességű fényforrások,
 - ✦ Kisnyomású fémekkel „töltött” kisülési csövek: kevés vonalból álló sugárzás, amelyek a kérdéses fém jellemző rezonanciavonalainál emittálnak. Pl. kisnyomású Hg-gőz lámpák (253,7 nm)
 - Polikromatikus –szükség lehet monokromátorra/színszűrőre.
 - ✦ Nagynyomású Hg-gőzzel, halogénnel nemesgázokkal (Xe) vagy ezek keverékével töltött sugárforrások.
 - ✦ Napszimulátorok: spektrális eloszlásuk nagyon hasonlít a Nap Föld felszínére érkező sugárzásának a szinképéhez. A természetes fény hatására lejátszódó folyamatokat lehet velük vizsgálni. Nagyon nagy teljesítmény (akár 1000 W).
 - ✦ Diódasoros spektrofotométer: egész jó Napszimulátor.

Fényforrások

6



Aktinométerek

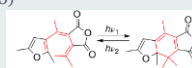
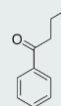
7

- A fotoreakciók kvantitatív leírásához pontosan ismerni kell a reaktorba időegység alatt belépő fotonok mennyiségét.
- Ehhez fizikai vagy kémiai aktinométerek szükségesek:
 - Kémiai aktinométer: fény hatására ismert Φ -vel átalakuló reaktáns, melyben az átalakulás mértéke egyszerűen és gyorsan mérhető.
 - Fizikai aktinométer: lényegében fényenergia-mérők.
 - Michelson-Martin-féle aktinométer: érzékelője egy feketére festett bimetal, amely meggyűrűlve kvarcszálat mozgat.
 - Linke-Feussner-féle aktinométer

Kémiai aktinométerek

8

- Folyamatos üzemű lámpákhoz:
 - Trisz-oxaláto-ferrát(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
 - Uranyl-oxalát, $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$
 - Reinecke-só, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$
 - Sok szerves molekula is alkalmas aktinométernek (butirofenon, piperilén).
- Impulzus üzemű lézerekhez:
 - Hexaciano-ferrát(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 - Szerves molekulák (pl. aberchrome 540)



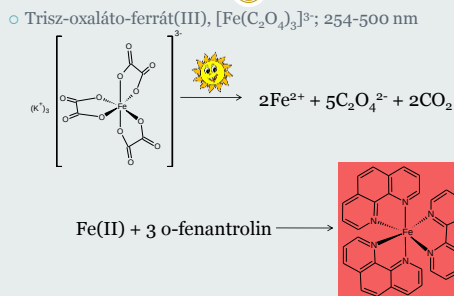
Kémiai aktinométerek

9

- Trisz-oxaláto-ferrát(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; 254-500 nm
 - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow {}^1[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
 - ${}^1[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\cdot -}$
 - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\cdot -} \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + 2 \text{CO}_2$
- A Fe(II)-komplex fényelnyelése gyakorlatilag elhanyagolható a Fe(III)-komplexéhez képest.
- A Fe(II) koncentrációját 1,10-fenantrolinnal való komplexképzés után spektrofotometrián követhetjük.
- A Fe(II)-képződés kvantumhasznosítási tényezője ismert különböző hullámhosszakon, $\Phi \approx 1$.

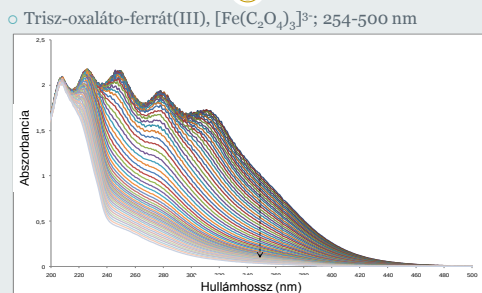
Kémiai aktinométerek

10



Kémiai aktinométerek

11



Kémiai aktinométerek

12

- Uranyl-oxalát, $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$; 200-450 nm
 - Az oxalátion fotobomlásának termékei: CO_2 , CO és HCOOH .
 - Az U(VI) U(IV)-gyé redukálódik.
 - Az oxalát bomlására $\Phi = 0,48-0,61$.
 - Mérgező és radioaktív.

Kémiai aktinométerek

13

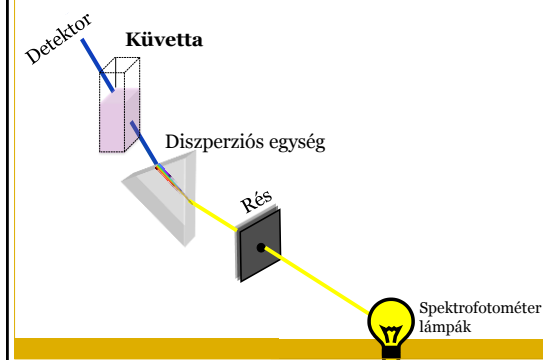
- Reinecke-só, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$; 310-750 nm
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^- + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})] + \text{SCN}^-$
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{SCN}^-$
 - Az SCN^- képződésére $\Phi = 0,27-0,31$

Spektrofotométerek

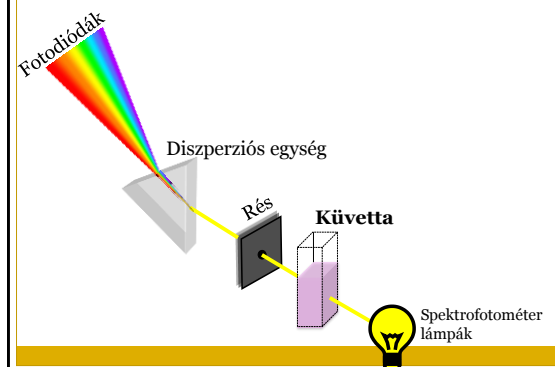
14

- Fotokémiai vizsgálatok kiindulópontja: az elnyelési színek felvétele és elemzése.
- Az elnyelési spektrum alapján gyakran reakciókat is követnek (spektrofotometriás detektálás).
- Spektrofotométerek csoportosítása:
 - Egysugaras (egyfényutas) – általában diódasoros
 - Kétsugaras – pásztázó
 - Fotocella, fotoelektron-sokszorozó (PMP) vagy fotodióda a detektor.

Pásztázó spektrofotométer



Diódasoros spektrofotométer



Fotokémiai mérések diódasoros spektrofotométerben

17

- Polikromatikus fény a hajtóerő
- Viszonylag kis fényintenzitás
- Gerjesztett állapotok nem detektálhatók
- A sztöchiometrikus fotoreakció jól követhető
- Az oldathomogenitás fenntartható
- A fény: lényegében korlátozottan változtatható mennyiségű reaktáns

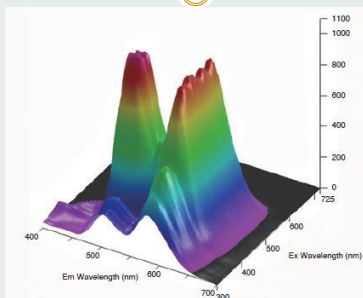
Spektrofluoriméterek

18

- A gerjesztést adott hullámhosszú fénnel végezzük.
- A minta által kibocsátott fény intenzitását egy ettől függetlenül állítható hullámhossztartományban mérjük.
- A gerjesztés és detektálás merőleges egymásra.
- Általában két monokromátor:
 - Gerjesztő
 - Detektáló
- Ha a gerjesztő hullámhosszat változtatjuk, akkor lumineszcencia-felületeket tudunk mérni.

Spektrofluoriméterek

19



Lézerek

20

- Mára alapvető fotokémiai vizsgálóeszközök lettek.
- Szilárdtest-lézerek:
 - Rubinlézer
 - Nd-YAG (Ittrium-Alumínium-Gránát): ez manapság a leggyakoribb
 - Ti-zafir lézer
- Folyadék lézerek:
 - Festéklézerek: intenzíven lumineszlákó anyagok oldata
- Gázlézerek:
 - CO₂, He, Ne
 - Excimer lézerek: XeCl, KrF, ArF

Villanófény-fotolízis

21

- Két fényforrás:
 - Gerjesztő: csak impulzusüzemben működhet.
 - Detektáló: működhet folyamatosan és impulzusüzemben is.
- Eredetileg villanólámpát használtak gerjesztésre, de a lézerek bevezetése nagy fejlődést jelentett.
- A lézerimpulzusok tipikusan néhány ns hosszúak és néhány 100 mJ E-t adnak le (100 MW körüli teljesítmény).
 - Fejlődés: kisebb impulzushossz, nagyobb E.
 - Az impulzushossz alapvető fontosságú, mert ennél gyorsabb folyamatok nem vizsgálhatóak megbízhatóan.

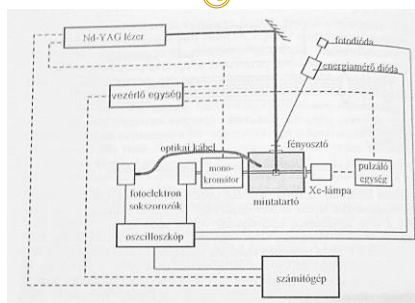
Villanófény-fotolízis

22

- Detektor: általában PMP, legjobb időfelbontás 20-30 ps. Mértet emissziót vagy abszorbanáciát.
- Fő felhasználás:
 - Fotofizikai mérések (fluoreszcencia vagy foszforeszcencia élettartam).
 - Fotokémia: általában reaktív köztermékek közvetlen követése abszorbanciaméréssel.

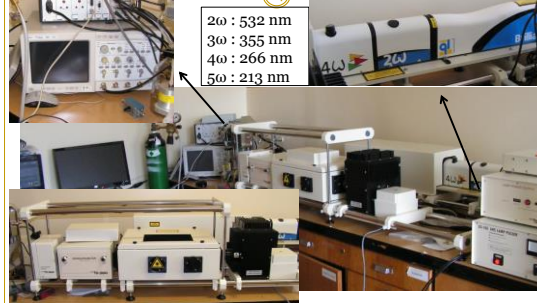
Villanófény-fotolízis

23

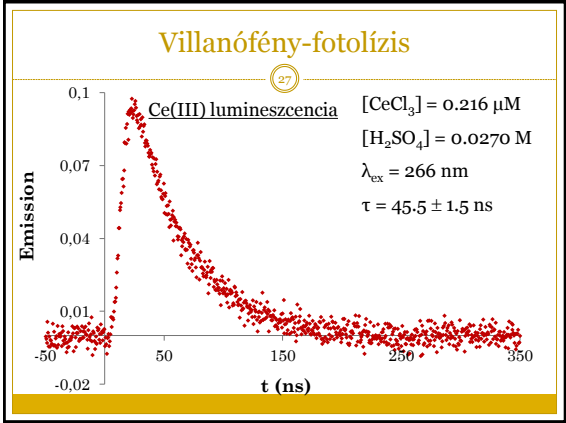
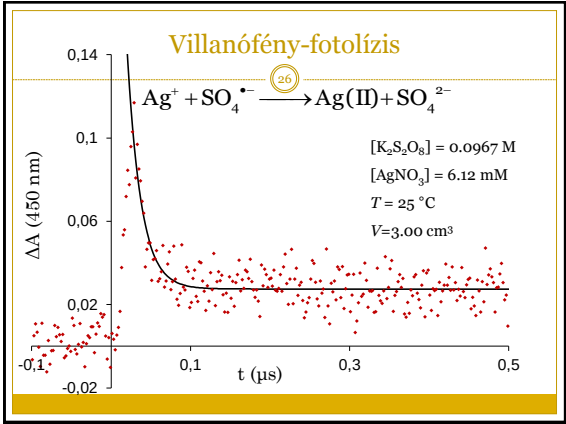
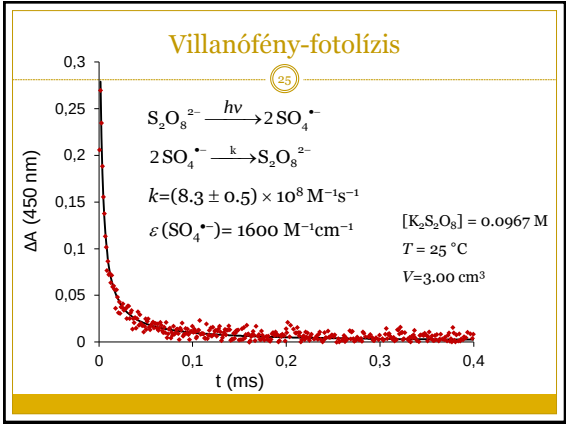


Villanófény-fotolízis

24



Applied Photophysics LKS.60 lézer flash fotolízis készülék



Fotokémiai reakciók kvantitatív leírása

28

- A primer fotokémiai reakció sebssége egyenesen arányos az fotoaktív részecske által időegység alatt elnyelt fotonok számával
- Ez a koncentrációk és moláris abszorbanciák ismeretében a beeső fényháláb intenzitásából számolható
- A folyamatban előforduló minden más (nem fotokémiai) reakció sebességének leírása a hagyományos kinetikával történik

Fotokémiai reakciók kvantitatív leírása

29

- Monokromatikus fénynél az időegység alatt elnyelt fotonok száma (N):
$$N = \frac{\lambda E_L}{hc} (1 - 10^{-A})$$
- Polikromatikus fény:
$$N = \int \frac{\lambda \cdot E_L(\lambda)}{hc} (1 - 10^{-A(\lambda)}) d\lambda$$
- Polikromatikus fény + inert elnyelő részecske (belső szűrő hatás):
$$N = \int \frac{c_{abs} \cdot \varepsilon_{abs}}{\sum c_i \cdot \varepsilon_i} \cdot \frac{\lambda \cdot E_L(\lambda)}{hc} (1 - 10^{-A(\lambda)}) d\lambda$$

ferrioxalát aktinometria

Fotokémiai reakciók kvantitatív leírása

30

- Belső szűrő hatás:

1. minta



Abs₁ = 1
Áthaladt fény: 10%
Elnyelt fény: **90%**

2. minta



Abs₂ = 1
Áthaladt fény: 10%
Elnyelt fény: **90%**

1. & 2. minta



Abs_{1&2} = 2
Áthaladt fény: 1%
Elnyelt fény: **99%**
= **49,5% + 49,5%**

Fotokémiai reakciók kvantitatív leírása

31

- Belső szűrő hatás:

1. minta



2. minta



1. & 2. minta



$Abs_1 = 0,01$

Áthalad: 97,7%

Elyelt fény: **2,8%**

$Abs_2 = 0,01$

Áthalad: 97,7%

Elyelt fény: **2,8%**

$Abs_{1\&2} = 0,02$

Áthalad: 95,5%

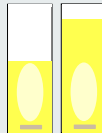
Elyelt fény: **4,5%**
 $= 2,25\% + 2,25\%$

Fotokémiai reakciók kvantitatív leírása

32

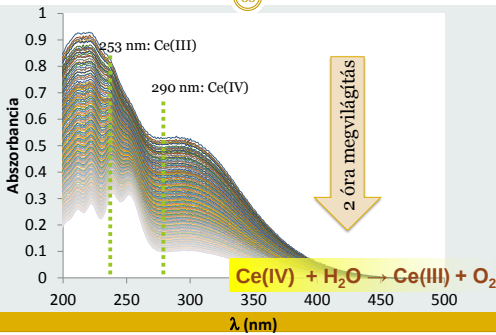
- A megvilágított térrészen kívül eső mintatérfogat jelentősen befolyásolja az egységnyi térfogatra eső fotonok mennyiségét.

- Fotoreakciókra jellemző térfogatfüggés: $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n = \frac{v_2}{v_1}$



Fotokémiai reakciók kvantitatív leírása

33



Fotokémiai reakciók kvantitatív leírása

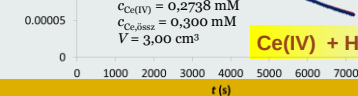
34

- Ce(IV) fotokémiai bomlása:

$$N = \int \frac{c_{abs} \cdot \epsilon_{abs}}{\sum c_i \cdot \epsilon_i} \cdot \frac{\lambda \cdot E_L(\lambda)}{hc} (1 - 10^{-A(\lambda)}) d\lambda$$

$$-\frac{dc_{Ce(IV)}}{dt} = \int \frac{\Phi_{P,\lambda} \Phi}{V} (1 - 10^{-A_\lambda}) \frac{A_{Ce(IV),\lambda}}{A_\lambda} d\lambda$$

$c_{Ce(IV)}$ (M)



Kezdeti feltételek: $t = 0$ s

$c_{Ce(IV)} = 0,2738$ mM

$c_{Ce(III)} = 0,300$ mM

$V = 3,00$ cm³

