

ÖSSZETETT REAKCIÓK MECHANIZMUSA V.

Nem termikus aktiválású folyamatok: fotokémia

A reakció végbemeneteléhez szükséges energiát nem a termikus energia, azaz nem a részecskék ütközése, hőmozgása okozza.

Energiaforrás: fény, vagy más nagy energiájú foton, pl. radioaktív sugárzásból.

A fotokémiai reakció feltétele: az illető molekula legyen képes fotont abszorbeálni. Ennek feltétele, hogy a molekulának legyen olyan betöltött állapota, melynek gerjesztéséhez éppen a foton energiájával egyező energia szükséges. A kvantummechanika további korlátozásokat is felállít az egyes gerjesztési típusokra, ezeket kiválasztási szabályoknak nevezzük.

A foton energiája:

$$E = h\nu,$$

ahol

$$\nu = \frac{c}{\lambda}.$$

h : Plack-állandó

ν : frekvencia

c : fény terjedési sebessége vákuumban

λ : hullámhossz

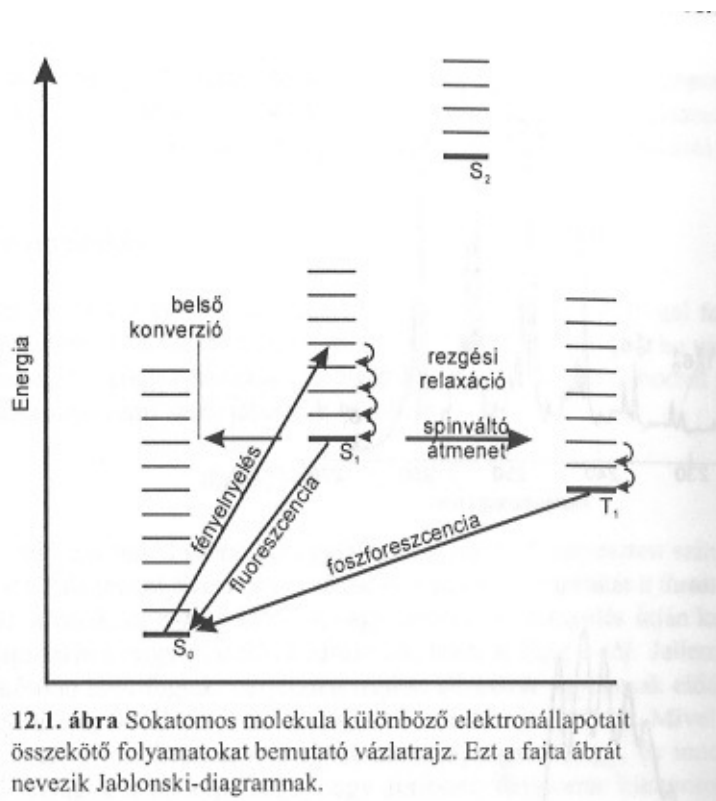
A fény energiatartományai:

- $\lambda = 100 - 400$ nm (UV)
- $\lambda = 400 - 1000$ nm (látható)
- $\lambda = 1 - 100$ μ m (IR)

A fény elnyelésének fenomenologikus leírását a Lambert-Beer törvény adja.

A fény hatására a molekulákban történő változások vázlatja a Jablonski-diagram.

ÁBRA: Pilling-Seakins 12.1, Atkins 26.1



12.1. ábra Sokatomos molekula különböző elektronállapotait összekötő folyamatokat bemutató vázlatrajz. Ezt a fajta ábrát nevezik Jablonski-diagramnak.

26.1. táblázat Fotokémiai folyamatok[†]

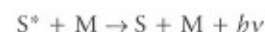
Primer abszorpció $S \rightarrow S^*$

Ezt rotációs vagy vibrációs relaxáció követi

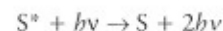
Fizikai folyamatok

Fluoreszcencia: $S^* \rightarrow S + h\nu$

Ütközésindukált emisszió:



Stimulált emisszió:

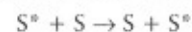


Spinváltó átmenet (intersystem crossing, ISC): $S^* \rightarrow T^*$

Foszforeszcencia: $T^* \rightarrow S + h\nu$

Belső átalakulás (internal conversion, IC) $S^* \rightarrow S'$

Szingulett elektron energiaátadás:

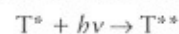


Energiahalmozódás: $S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$

Triplett elektron energiaátadás:

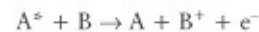


Triplett-triplett fényelnyelés:



Ionizáció

Penning-ionizáció:



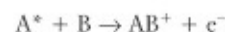
Disszociatív ionizáció:



Ütközési ionizáció:



Asszociatív ionizáció:



Kémiai folyamatok

Disszociáció: $A-B^* \rightarrow A + B$

Addíció vagy beékelődés: $A^* + B \rightarrow AB$

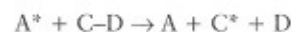
Lehasítás vagy fragmentáció:



Izomerizáció:



Disszociatív gerjesztés:



[†]A táblázatban S szingulett állapotot, T triplett állapotot jelent, míg A, B és M egyéb reakció-partnerek.

A fotokémiai kinetika legfontosabb fogalma a kvantumhasznosítási tényező.

Kvantumhasznosítási tényező (φ) = a folyamatban részt vevő gerjesztett molekulák száma/az elnyelt fotonok száma

vagy

Kvantumhasznosítási tényező (φ) = termék molekulák száma/ az elnyelt fotonok száma

Néhány folyamat:

- Valódi fotokémiai folyamatok

Példa: az ezüst-bromid bomlása.

- Aktiválás

Példa: klórmolekulák homolitikus disszociációja kék fény hatására, majd az azt követő láncreakció hidrogénmolekulákkal. $\varphi \approx 10^6$

- Szenzibilizáció

A szenzibilizátor részecske felveszi a foton energiáját, és képes azt más részecskének átadni. Ebben az értelemben fotokémiai katalizátor.

- Lumineszcencia

Fluoreszcencia, foszforeszcencia

- Fotoszintézis

Glükóz szintézise fény hatására szén-dioxidból és vízből.

- Hidrogén-jodid bomlása