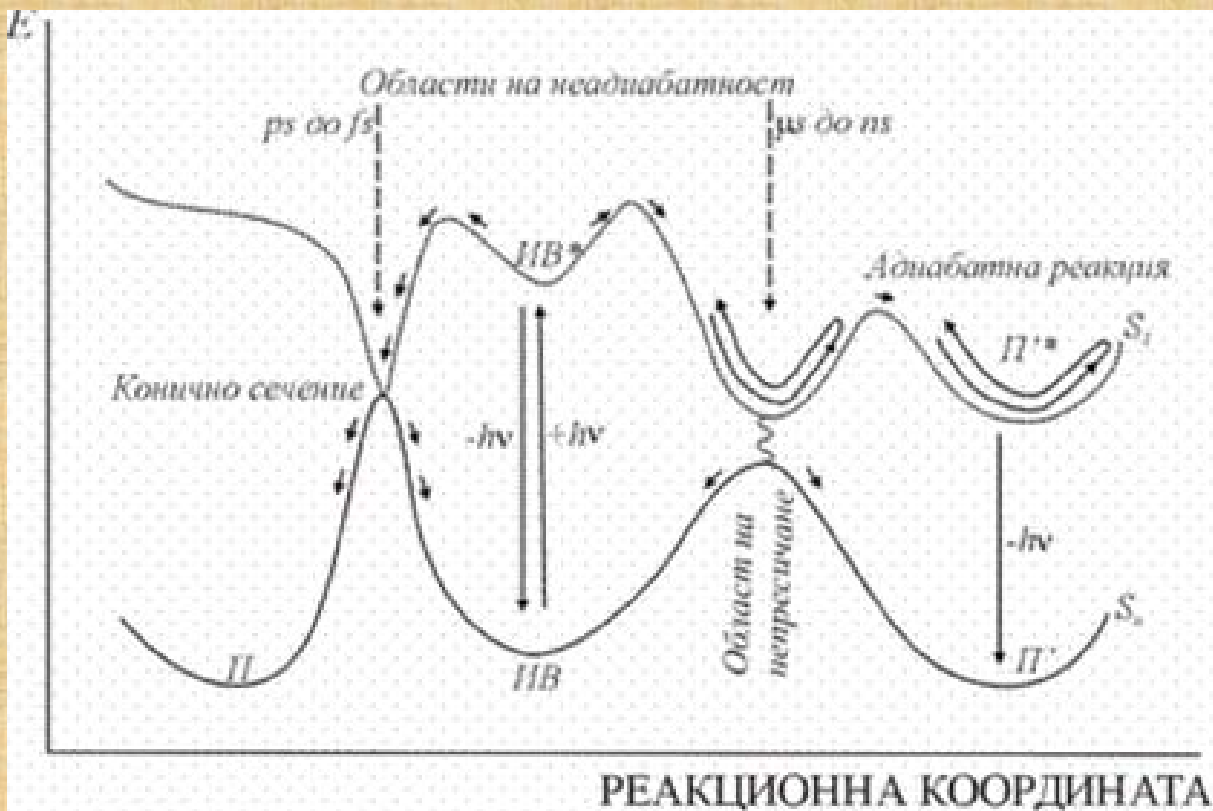


IV. Фотохимични реакции

1. Първични и вторични фотохимични реакции. Основни закони на фотохимията. Кинетика на фотохимичните реакции



Термична реакция - протича върху ППЕ на основното състояние.

Фотохимична реакция – протича върху ППЕ на повече от едно ел. състояние.

Закон на Гротус (1817) – Драйпер (1839) - Химически активни са само тези светлинни лъчи, които се поглъщат от реакционната смес.

ЕТАПИ НА ФОТОХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ:

А. Първична фотохимична реакция – етапът, в който участва светлината.

- възбуждане на молекулата



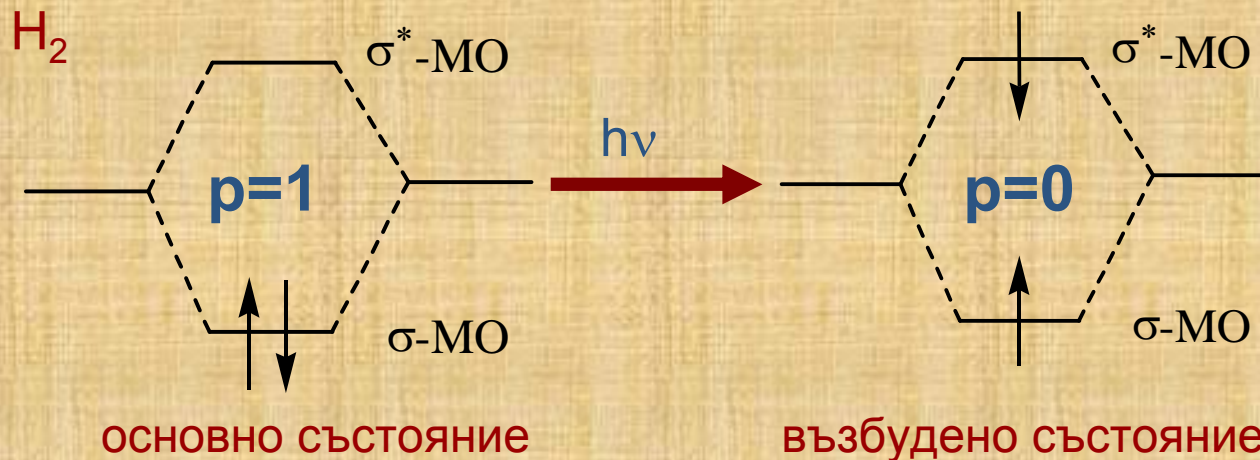
дезактивация на възб. с-е:

-излъчвателни -
флуоресценция

- дисоциация на молекулата



-безизлъчвателни -
вътрешна конверсия



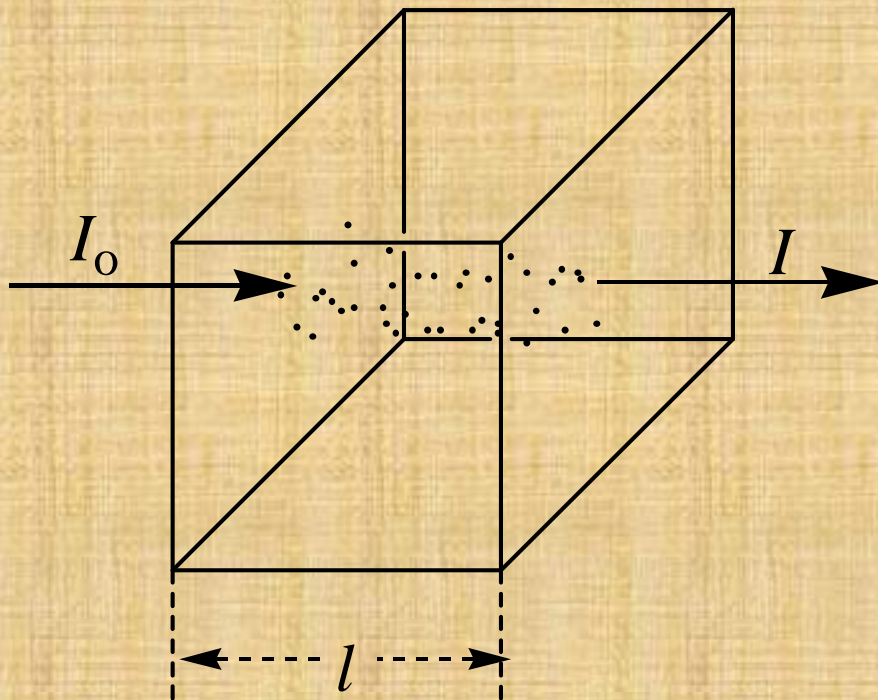
Б. Вторични реакции – подчиняват се на законите на термодинамиката и химичната кинетика

ЗАКОН НА ЛАМБЕРТ-БЕЕР

Ламберт (1760) установява, че намаляването на интензитета на светлината dI , преминала през слой с дебелина dl е пропорционално на дебелината на слоя и интензитета на светлината. Беер (1853) е показал, че това намаляване на интензитета е пропорционално на броя на частиците в слоя, през който преминава светлината.

$$I = I_0 e^{-knl}$$

← дебелина на слоя
← брой молекули в 1 ml
← моларен коефициент на поглъщане



$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

$$A = kCl$$

Бунзен и Роско (1855) - въздействието на светлината върху веществото (изразено в количество продукт) е пропорционално на интензитета на светлината и времето (t) на нейното действие.

I_1 – интензитет

t_1 – време на облъчване

N_1 – прореагирали молекули

I_2 – интензитет

t_2 – време на облъчване

N_2 – прореагирали молекули

ако $N_1 = N_2$



$$I_1 t_1 = I_2 t_2$$



Закон на Вант-Хоф (1904)

Количеството вещество, претърпяло промени при облъчване е пропорционално на количеството погълната светлинна енергия от веществото.

$$-\frac{dn}{dt} = kI_o(1 - e^{-knl})$$

Q – количеството светлинна енергия, погълната от веществото за единица време.

$$Q = I_0 - I = I_0(1 - e^{-knl}) \longrightarrow -\frac{dn}{dt} = kQ$$

Закон на Щарк – Айнщайн (за фотохимичната еквивалентност)

Всеки погълнат квант светлина ($h\nu$) води до изменение (енергетично и химично) на една молекула **само**.

$$n_a = \frac{Q}{h\nu}$$

n_a – брой на погълнатите кванти за единица време

n_p – брой молекули, изменени под въздействието на светлината

квантов добив:

$$\gamma = \frac{n_p}{n_a} = \frac{n_p}{Q} h\nu$$

$$\gamma = \frac{n_p}{n_a} = \frac{n_p}{Q} h\nu \quad \longrightarrow \quad -\frac{dn}{dt} = \frac{dn_p}{dt} = \gamma \frac{dn_a}{dt} = \gamma \frac{Q}{h\nu}$$

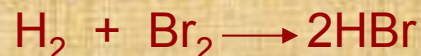
ИЛИ

$$-\frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_o}{h\nu} (1 - e^{-knl})$$

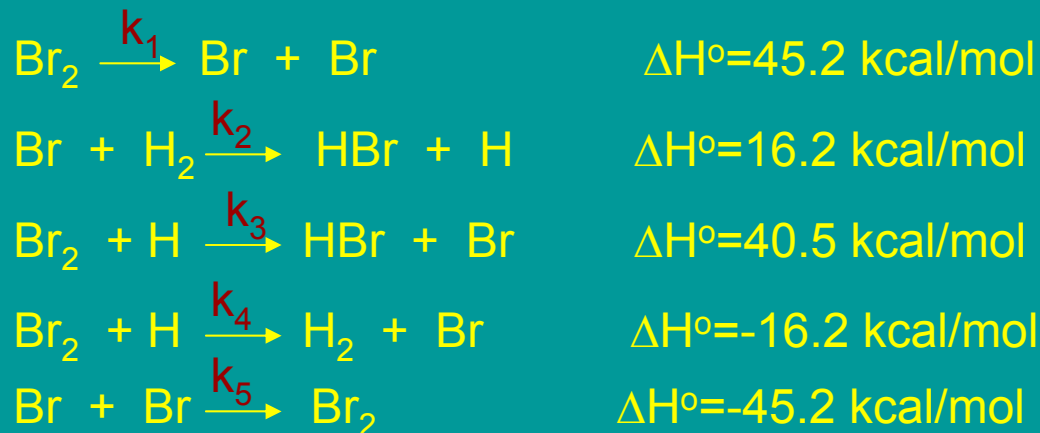
(общ израз за скоростта на фотохимичните реакции)

Разлика между фотохимични и термични реакции

Синтезът на бромоводород



Термична реакция (200-300°C)



кинетично уравнение на реакцията (съгласно метода на Боденщайн):

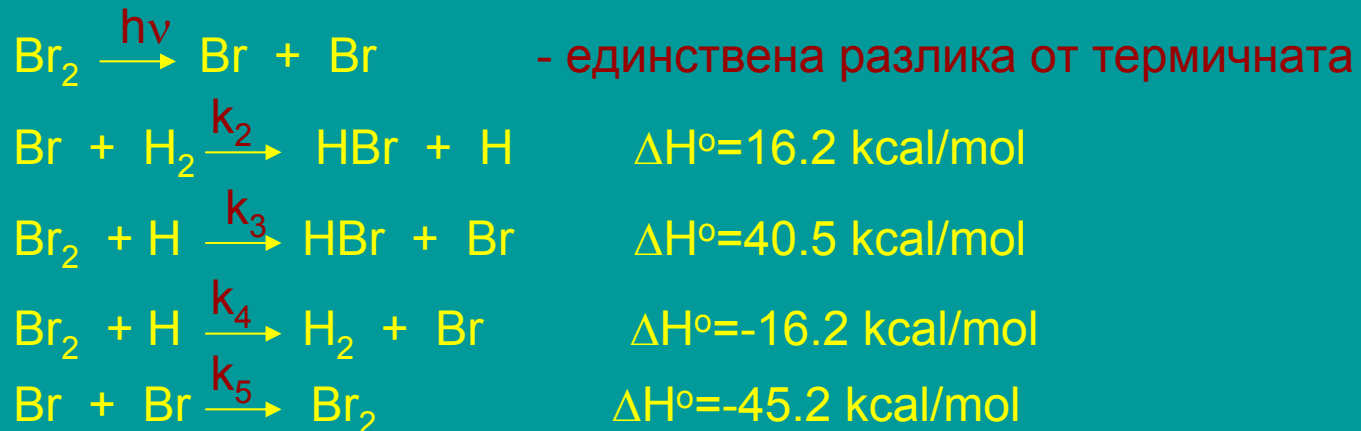
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \cdot k_3 [\text{H}_2] \sqrt{\frac{2k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

В началото на реакцията, когато $[\text{Br}_2] \gg [\text{HBr}]$, скоростта на реакцията е пропорционална на:

$$\sqrt{2 \cdot k_1 [\text{Br}_2]}$$

Скоростта на фотохимичната реакция е 500 пъти по-висока от тази на термичната!!!

Фотохимична реакция ($\lambda > 500 \text{ \AA}$)



кинетично уравнение на реакцията (съгласно метода на Боденщайн):

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{\frac{2k_2 \cdot k_3}{k_4 \sqrt{k_5}} [\text{H}_2] \sqrt{2[h\nu]}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

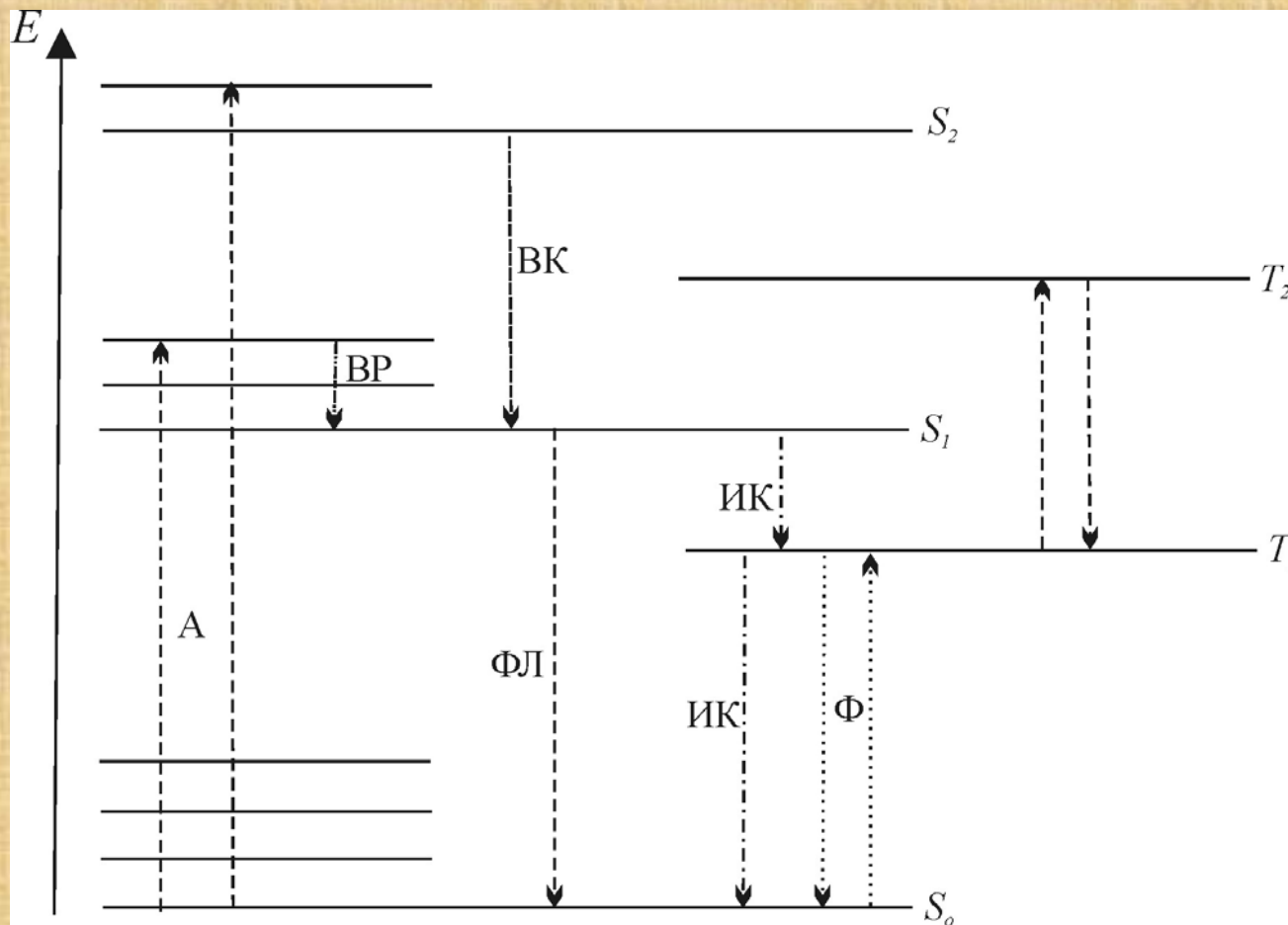
Таблица IX, 1. Параметры некоторых фотохимических реакций в газовой фазе

Реакция	Поглощающее свет вещество	Длина волны, Å	Квантовый выход γ
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	Cl_2	3030—5000	$10^4 - 10^6$
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{Cl}_2$	Cl_2	4200	1
$\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{COCl}_2$	Cl_2	4000—4360	10^3
$\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$	Cl_2	4200	2—3
$\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	Br_2	5000—5780	0—2
$\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br} + \text{HBr}$	Br_2	4700	1
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	HBr	2070—2537	2
$3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	O_2	2070—2537	2
$\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	O_2	1719—1725	1
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	NH_3	2000—2200	0,14—0,2 (при 20 °C); 0,5 (при 500° C)
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	O_2	3130—4050	2
$\text{CH}_3\text{I} \rightarrow (\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{I}_2)$	CH_3I	2026—2100	0,01
$\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow (\text{CH}_3, \text{Br}_2)$	CH_3Br	2537	$4 \cdot 10^{-3}$
$2\text{CH}_3\text{Br} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{NO} + \text{Br}_2$	CH_3Br	2537	1
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5, \text{CO}, \text{CH}_3)$	CH_3COCH_3	3130	0,2
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	3130	2

Таблица IX, 2. Параметры некоторых фотохимических реакций в растворах

Реакция	Растворитель	Поглощающее свет вещество	Длина волны, Å	Квантовый выход γ
$\text{Cl}_2 + 2\text{CCl}_3\text{Br} \rightarrow 2\text{CCl}_4 + \text{Br}_2$	CCl_4	Cl_2	4700	1
$2\text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$	CCl_4	ClO_2	4100	2
$2\text{HClO} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$	H_2O	HClO	3660—4360	2
$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$	C_6H_6	Br_2	3000—5500	0,4—0,9
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	H_2O	H_2O_2	2750—3660	20—500
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$	H_2O	H_2S	2070—2530	0,2—0,3
	C_6H_{14}	H_2S	2070—2530	1
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	H_2O	CH_3COOH	1850—2300	0,5

2. Електронни преходи в молекулите. Методи, базирани на активно пространство – CASSCF, CASPT2



Диаграма на Jablonski

Електронни преходи в молекулите:

А. Между молекулни орбитали



Б. От вътрешните слоеве на атомите в молекулата

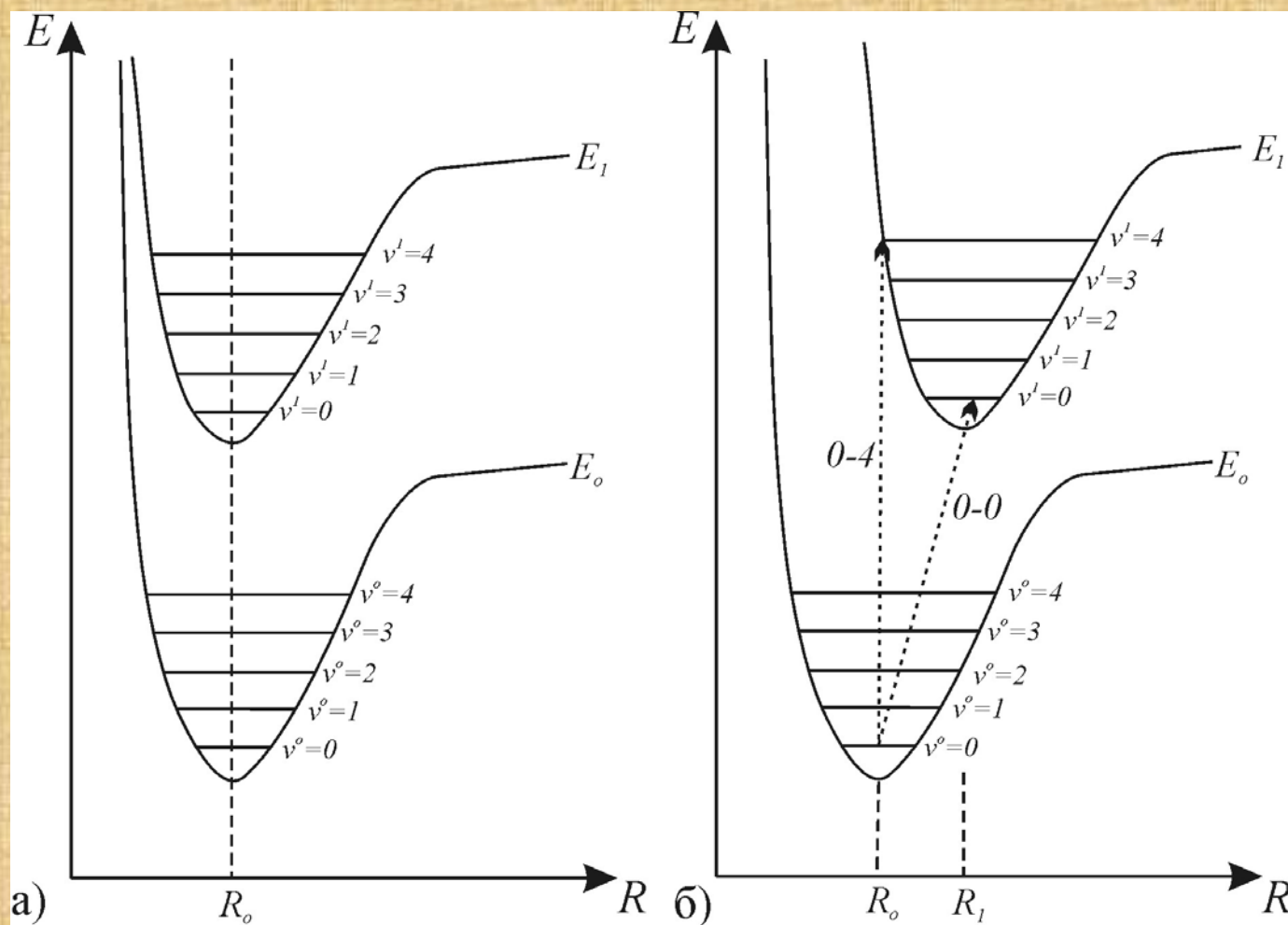
- от вътрешна АО на свободна МО



- от вътрешна АО на по-външна АО – *Ридбергови преходи*

- от вътрешна АО до йонизиране на молекулата

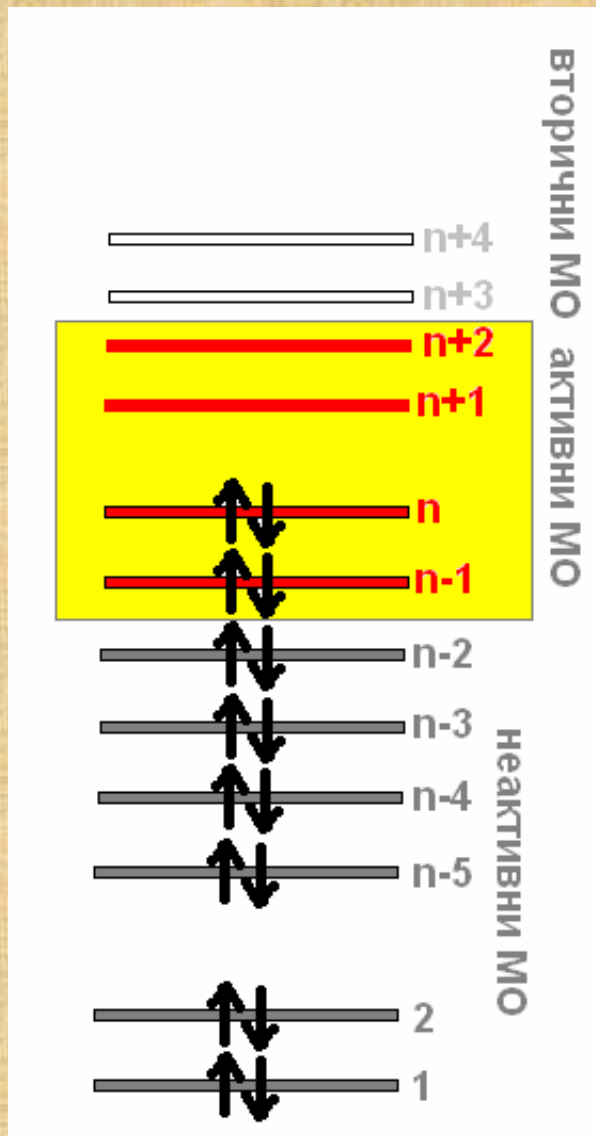
Принцип на Франк - Кондон



Разрешени са само “вертикалните преходи” между вибрационните нива на електронните състояния.

АКТИВНО ПРОСТРАНСТВО

активно пространство 4/4



Методи с активно пространство
(Gamess, Molpro):

CASSCF

CASPT2

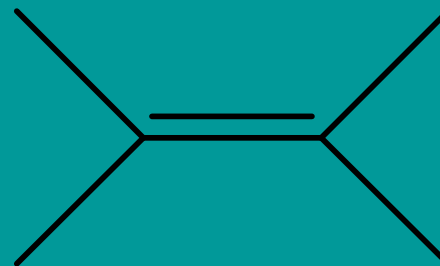
Входен файл за програмата MOLPRO – разширение .INP

```
***, Eth
memory, 90,m
file, 2, eth.wfu, new;

gdirect
gprint, basis, orbital, civector;

geometry={angstroms;nosym;
C
C,1,B1
H,1,B2,2,A1
H,2,B3,1,A2,3,D1
H,1,B4,2,A3,4,D2
H,2,B5,1,A4,5,D3
}

B1=1.50
B2=1.0
B3=1.0
B4=1.0
B5=1.0
A1=120.0
```




```
A2=120.0
```

```
A3=120.0
```

```
D1=180.0
```

```
D2=0.0
```

```
D3=180.0
```

```
basis=6-31G*
```

```
{hf,  
wf,16,1,0;}
```

```
{multi;  
cpmcscf,grad,state=1.1;  
closed,6;  
occ,10;  
wf,16,1,0}
```

```
opt
```

```
{multi;  
start,2100.2;  
closed,6;
```

```
occ,10;  
wf,16,1,0;  
state,4;  
}
```

```
put,molden,eth.molden;
```

Методът, при който се отчита електронната корелация (съгласуваността в движението на електроните) се означава с CASPT2. При него се изчислява корелационната енергия от втори порядък:

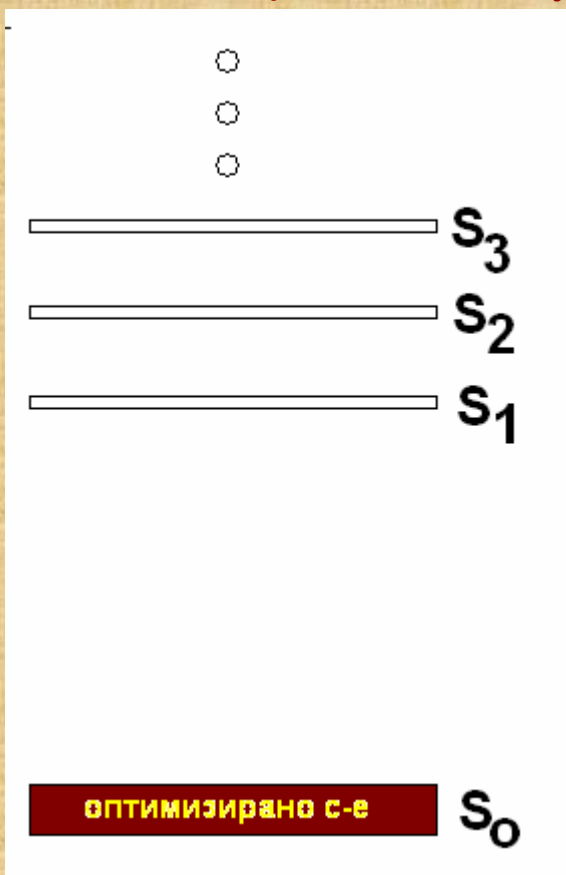
$$E_{\text{кор}} = E_{\text{точна}} - E_{\text{HF}}$$

```
{rs2c,shift=0.2,maxiti=100,nocheck;  
closed,6;  
occ,10;  
wf,16,1,0;  
state,1,1;  
orbital,2140.2,ignore_error;  
}
```

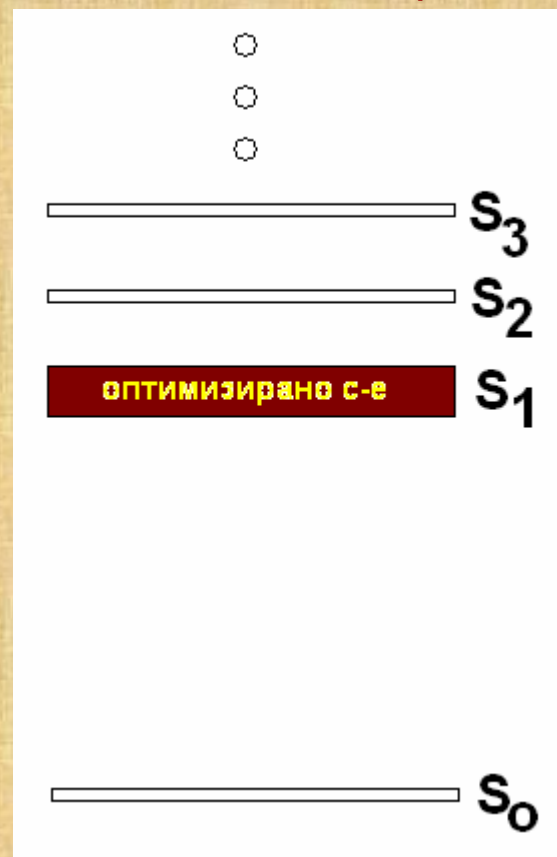
```
---;
```


3. Изчисляване на вертикалните и адиабатните енергии на възбуждане и емисионните енергии. Конично сечение – оптимизация, подбор на активно пространство

вертикални енергии на възбуждане



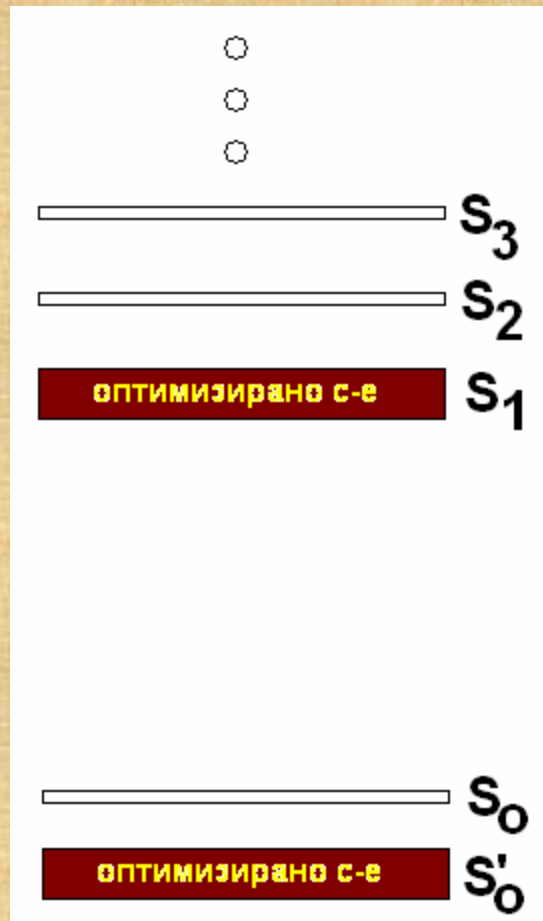
емисионни енергии



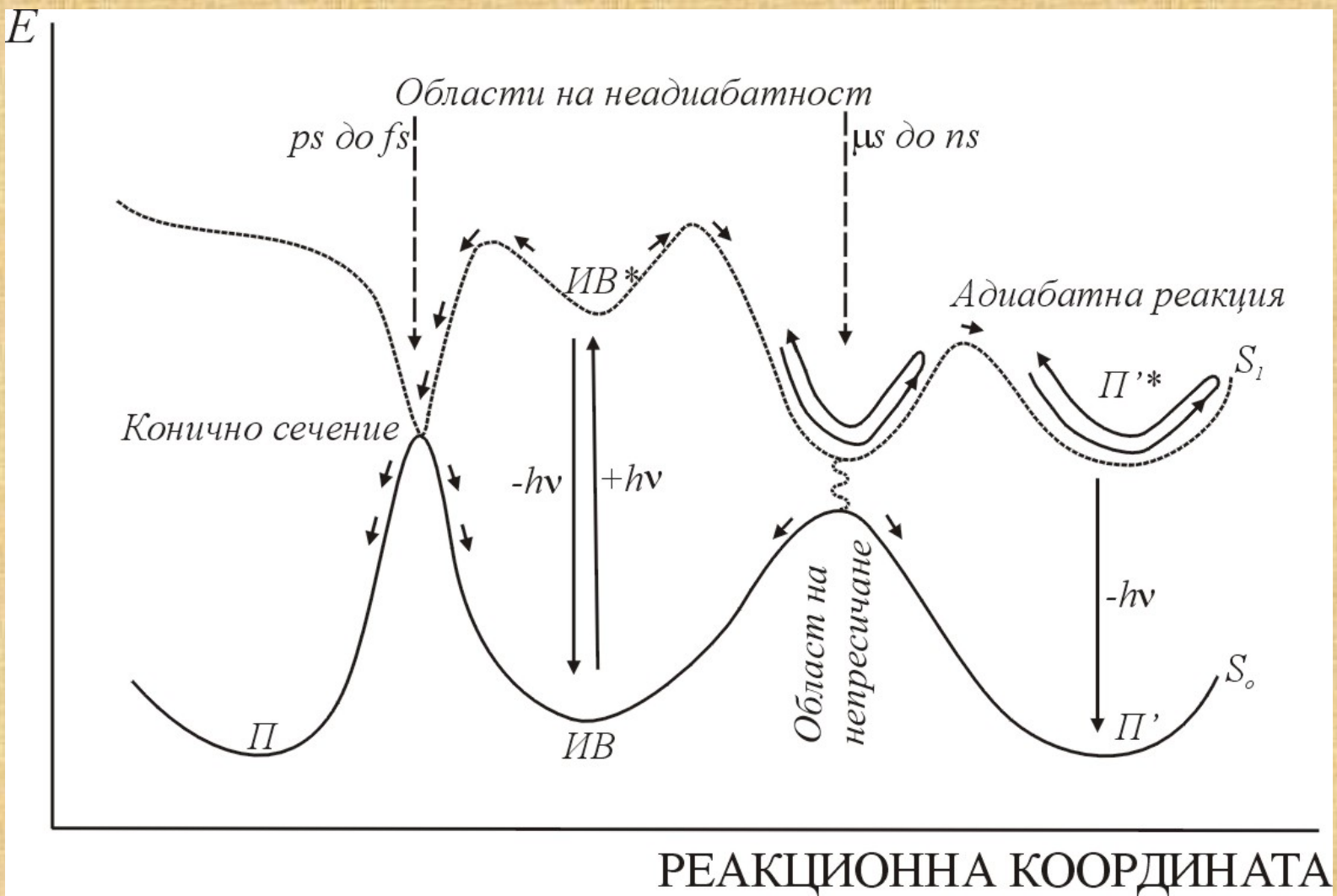
Съответства на абсорбционните максимуми на съединението за случаите, когато двете потенциални криви на S_0 и S_1 имат минимума при едно разстояние R

Съответства на флуоресцентните максимуми на съединението.

адиабатни енергии на възбуждане



Емисионните енергии, отнесени към енергията на равновесната геометрия на основното състояние.



Входен файл за намиране на конично сечение с програмата GAUSSIAN

```
%chk=ci.chk  
#p rhf/6-31G* pop=full GFInput NoSymm
```

Conical intersection optimization

```
0 1
```

Z-матрица или Декартови координати

--link1--

```
%chk=ci.chk  
#p CASSCF(4,4,NRoot=2)/6-31G* NoSymm  
#guess=(read,alter) pop=full GFInput  
  opt=(conical,Maxcyc=350)  
# scf=(Maxcycle=300,conver=6) geom=allcheck IOP(6/7=3)
```

```
0 1
```

К Р А Й!