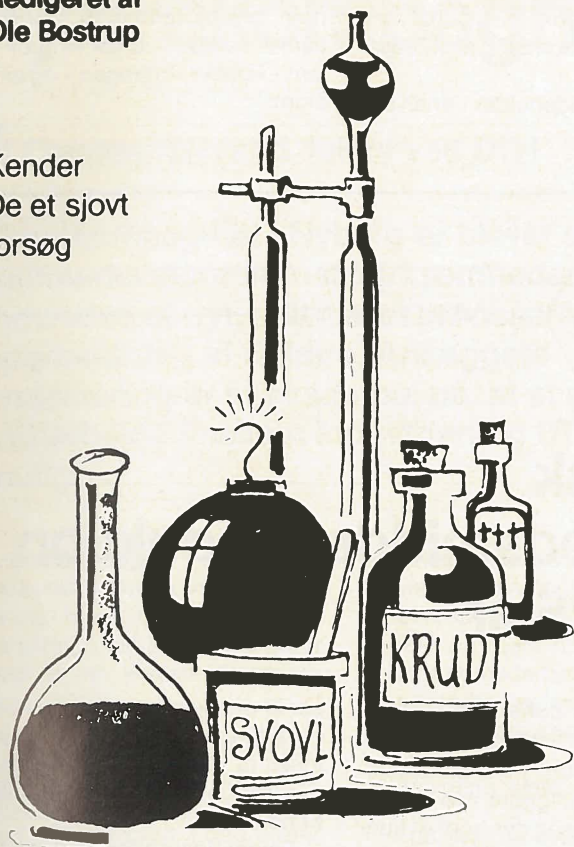


Kender
De et sjovt
forsøg



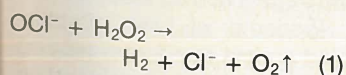
Send det til Dansk Kemi,
Dronninggårdsallé 60, 2840 Holte

Om singlet-ilt og dets chemiluminescens

Chr. Knakkegård Møller
Kemisk Institut, Odense Universitet

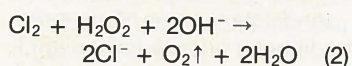
Indledning

Det er almindelig kendt, at man kan fremstille ilt (dioxygen) ved at lade hypochlorit reagere med hydrogenperoxid i basisk opløsning:



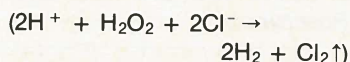
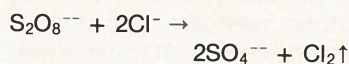
Til fremstilling af mindre mængder ilt kan man snildt anvende et Kipp-apparat med klumper af chlorkalk som fast reaktant og en vandig opløsning af H_2O_2 som flydende fase¹⁾.

En variant af denne metode består i at lede chlor ned i en isafkølet opløsning af H_2O_2 i fortyndet natriumhydroxid:



Der kan måske være grund til at gøre opmærksom på, at her i basisk opløsning reducerer peroxidet i H_2O_2 hypochlorit til chlorid, samtidig med at peroxidet selv oxideres til frit O_2 . I sur opløsning kan peroxid i form af $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxodisulfat) nemlig oxidere

chlorid (næsten kvantitativt) til frit chlor²⁾:



Teori

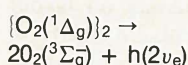
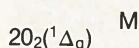
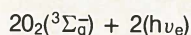
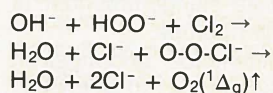
Sædvanligvis er gasser, som består af simple toatomige, homonucleare molekyler diamagnetiske, d.v.s., at en stråle af sådanne molekyler vil frastødes af et stærkt, inhomogent magnetfelt³⁾. I modsætning hertil er naturligt forekommende ilt paramagnetisk, d.v.s., at en stråle af ilt vil trækkes ind i et stærkt, inhomogent magnetfelt (kan relativt let demonstreres med flydende ilt³⁾). Dette forhold forklares ved, at to af valenselektronerne i et sædvanligt iltmolekyle har parallel spin, der i stedet for at ophæve hinandens magnetiske virkning, giver et resulterende magnetisk moment i en såkaldt triplettilstand, som i dette tilfælde betegnes $^3\Sigma_g^-$. En tilstand, hvor de to elektroner har antiparallele spin og derfor ophæver hinandens magnetiske virkning, så at iltmolekylet bliver diamagnetisk, kaldes en singlettilstand. Det kan vises, at selv den energetisk lavestliggende singlettilstand i O_2 -molekylet (symbol: $^1\Delta_g$) har højere energi end $^3\Sigma_g^-$ -tilstanden. På grund af at overgange mellem singlet- og triplettilstande kun har en lille sandsynlighed (er »forbudte« i kvantemekanisk jargon), vil O_2 -molekyler i singlettilstande have en relativ lang levetid. Når overgangen $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ endeligt finder sted, frigøres som elektromagnetisk stråling (lys) en energimængde svarende til energiforskellen mellem de to tilstande:

$$h\nu = E(^1\Delta_g) - E(^3\Sigma_g^-)$$

Det interessante er nu, at ved fremstilling af ilt ud fra processen (2) iagttages under passende omstændigheder en kraftig, rød luminescens ved 633 nm, som er beskrevet af Seliger i 1960⁴⁾.

Takket være mangfoldige undersøgelser af O_2 -molekylets spektrum er dette ret godt kendt⁵⁾, men ingen overgange synes at svare til en bølglængde omkring 633 nm. $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ skulle ligge ved ca. 1265 nm, og sandelig, om der ikke ved ovennævnte proces også sker ret kraftig emission ved 1260 nm i det nære infrarøde⁶⁾. Den tanke er blevet udkastet, at den røde emission ved 633 nm er emission fra et »van der Waals-molekyle« (O_2)₂ bestående af to O_2 -molekyler i $^1\Delta_g$ -tilstande, hvorved de to anslåede $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -molekyler under udsendelse af ét lyskvant tilsammen begge samtidigt overgår til grundtilstanden $^3\Sigma_g^-$ ⁷⁾.

Middellevetiden for $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, når molekylet er overladt til sig selv, er ca. 45 min. Men chemiluminescensen ved 633 nm iagttages mindre end sekunder efter, at reaktionen (1) eller (2) har fundet sted. Det er rimeligt at antage, at der ved sammenstød mellem $^1\Delta_g$ -aktiverede O_2 -molekyler dannes et kortlevende »van der Waals molekyle«⁸⁾:



Forsøg med isotopmærket peroxid har vist, at bindingen mellem de to peroxidoxygenatomer ikke brydes på vejen fra peroxid til singlet dioxygen, samt at det hastighedsbestemmende mellemprodukt er OOCl^- ⁹⁾. Fission af OOCl^- til O_2 og Cl^- må give et iltmolekyle, hvor alle elektroner er parrede, altså i en singlet tilstand som f.eks. $^1\Delta_g$ eller $^1\Sigma_g^-$ ¹⁰⁾.

Den røde luminescens ved 633 nm er undertiden blevet kaldt en to-foton emission, men bør hellere kaldes »dimol-emission«¹¹⁾ for at betegne cooperative, simultane overgange i to exciterede molekyler, der afgiver deres samlede excitationsenergier som ét enkelt lyskvantum. Det er endnu uklart, hvorledes den anslåede tilstand i van der Waals molekylet $\{\text{O}_2(^1\Delta_g)\}_2$ skal opfattes.

(Ved to-foton-overgange vekselvirker materie samtidigt med to elektromagnetiske felter – ofte med forskellig frekvens og polarisation – under simultan optagelse/afgivelse af energi fra/til begge de to felter¹²⁾).

For fuldstændigheds skyld