

Forschung, Wissenschaft

Photochemische Primärprozesse in Lösung*

Heinrich Labhart†**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich*

Dem ehrenden Andenken von Prof. Hans Schmid († 19. Dezember 1976), Zürich, gewidmet, der am 24. März dieses Jahres seinen 60. Geburtstag hätte feiern können.

Abstract

An attempt is made to describe the processes following photoexcitation of molecules in solution in a purely quantum-mechanical language without introducing concepts from classical mechanics. It follows that photochemical reactions from higher vibronic states are feasible. Experimental results which support this view are presented. Excess excitation energy is shown to be so rapidly dispersed in the solvent that 10^{-9} s after excitation no trace of local heating is left.

1. Einleitung

Die Aufnahme eines Lichtquants aus dem ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich führt zu einer beträchtlichen Änderung der Elektronenstruktur eines Moleküls und damit auch von dessen Eigenschaften. Insbesondere wird seine chemische Reaktivität quantitativ und qualitativ i. a. sehr stark verändert. Es kann in Produktmoleküle übergehen, die auf thermischem Weg nicht zu erzeugen sind und ihrerseits oft schnelle Folgereaktionen eingehen, über welche schliesslich das beobachtete stabile Endprodukt der Photoreaktion entsteht. Die vorliegenden Ausführungen beziehen sich nicht auf solche Sequenzen von Folgereaktionen, bei welchen die beteiligten Spezies meist in ihrem elektronisch tiefsten Zustand sind. Es soll vielmehr versucht werden, Begriffe zu finden, in welchen die Vorgänge, die zur Bildung des ersten vom Ausgangsmolekül verschiedenen Produktes führen, beschrieben werden können. Die Darstellung bezieht sich hauptsächlich auf Photoreaktionen in kondensierter Lösung. Dies bedeutet, dass – anders als bei Gasreaktionen – der Rolle des Lösungsmittels Beachtung geschenkt werden muss. Nichtsdestoweniger bildet das durch Licht angeregte Einzelmolekül den Ausgangspunkt unserer Betrachtung, und es soll anschliessend unter-

sucht werden, inwiefern Anschauungen, welche bei der Behandlung von Reaktionen in Gasphase Anwendung finden [1], auf Photoreaktionen in Lösung übertragen werden können oder modifiziert werden müssen.

2. Das optisch angeregte Molekül

Wir benützen soweit als möglich die *Born-Oppenheimer-Näherung* [2], gemäss welcher sich die Atomkerne eines N -atomigen nicht linearen Moleküls in einem Potential bewegen, das von $3N-6$ internen Kernkoordinaten abhängt. Dieses Potential repräsentiert die Energie der Elektronen und der Kernabstossung für gegebene feste Kernkoordinaten und hängt vom elektronischen Anregungszustand des Moleküls ab. Ein Molekülzustand wird durch einen Bewegungszustand der Atomkerne in dem dem Elektronenzustand entsprechenden Potential beschrieben. In der Nähe eines Potentialminimums ist die Bewegung periodisch; die Energie der Kernbewegung hat diskrete Werte, welche, zur Energie des Potentialminimums addiert, die Energie des Molekülzustandes ergeben. Bei grösserer Kernbewegungsenergie kann sich der Schwingungsbereich auch auf benachbarte Potentialminima ausdehnen. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse wird meist ein eindimensionaler Schnitt durch die vieldimensionale Potentialhyperfläche dargestellt, welcher durch ein oder mehrere Minima und die dazwischenliegenden Sattelpunkte verläuft. Die Lage der Kerne in diesem Schnitt wird durch die Reaktionskoordinate gemessen. Abb. 1 stellt in dieser Weise mögliche Verhältnisse in einem Molekül dar.

Die bisherige Beschreibung vernachlässigte den Einfluss des umgebenden Lösungsmittels. Die Tatsache, dass auch in flüssiger Lösung relativ scharfe IR-Absorptionsbanden gemessen werden können, die sich in ihrer Lage nur wenig von den entsprechenden Banden in Gasphase unterscheiden, weist darauf hin, dass die intermolekularen Wechselwirkungen mit der Umgebung relativ zu den intramolekularen Kräften klein sind. Deshalb ist unser Modell in erster Näherung gerechtfertigt.

Durch Anregung mit Licht in einem engen Spektralbereich wird das Molekül aus einem tiefen thermisch besetzten Schwingungszustand des Eduktes im Grund-

* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Zürcher Chemischen Gesellschaft am 2. Juni 1976

** *Anmerkung der Redaktion:* Prof. Labhart hatte uns das Manuskript dieser Arbeit am 30. November 1976 zugestellt. Die Arbeit hätte Prof. Hans Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet sein sollen. Das Schicksal wollte es, dass in der Zwischenzeit erst Prof. Schmid und bald darauf auch Prof. Labhart gestorben sind. Vgl. die Nachrufe auf die beiden Verstorbenen in CHIMIA 31 (1977) 81 (Februar-Heft), resp. auf Seite 121 dieser Ausgabe.

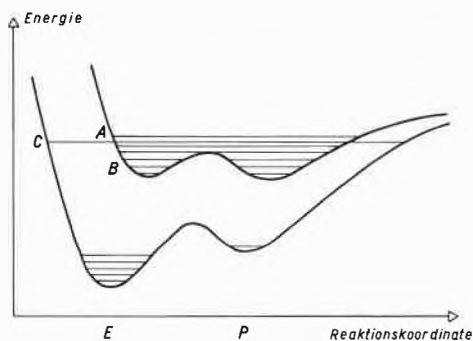


Abb. 1: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse beim Übergang von einem Edukt E in ein Produkt P für einen elektronisch angeregten Zustand und für den Grundzustand.

zustand in einen Schwingungszustand einer höheren Potentialfläche gebracht, z. B. in den Zustand A von Abb. 1. (Je nach Grösse des Moleküls und Breite des Spektralbandes des Anregungslichtes können auch mehrere solcher vibronischen Zustände angeregt werden.) In dem herausgegriffenen vibratorischen Zustand A dehnt sich der vibratorische Teil der Wellenfunktion über einen Bereich von Kernanordnungen aus, welcher nicht nur das Edukt E, sondern auch das Produkt P enthält. Bei zeitunabhängiger Betrachtung muss man daraus schliessen, dass schon bei der Anregung des Eduktes das Produkt im angeregten Zustand mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gebildet werden kann. Diese Interpretation ist dann zulässig, wenn die Lebensdauer in dem erreichten vibronischen Anregungszustand gross ist gegenüber der Schwingungsdauer in diesem Zustand. Für angeregte Schwingungszustände des Grundzustandes ist dies, wie aus den erwähnten IR-Absorptionseigenschaften zu schliessen ist, meist der Fall, und aus der oft ausgeprägten Vibrationsstruktur von UV-Absorptionsspektren geht hervor, dass dies häufig auch für Vibrationszustände angeregter Elektronenzustände zutrifft. Es sind Isomerisierungsreaktionen bekannt [3], welche auch in fester Phase ohne beträchtliche Verminderung der Quantenausbeute gegenüber der Reaktion in flüssiger Lösung ablaufen. Dies bedeutet, dass das Lösungsmittel selbst beträchtlichen Änderungen der Kernanordnung keinen grossen Widerstand entgegengesetzt, und dass deshalb in manchen Fällen mit Recht angenommen werden kann, dass das Produkt unmittelbar bei der Anregung gebildet werde. Mit andern Worten: Auch in kondensierter Lösung sind Photoreaktionen aus höheren vibronischen Zuständen möglich. In solchen Fällen ist gemäss Abb. 1 eine Abhängigkeit der photochemischen Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge zu erwarten. Ein Beispiel für einen solchen Fall soll im Abschnitt 3 besprochen werden.

Ist die chemische Umwandlung mit einer sehr grossen Veränderung der Kernlagen verbunden, wie z. B. bei der trans-cis-Isomerisierung von Stilben [4], so ist die Zeit, welche für den Übergang von den Kernlagen des Edukts zu den Kernlagen des Produkts benötigt wird, i. a. gross gegenüber der Lebensdauer des angeregten

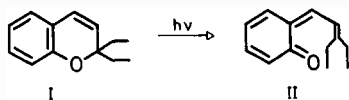
vibronischen Zustandes. Das heisst, dass die chemische Umwandlung aus dem primär angeregten Zustand durch Abgabe von Schwingungsenergie an die Umgebung wirksam konkurrenziert wird. Das Molekül geht dadurch in 10^{-12} bis 10^{-11} s in einen Zustand B von Abb. 1 über, dessen Schwingungsfunktion in der Umgebung der Edukt-Kernlagen lokalisiert ist.

Da die Lebensdauer des tiefsten Schwingungszustandes des angeregten Elektronenzustandes i. a. um 10^{-8} s liegt, kann sich durch Energieaustausch mit dem umgebenden Lösungsmittel weitgehend ein thermisches Gleichgewicht ausbilden. Die Reaktion zum angeregten Produkt ist dann wie eine thermische Reaktion im angeregten Elektronenzustand zu behandeln. Man muss sich fragen, welches die massgebende Temperatur der Umgebung sei, da bei Anregung mit einer höheren Energie die Überschussenergie im Lösungsmittel als Wärme enthalten ist. Wir werden in Abschnitt 4 zeigen, dass die Verteilung der Überschussenergie im Lösungsmittel ausserordentlich rasch erfolgt, so dass schon nach grössenordnungsmässig 10^{-9} s die Temperatur des Lösungsmittels in der Umgebung des angeregten Moleküls gleich der makroskopischen Temperatur der Lösung gesetzt werden kann. Förster [5] hat solche Photoreaktionen, bei denen das Produkt in einem angeregten Elektronenzustand entsteht, als adiabatisch bezeichnet. Ein bekanntes Beispiel ist die Photodissoziation von Naphtholen, bei welcher das Naphtholation in einem fluoreszenzfähigen Zustand beobachtet wird [6].

Der adiabatische Reaktionsverlauf – sei es aus den Zuständen A oder B von Abb. 1 – wird sehr oft durch einen Übergang in einen hohen Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes C in Abb. 1 konkurrenziert. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess ist, wie im Anhang skizziert, dann besonders gross, wenn die Elektronenkonfigurationen, durch welche Edukt und Produkt auf der gleichen Potentialfläche hauptsächlich beschrieben werden, verschieden sind. In solchen häufigen Fällen entsteht das Photoprodukt im elektronischen Grundzustand. Die Rückverwandlung in den angeregten Elektronenzustand wird durch Ableitung der Vibrationsenergie an das Lösungsmittel mindestens teilweise verhindert. Die Reaktion ist diabatisch. Salem [7] hat solche Fälle in halbklassischer Weise unter Anwendung des Ausdrucks von Landau und Zener für die Übergangswahrscheinlichkeit [8] eindrücklich diskutiert.

3. Eine Photoreaktion aus vibronisch angeregten Zuständen

Becker et al. [9] haben festgestellt, dass die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von Chromenen, z. B. 2,2-Diäthylchromen I, mit zunehmender Anregungsenergie abnimmt. Es ist bekannt, dass solche Verbindungen photochemisch durch Ringöffnung in langwellig absorbierende Produkte II übergehen, welche bei tiefer



Temperatur recht stabil sind, und deren Konzentration spektralphotometrisch gut bestimmt werden kann. In Abb. 2 sind an unserem Institut gewonnene Messresultate der photochemischen Quantenausbeute Φ_{PC} zusammen mit der Fluoreszenzquantenausbeute dargestellt [10]. Schreibt man dem thermalisierten ersten angeregten Singulettzustand eine Fluoreszenzquantenausbeute von $1/8$ zu, was bedeutet, dass dieser Zustand mit einer Quantenausbeute von $8\Phi_F$ erreicht wird, so wird die Summe $\Phi_{PC} + 8\Phi_F$, wie aus Abb. 2 ersichtlich, unabhängig von der Anregungswellenlänge innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen gleich eins.

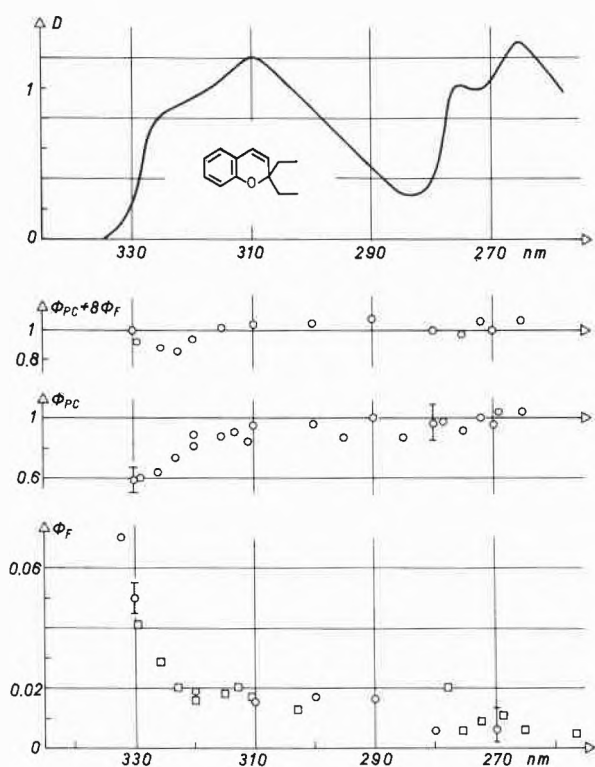


Abb. 2: Absorptionskurve von Diäthylchromen I (D). Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und chemische Quantenausbeute Φ_{PC} für die Verwandlung in das Produkt II in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes.

Dies ist dahin zu interpretieren, dass der Übergang aus höheren vibratorisch angeregten Zuständen in den fluoreszierenden Zustand durch die Photoreaktion oder durch einen Prozess, der in jedem Fall zur Photoreaktion führt, konkurrenziert wird. Da ein Übergang in den Triplettzustand, obschon bei einzelnen Molekülen festgestellt [11], unwahrscheinlich ist, kommt neben der direkten Photoreaktion aus dem vibratorisch hoch angeregten Zustand des tiefsten angeregten Singulettzustand nur noch ein Übergang in einen hohen Vibrationszustand des elektronischen Grundzustands (interne Konversion) in Frage. Im letzten Fall muss die Reaktion ebenfalls aus einem vibratorisch hoch angeregten

Zustand stattfinden, da sie thermisch bei der Versuchstemperatur nicht abläuft.

Dieses Beispiel stützt die im Abschnitt 2 entwickelte Vorstellung, wonach auch in kondensierter Lösung Reaktionen aus thermisch nicht bevölkerbaren Vibrationszuständen ablaufen können.

Unlängst haben *Wilson et al.* [12] bei einer Reihe von Verbindungen einen ausgeprägten Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute von der Quantenenergie des anregenden Lichtes festgestellt. Neben der von diesen Autoren vorgeschlagenen Erklärung durch interne Konversion müsste auch eine Photoreaktion in ein kurzlebigeres Produkt, das thermisch zum Edukt zurückreagiert, in Betracht gezogen werden.

4. Zur Verteilung der überschüssigen Anregungsenergie im Lösungsmittel

Regt man ein Molekül in einem Zustand an, der höher liegt als der tiefste Vibrationszustand des tiefsten angeregten Zustandes und erfolgt keine Photoreaktion aus höheren vibratorischen Zuständen, so muss die Überschussenergie an das umgebende Lösungsmittel abgegeben werden. Man schätzt leicht ab, dass durch eine Überschussenergie von z. B. 1 eV das Lösungsmittel in einer Umgebung von 10 \AA um das gelöste Molekül um etwa 10 K erwärmt werden könnte. Dadurch würde einerseits eine Photoreaktion aus dem thermalisierten angeregten Zustand beschleunigt. Andererseits würde wegen der mit höherer Temperatur abnehmenden Viskosität die Beweglichkeit des gelösten Moleküls im Lösungsmittel, insbesondere seine Rotationsbewegung, grösser. Die letztere kann anhand des Polarisationsverhältnisses der Fluoreszenz erfasst werden, wenn die Rotationsdiffusionskonstante der reziproken Fluoreszenzlebensdauer vergleichbar ist: Strahlt man polarisiertes Anregungslicht in eine isotrope Lösung, so werden jene gelösten Moleküle bevorzugt angeregt, deren optisches Übergangsmoment annähernd parallel dem elektrischen Vektor des Lichtes liegt. Erfolgt die Fluoreszenzemission aus einem Zustand, dessen Übergangsmoment zum Grundzustand parallel dem Übergangsmoment des primär angeregten Zustandes ist, und behalten die Moleküle während der Fluoreszenzlebensdauer ihre Orientierung im wesentlichen bei, so wird man in einer Ebene senkrecht zum elektrischen Vektor des Anregungslichtes dann eine höhere Fluoreszenzintensität I_{\parallel} messen, wenn die Durchlassrichtung des Analysators parallel zum anregenden Lichtvektor steht, als wenn die Durchlassrichtung des Analysators senkrecht zum elektrischen Vektor des Anregungslichtes steht (I_{\perp}) (vgl. Abb. 3). Das Polarisationsverhältnis $r = I_{\parallel}/I_{\perp}$ kann, wie schon *Perrier* [13] ableitete, höchstens den Wert 3 annehmen. In niedrig viskosen Lösungsmitteln ist bei normalen Fluoreszenzlebensdauern von der Grössenordnung Nanosekunden die Rotationsdiffusion so rasch, dass zum Zeitpunkt der Lichtemission die ursprüngliche Vorzugsorientie-

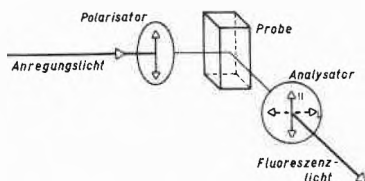


Abb. 3: Schema der Anordnung zur Messung des Polarisationsverhältnisses der Fluoreszenz.

zung der angeregten Moleküle praktisch vollkommen verloren gegangen ist und $r = 1$ wird. In Lösungsmitteln, welche bei Abkühlung unter kontinuierlicher Vergrößerung der Viskosität glasartig erstarren, findet man daher einen Temperaturverlauf des Polarisationsverhältnisses, wie es in Abb. 4 für Fluoren in Äthanol gemäss Messungen von Pantke [14] für Anregung mit und ohne Überschussenergie dargestellt ist. Würde die Überschussenergie während der Fluoreszenzlebensdauer als Wärme in der Umgebung des gelösten Moleküls bleiben, so müsste bei kurzweiliger Anregung der Anstieg des Polarisationsverhältnisses gegenüber dem bei langweiliger Anregung aufgenommenen um einige Grad zu tieferen Temperaturen verschoben erscheinen.

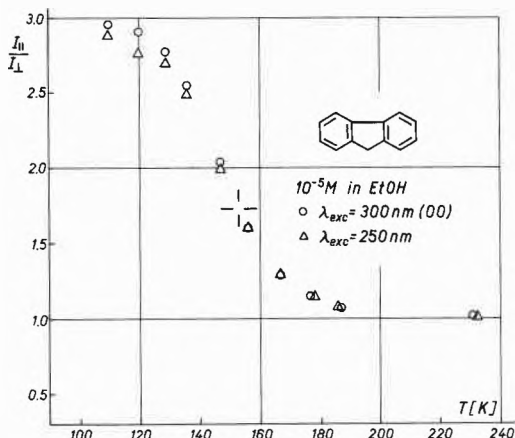


Abb. 4: Abhängigkeit des Polarisationsverhältnisses in der Fluoreszenz von Fluoren in Äthanol von der Temperatur für verschiedene Anregungswellenlängen λ_{exc} .

Dafür besteht gemäss Abb. 4 keine Andeutung. Wir schliessen daraus, dass die Überschussenergie durch das Lösungsmittel in einer gegenüber der Fluoreszenzlebensdauer sehr kurzen Zeit über grössere Bereiche des Lösungsmittels verteilt wird. Auch bei Anregung mit Überschussenergie ist demnach die für allfällige chemische Veränderungen massgebende Temperatur gleich der makroskopischen Temperatur der Probe.

5. Schlussbemerkungen

Die vorliegende Darstellung stellt einen Versuch dar, photochemische Primärprozesse in konsequent quantenmechanischer Sprache zu beschreiben. Sie unterscheidet sich darin von den meisten Arbeiten auf diesem Gebiet (z. B. Ref. [7]), in welchen die Bewegung des Moleküls auf der durch die Energie der Elektronen

und Kernabstossungen erzeugten Potentialfläche klassisch mechanisch betrachtet wird. Aus unserer Betrachtungsweise ergeben sich zwanglos die folgenden Aussagen, welche durch Experimente belegt werden:

- Photoreaktionen aus höheren vibratorisch angeregten Zuständen eines angeregten Elektronenzustandes sind auch in kondensierten Lösungen möglich.
- Wenn Vibrationsenergie an das umgebende Lösungsmittel abgegeben wird, so verteilt sie sich im Lösungsmittel so rasch, dass bei einer Thermalisierung des angeregten Moleküls die effektive Temperatur gleich der makroskopischen Temperatur ist.
- Übergänge in einen höheren Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes (diabatischer Reaktionsverlauf) sind dann zu erwarten, wenn sich bei der Umwandlung des Moleküls in das Produkt auf der angeregten Potentialfläche die Elektronenkonfiguration ändern würde.

Die letzte Folgerung steht im Einklang mit der in der halbklassischen Theorie verwendeten Vorstellung. Die Betrachtung zeigt, dass die Photochemie nicht lediglich eine Fortsetzung der thermischen Chemie auf einer höheren Potentialfläche darstellt, sondern dass durch die Erreichbarkeit thermisch selbst bei höchsten Versuchstemperaturen nie besetzter Vibrationszustände neuartige Reaktionen möglich sind. Die zu erwartende starke Abhängigkeit von der Art des angeregten vibronischen Zustandes legt die vermehrte Untersuchung von Photoreaktionen bei monochromatischer Anregung nahe.

Anhang

In der *Born-Oppenheimer*-Näherung haben die molekularen Zustandsfunktionen die Form

$$\Psi_{BO} = \varphi(q, Q) \chi(Q)$$

wo q die internen Elektronenkoordinaten und Q die Kernkoordinaten bedeuten. Diese Funktionen sind keine Eigenfunktionen des totalen Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = T_e + T_n + V(q, Q)$$

wo T_e den kinetischen Energieoperator der Elektronen

$$T_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2}$$

bedeutet und T_n für den kinetischen Energieoperator der Kerne steht, welcher als

$$T_n = \sum_j \frac{-\hbar^2}{2M_j^*} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2}$$

geschrieben werden kann, wenn M_j^* die mit einer Bewegung in Richtung Q_j verbundene effektive Masse bedeutet. $V(q, Q)$ ist die Coulombenergie.

Da $\varphi(q, Q)$ als Eigenfunktion eines parametrisch von Q abhängigen, nur auf die Elektronen wirkenden Operators

$$H_{el}(Q) = T_e + V$$

angenommen wird, so dass

$$H_{el}(Q) \varphi = e(Q) \varphi$$

ist und χ als Eigenfunktion von

$$T_n + e(Q)$$

erhalten wird, ergibt sich die Gesamtenergie E aus

$$(T_n + e(Q)) \chi = E \chi.$$

Man findet dann, dass

$$\mathcal{H} \Psi_{\text{BO}} = E \Psi_{\text{BO}} + \chi T_n \varphi + \sum_j \frac{-\hbar^2}{M_j^*} \frac{\delta \varphi}{\delta Q_j} \frac{\delta \chi}{\delta Q_j}.$$

Das Matrixelement M_{12} zwischen zwei verschiedenen *Born-Oppenheimer*-Zuständen $\Psi_{1\text{BO}}$ und $\Psi_{2\text{BO}}$ wird somit

$$M_{12} = \sum_j \frac{-\hbar^2}{2M_j^*}$$

$$\left[\int \chi_1^* \int \varphi_1^* \frac{\delta^2 \varphi_2}{\delta Q_j^2} dq \chi_2 dQ + 2 \int \chi_1^* \int \varphi_1^* \frac{\delta \varphi_2}{\delta Q_j} dq \frac{\delta \chi_2}{\delta Q_j} dQ \right]$$

Es bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit aus $\Psi_{1\text{BO}}$ in $\Psi_{2\text{BO}}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann demnach dann besonders gross werden, wenn zumindest in einer Koordinate sich die Elektronenfunktion stark ändert. Dies ist dann der Fall, wenn auf ein und derselben Potentialfläche das Produkt hauptsächlich durch eine andere Elektronenkonfiguration beschrieben werden muss als das Edukt. Eine eingehendere Untersuchung solcher Verhältnisse soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Literaturverzeichnis

- 1 S. A. Rice in: *Excited States*, E. C. Lim, Ed., Vol. 2, Academic Press 1975, S. 111.
- 2 Siehe z. B.: H. C. Longuet-Higgins, Adv. in: *Spectroscopy*, Vol. 2, 429 (1961).
- 3 Siehe z. B.: J. Kolc und R. S. Becker: *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 4045.
- 4 S. Sharafy und K. A. Muszkat: *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1975) 4119.
- 5 Th. Förster: *Berichte der Bunsengesellschaft* 73 (1969) 737.
- 6 Th. Förster: *Z. El. chem.* 54 (1950) 531.
- 7a L. Salem: *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 3486.
- b L. Salem, C. Leforestier, G. Segal und R. Wetmore: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 479.
- 8 E. E. Nikitin in: *Chemische Elementarprozesse*, H. Hartmann, Ed., Springer 1968.
- 9 R. S. Becker, E. Dolan und D. E. Balke: *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 239.
- 10 J. K. Fischer: *Dissertation Universität Zürich* 1974.
- 11 O. Inacker und H. Kuhn: *Chem. Phys. Letters* 27 (1974) 471.
- 12 R. W. Wilson, J. P. Morgan und P. R. Callis: *Chem. Phys. Letters* 36 (1975) 618.
- 13 M. F. Perrin: *J. de Phys. et Radium VIID. Série VI* (1926) 390.
- 14 E. R. Pantke und H. Labhart: *Chem. Phys. Letters* 23 (1973) 476.