Влияние слабосвязанных комплексов X-O₂ на фотофизику и фотохимию молекул

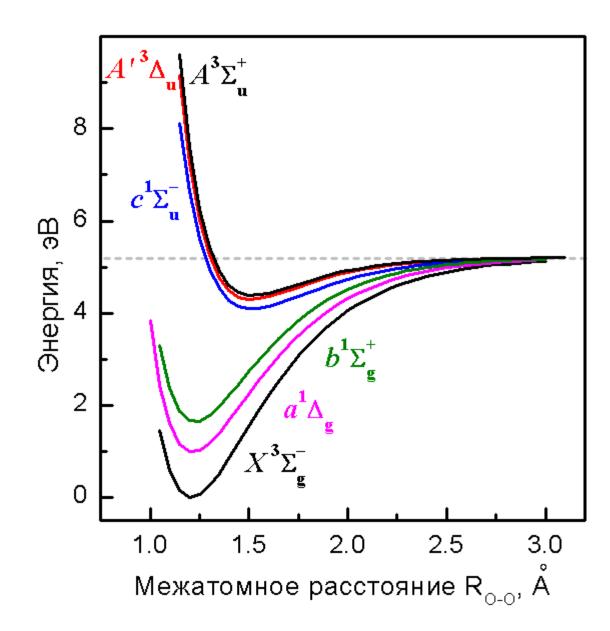
Пыряева А.П., Святова А.И., Ершов К.С., Гольдорт В.Г., Кочубей С.А., Бакланов А.В.

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

Новосибирский государственный университет

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

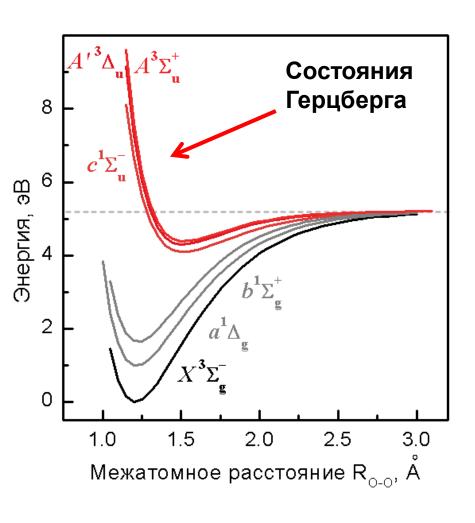
«Изолированная» молекула

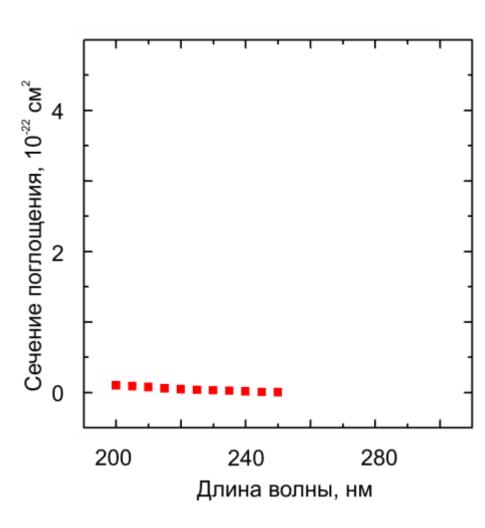


Все электронные переходы от ИК-области до УФ-области запрещены

«Изолированная» молекула

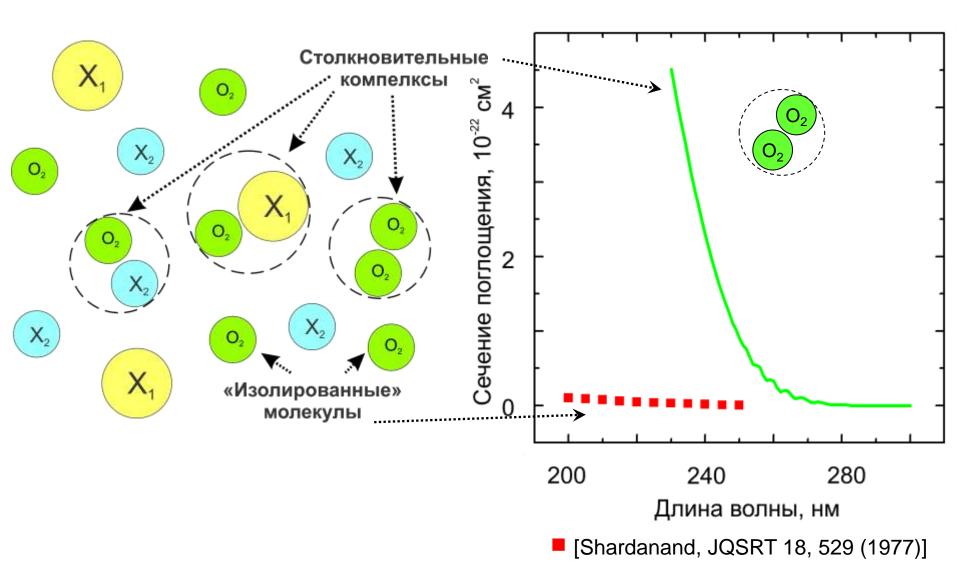


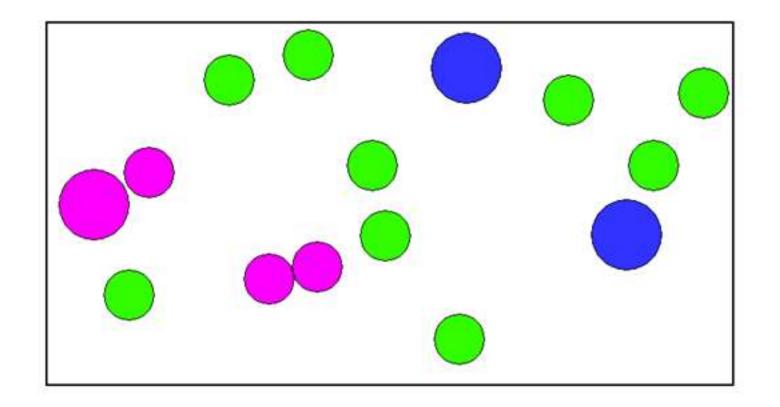


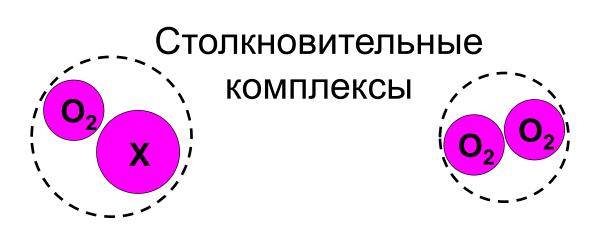


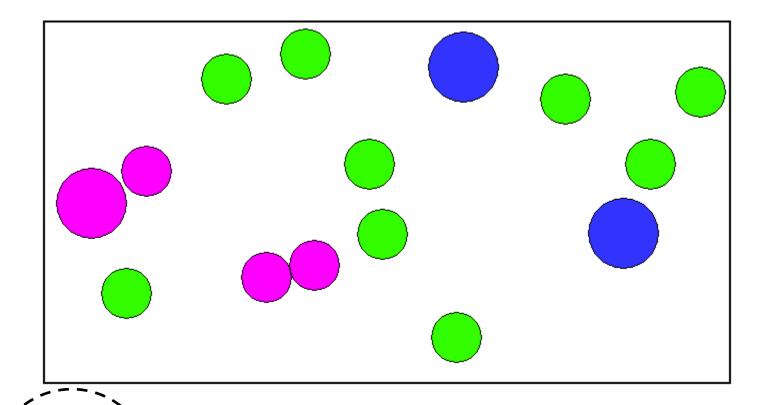
[Shardanand, JQSRT 18, 529 (1977)]

Влияние молекулярного окружения









, – короткоживущие, но всегда есть ; стационарная концентрация

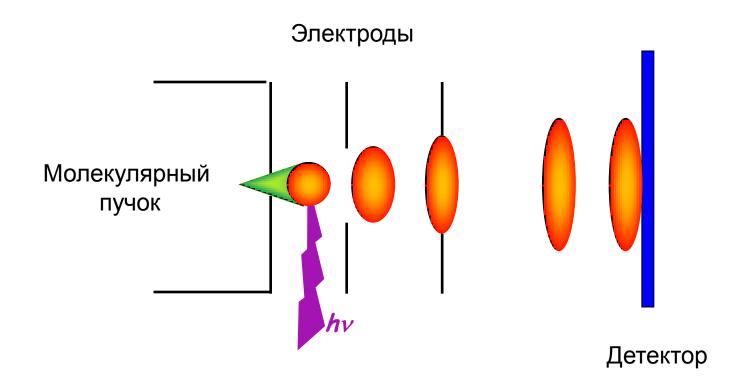
В атмосфере: $[O_2 - O_2] \sim \frac{1}{2000} [O_2]$

Ho:
$$\sigma_{O_2-O_2} \approx 10^3 \cdot \sigma_{O_2}$$

Новая фотохимия кислорода

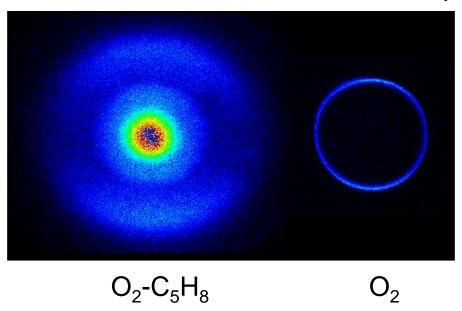
[Vidma K. V. et al. J. Chem. Phys. 137 (2012), 5, p.10]

Исследование фотохимии O_2 в Ван-дер-Ваальсовых комплексах C_5H_8 - O_2 с помощью техники построения карт скоростей (Velocity map imaging technique)



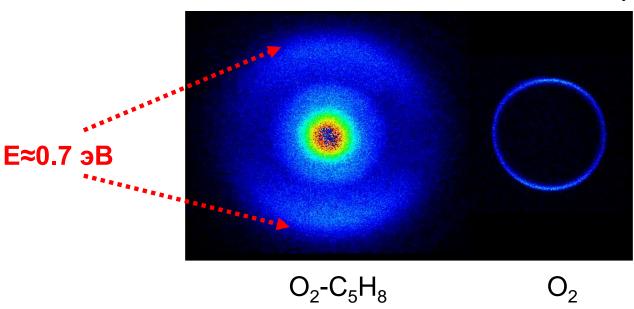
[Vidma K. V. et al. J. Chem. Phys. 137 (2012), 5, p.10]

Карты скоростей атомов $O(^3P_j)$



[Vidma K. V. et al. J. Chem. Phys. 137 (2012), 5, p.10]





$$O_2(^1\Delta_q) + h\nu \rightarrow O(^3P_2) + O(^3P_2)$$
 E=0.68 3B

$$^{3}(^{1}X-^{3}O_{2}) + h\nu \rightarrow ^{3}(^{3}X-^{1}O_{2}) \rightarrow ^{3}X+O_{2}(^{1}\Delta_{g})$$

Синглетный кислород $O_2(^1\Delta_g)$

Участие:

- природные (фото)химические процессы
- окислительный стресс
- . . .

Применение:

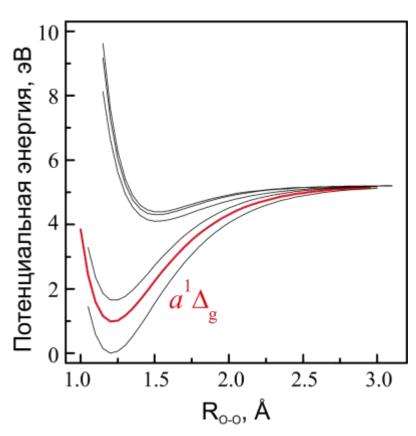
- фотодинамическая терапия
- кислород-йодные лазеры
- •

Методы образования:

- Прямая лазерная накачка
- Химические реакции
- Процессы фотосенсибилизации

$${}^{1}S_{0} + hv \rightarrow {}^{1}S_{1} \rightarrow {}^{3}T_{1}$$

 ${}^{3}T_{1} + {}^{3}O_{2} \rightarrow {}^{1}S_{0} + {}^{1}O_{2}$



Постановка задачи

Ван-дер-Ваальсовы комплексы – модельная система



Проверка существования процесса образования $O_2(^1\Delta_q)$ при УФ-возбуждении столкновительных комплексов

$$X-O_2 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g)+...$$

в газе

Постановка задачи

Ван-дер-Ваальсовы комплексы – модельная система



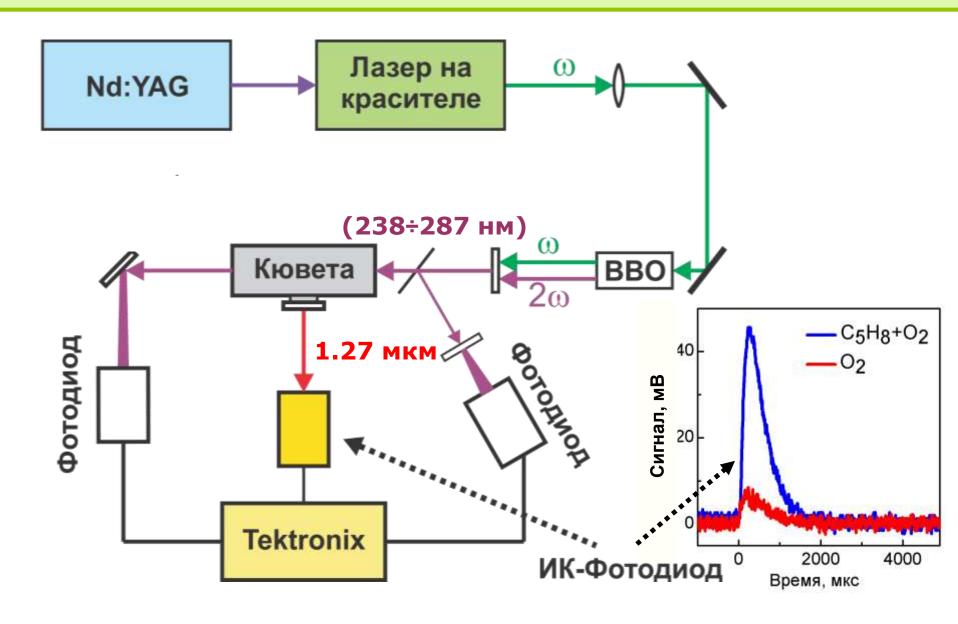
Проверка существования процесса образования $O_2(^1\Delta_q)$ при УФ-возбуждении столкновительных комплексов

$$X-O_2 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g)+...$$

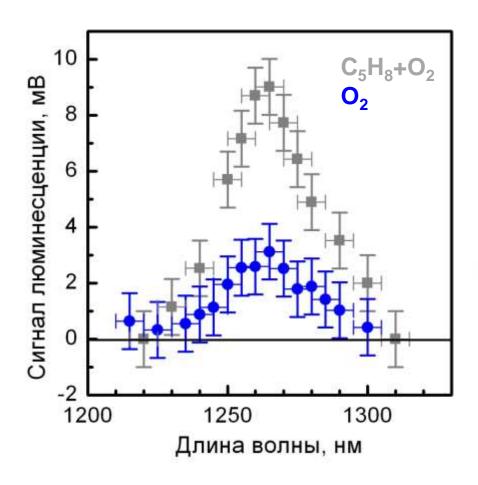
в газе

Для X: изопрен C₅H₈ (2-метил-1,3-бутадиен) наиболее распространенное после метана биогенное органическое соединение в атмосфере Земли кислород O₂ азот N₂

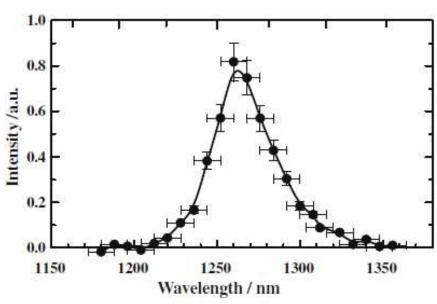
Эксперимент



Спектр ИК-люминесценции



Спектр люминесценции ¹O₂



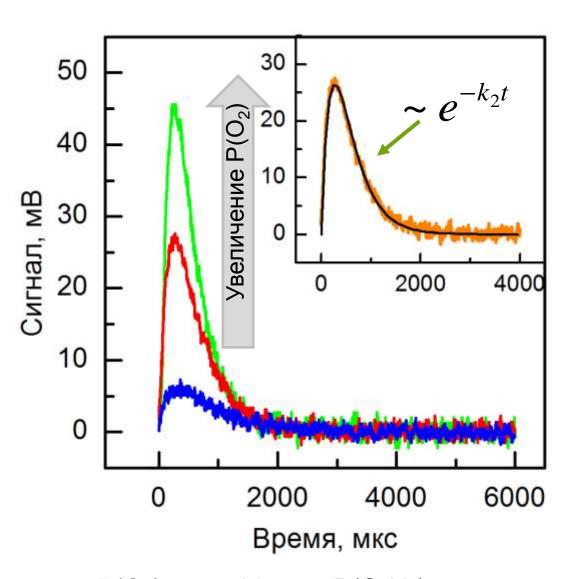
[Furui E. et al. Chem. Phys. Lett. 471 (2009), p.45]

$$P(O_2)=86 \text{ arm}; P(C_5H_8)=125 \text{ topp}$$

 $P(O_2)=76 \text{ arm}$

$$P(O_2)=130$$
 атм

Сигналы люминесценции



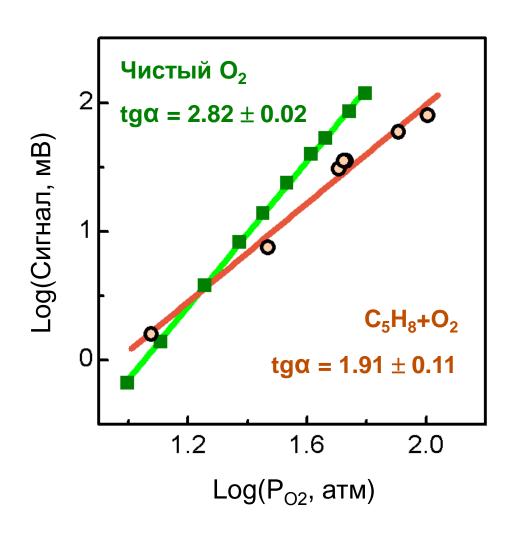
$$P(O_2)=30 \div 80$$
 атм; $P(C_5H_8)=135$ торр

$$O_2(^1\Delta_g) \xrightarrow{+O_2} O_2 + 1.27 \text{ MKM}$$

Сигналы описываются зависимостью:

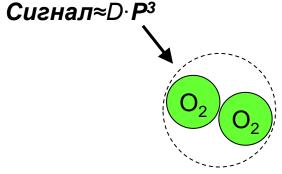
Сигнал =
$$\frac{A \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

Параметры процесса

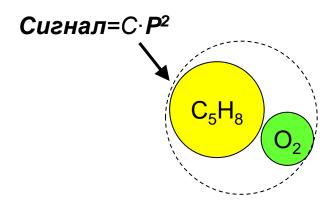


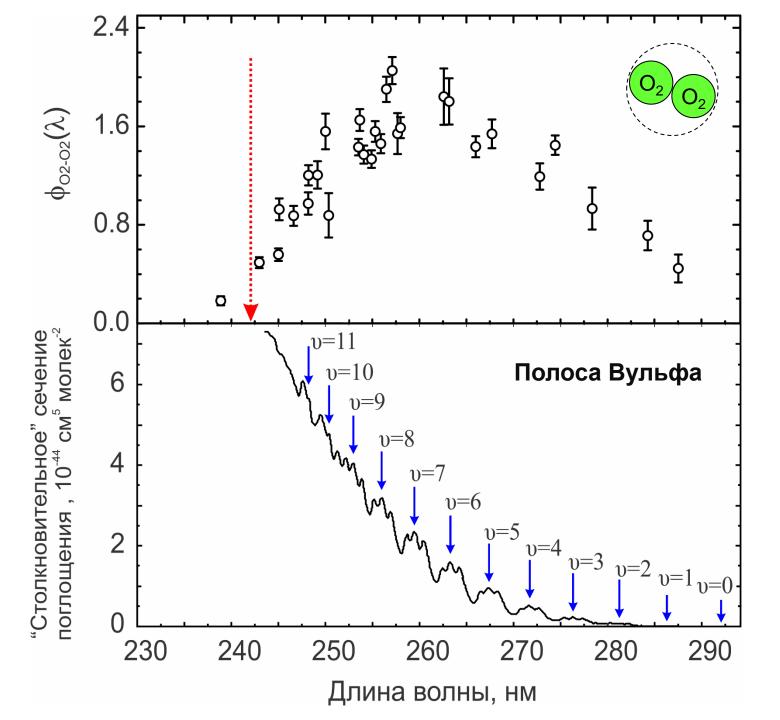
Чистый кислород:

при используемых давлениях О2

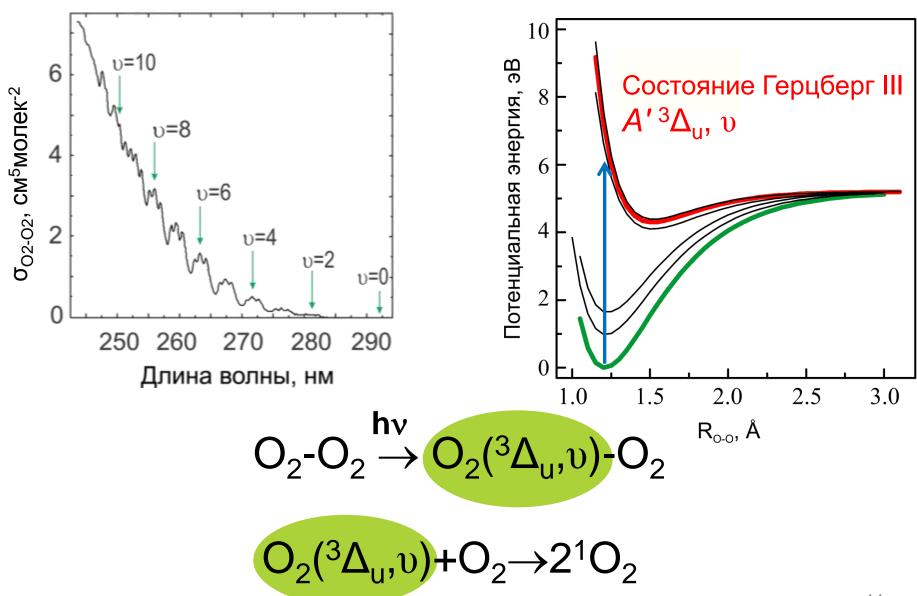


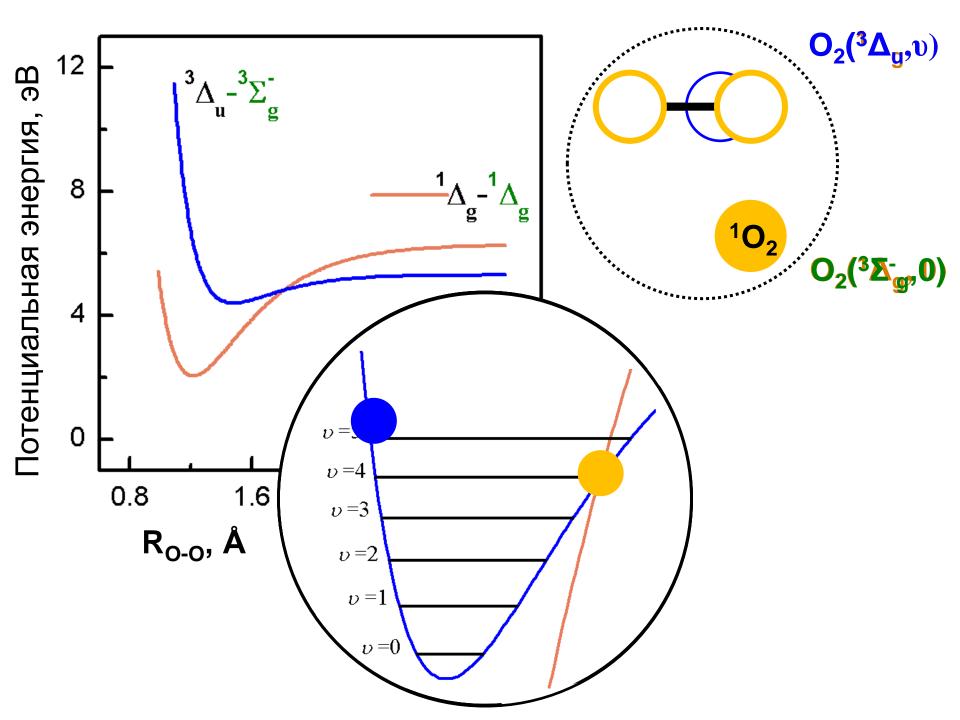
Смесь $C_5H_8+O_2$:





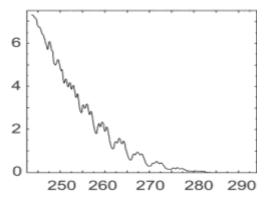
Образование $O_2(^1\Delta_q)$ из O_2 - O_2





Механизм образования $O_2(^1\Delta_g)$ из X- O_2

Через состояние Герцберг III $O_2(^3\Delta_u)$ (для $X = O_2$, N_2 , C_5H_8)

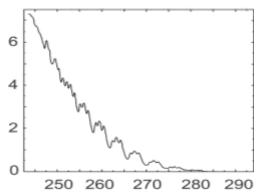


$$X-O_2+h\nu \rightarrow X+O_2(^3\Delta_u)$$

$$O_2(^3\Delta_u) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2(^1\Delta_g, v) + O_2(^1\Delta_g, 0)$$

Механизм образования $O_2(^1\Delta_g)$ из X- O_2

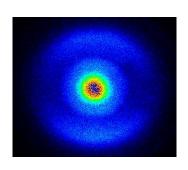
Через состояние Герцберг III $O_2(^3\Delta_u)$ (для $X = O_2$, N_2 , C_5H_8)



$$X-O_2+h\nu \rightarrow X+O_2(^3\Delta_u)$$

$$O_2(^3\Delta_u) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2(^1\Delta_g, v) + O_2(^1\Delta_g, 0)$$

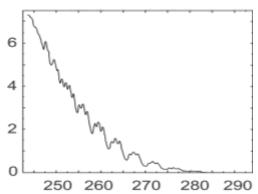
Одновременное изменение спинов (для $X = C_5H_8$)



$$^{3}(^{1}C_{5}H_{8}-^{3}O_{2}) \xrightarrow{+h\nu} ^{3}(^{3}C_{5}H_{8}-^{1}O_{2}) \xrightarrow{}$$
 $\rightarrow ^{3}C_{5}H_{8}+^{1}O_{2}(^{1}\Delta_{g},^{1}\Sigma_{g}^{+})$

Механизм образования $O_2(^1\Delta_g)$ из X- O_2

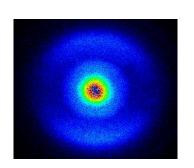
Через состояние Герцберг III $O_2(^3\Delta_u)$ (для $X = O_2$, N_2 , C_5H_8)



$$X-O_2+h\nu \rightarrow X+O_2(^3\Delta_u)$$

$$O_2(^3\Delta_u) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2(^1\Delta_g, v) + O_2(^1\Delta_g, 0)$$

Одновременное изменение спинов (для $X = C_5H_8$)



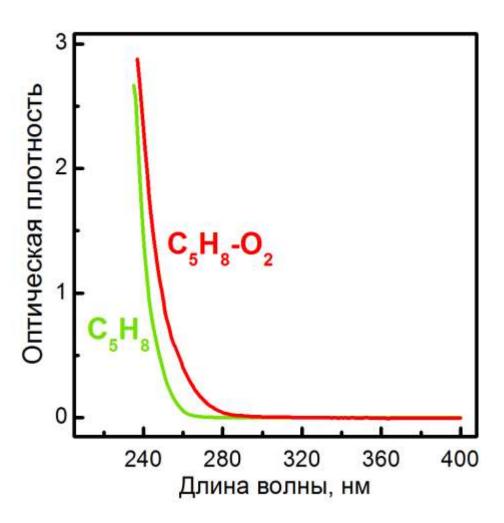
$$^{3}(^{1}C_{5}H_{8}-^{3}O_{2}) \xrightarrow{+h\nu} ^{3}(^{3}C_{5}H_{8}-^{1}O_{2}) \rightarrow$$

$$\rightarrow ^{3}C_{5}H_{8}+^{1}O_{2}(^{1}\Delta_{g},^{1}\Sigma_{g}^{+})$$

Фотосенсибилизация (для $X = C_5H_8$)

$${}^{3}C_{5}H_{8}+{}^{3}O_{2} \rightarrow {}^{1}C_{5}H_{8}+{}^{1}O_{2}({}^{1}\Delta_{g}, {}^{1}\Sigma_{g})$$

Вклад С₅Н₈-О₂ в процессы тропосферы



$$^{3}(^{1}C_{5}H_{8}-^{3}O_{2}) \rightarrow {^{3}C_{5}H_{8}}+^{1}O_{2}$$

Фотовозбуждение O_2 - O_2 и N_2 - O_2 (250-290 нм)

Отношение скоростей процессов образования ${}^{1}O_{2}$ из комплексов O_{2} - O_{2} и N_{2} - O_{2} и при фотолизе озона

$$Y_{X-O2}/Y_{O3}=1.6$$

При концентрациях O_2 , N_2 , O_3 в воздухе на уровне моря

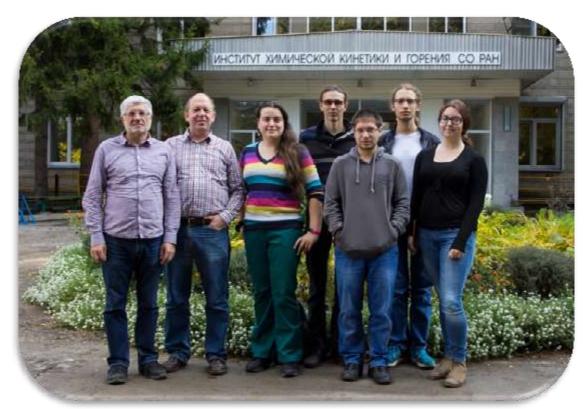
Заключение

- **1.** Обнаружен новый процесс фотогенерации молекул $O_2(^1\Delta_g)$ из столкновительных комплексов X- O_2 (X= O_2 , N_2 , C_5H_8).
- 2. Измерены и исследованы спектральные зависимости квантового выхода синглетного кислорода в обнаруженном процессе.
- **3.** Предложен механизм исследуемого процесса фотообразования синглетного кислорода.

Причем, вероятно, процесс с одновременным изменением спинов может происходить в видимой части спектра в зависимости от свойств молекулы X:

$$^{3}(^{1}X-^{3}O_{2}) \rightarrow ^{3}(^{3}X-^{1}O_{2}) \rightarrow ^{3}X+^{1}O_{2}(^{1}\Delta_{g},^{1}\Sigma_{g}^{+})$$

4. Предполагается, что исследуемые процессы участвуют в образовании вторичных органических аэрозолей и озона в земной тропосфере; а также реализуются в процессах фотоокисления, происходящих в природе и используемых на практике.





Группа молекулярной фотодинамики



Кочубей С.А. Гольдорт В.Г.



Грант РФФИ №15-03-03204 Грант РФФИ №16-33-00060

Спасибо за внимание