



# Fotochemia

2019/2020

Liczba godz. wykładów: 30

Liczba godz. laboratorium: 30

*Prof. dr hab. Bronisław Marciniak*

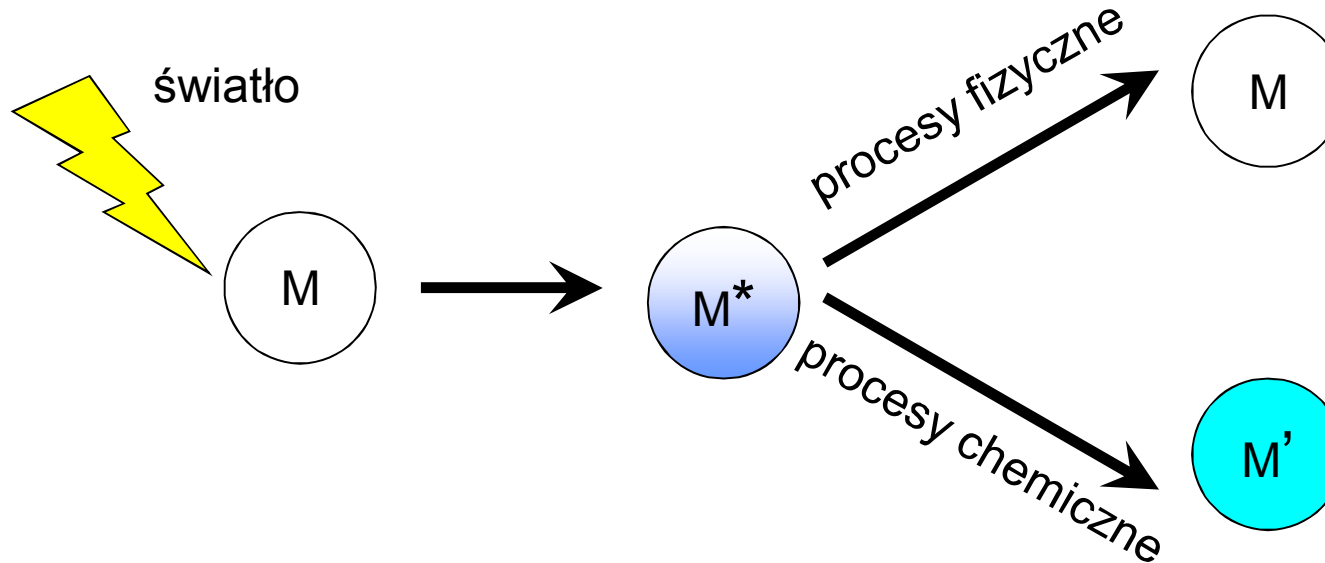
*Zakład Fizyki Chemicznej UAM, pok. 2.1*

*Konsultacje: wtorek godz. 11<sup>15</sup>–12<sup>15</sup>*

*Laboratorium: dr Katarzyna Taras -Goślińska*

# Fotochemia

Fotochemia – procesy (fizyczne i chemiczne) ze **wzbudzonych stanów elektronowych** wytworzonych przez **absorpcję światła** przez cząsteczkę



**w elektronowym stanie wzbudzonym**

energia cząsteczki – większa o  $\sim 80 - 400$  kJ/mol

czasy życia krótkie –  $10^{-12}$  s –  $10^0$  s

zmiana struktury cząsteczki

zmieniony rozkład ładunku elektronowego, momenty dipolowe, właściwości chemiczne



## Fotochemia – *zagadnienia*

1. Spektroskopia UV/VIS – widma absorpcji i prawa absorpcji.
2. Stany elektronowo wzbudzone cząsteczek.
3. Wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe procesy fizycznej dezaktywacji stanów elektronowo wzbudzonych: fluorescencja i fosforescencja, wygaszanie stanów wzbudzonych.
4. Mechanizm przeniesienia energii wzbudzenia i przeniesienia elektronu.
5. Reakcje fotochemiczne – typy reakcji, wydajność kwantowa reakcji fotochemicznej.
6. Aparatura i metody stosowane w nowoczesnych badaniach fotochemicznych i fotofizycznych.
7. Mechanizmy wybranych reakcji fotochemicznych.
8. Zastosowanie procesów fotochemicznych.



## **Podręczniki wykład**

- [1] S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, Warszawa 1992.
- [2] J.A. Barltrop, J.D. Coyle, Fotochemia. Podstawy, (tłumaczenie z ang. J. Kotlicka), PWN, Warszawa 1987.
- [3] P. Suppan, Chemia i światło, (tłum.z ang. J. Prochorow), PWN, Warszawa 1997.
- [4] Metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych, pod red. B. Marciniaka, Wyd. Naukowe UAM, 1999.

## **Literatura fotochemiczna**

- [1] N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano, Modern molecular photochemistry of organic molecules, University Science Book, Sausalito/California, 2010.
- [2] J.R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy, third edition, Springer, New York 2006.
- [3] P.W. Atkins, Julio de Paula, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2016.
- [4] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc., New York, 1993

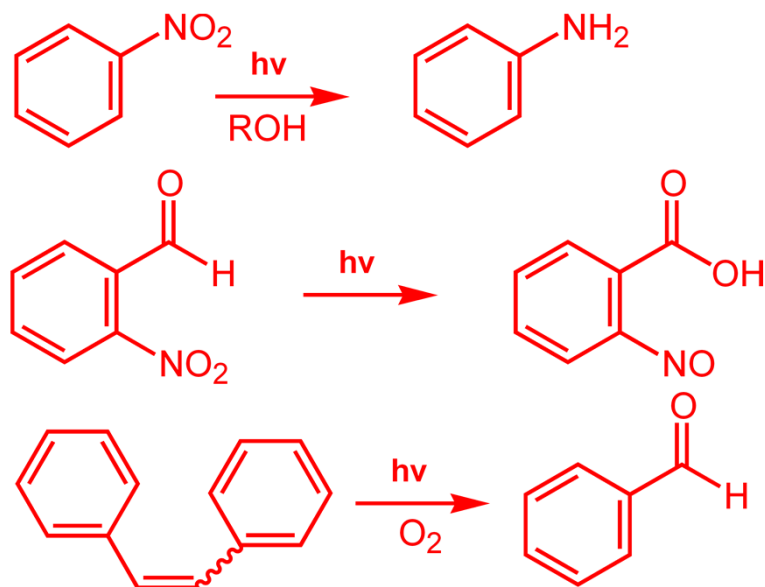
# Fotochemia – aspekt historyczny

## 100-lecie fotochemii (2008 – 2010)

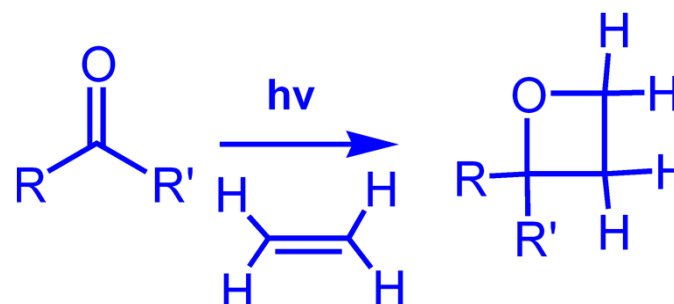
**Pionierzy** – **Giacomo Ciamician** (1857 – 1922); pierwsze publikacje 1886 r.; pierwsza obszerna praca Gazz. Chim. It. 32 (1902) 208

**Emanuele Paternò** (ur. II poł. XIX w.); pierwsze publikacje w roku 1909

### Ciamician



### Paternò



### Wybrane materiały nt. historii fotochemii

A. Albini, *The 'Belle Epoque' of photochemistry*, EPA Newsletter 78 (2008 r.) 97

H.D. Roth, *Twentieth century developments in photochemistry*, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 395



# Fotochemia

Lata 1960 i późniejsze → **G. Hammond; G. Porter, A.H. Zevail**  
fotochemia współcześnie

badania podstawowe na UAM

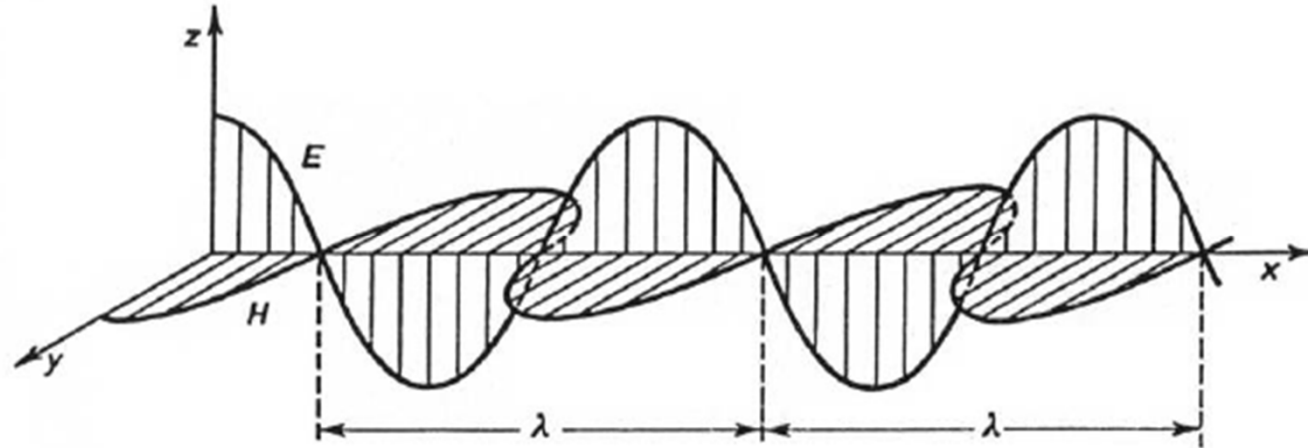
- **reakcje fotochemiczne w syntezie związków organicznych**  
fotochemia w układach biologicznych – uszkodzenia DNA i naprawa uszkodzeń
- **fotochemia i fotofizyka związków o znaczeniu dla biologii i medycyny**
- **fotokatalityczne rozszczepienie cząsteczek wody**



# Znaczenie fotochemii

1. **Fotochemia stosowana**
  - fotochemiczne metody syntezy
  - fotopolimeryzacja i sieciowanie fotochemiczne
  - generowanie wodoru z wody
  - proces fotograficzny
  - fotochemiczne usuwanie zanieczyszczeń
2. **Fotochemia atmosfery**
3. **Fotobiologia**
  - proces widzenia
  - fotosynteza
  - fotochemia kwasów nukleinowych i białek

# Promieniowanie elektromagnetyczne



pole elektryczne (E), pole magnetyczne (H)

długość fali promieniowania  $\lambda$

promieniowanie elektromagnetyczne – natura dualistyczna

falowa – odbicie, interferencja, dyfrakcja, polaryzacja

korpuskularna – efekt fotoelektryczny, efekt Comptona





## Cechy promieniowania

- **częstość**  $\nu$        $[s^{-1}], [Hz]$
  - **liczba falowa**  $\tilde{\nu}$        $[cm^{-1}]$
  - **długość fali**  $\lambda$
- } natura falowa

- **Foton**, kwant energii promieniowania:

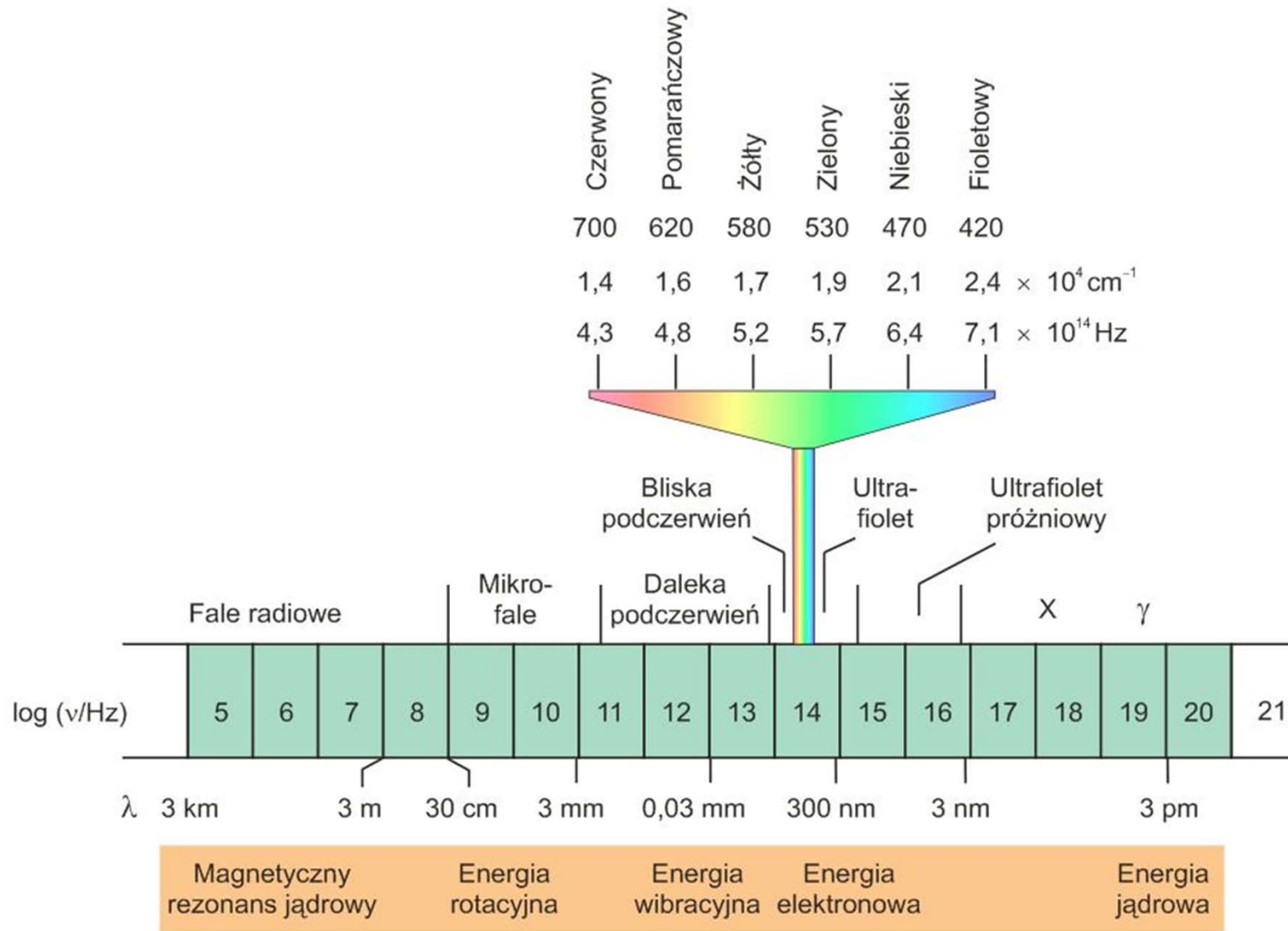
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$
$$h = 6,62 \times 10^{-34} [J s]$$

Zależność Plancka łączy naturę falową  
i korpuskularną promieniowania

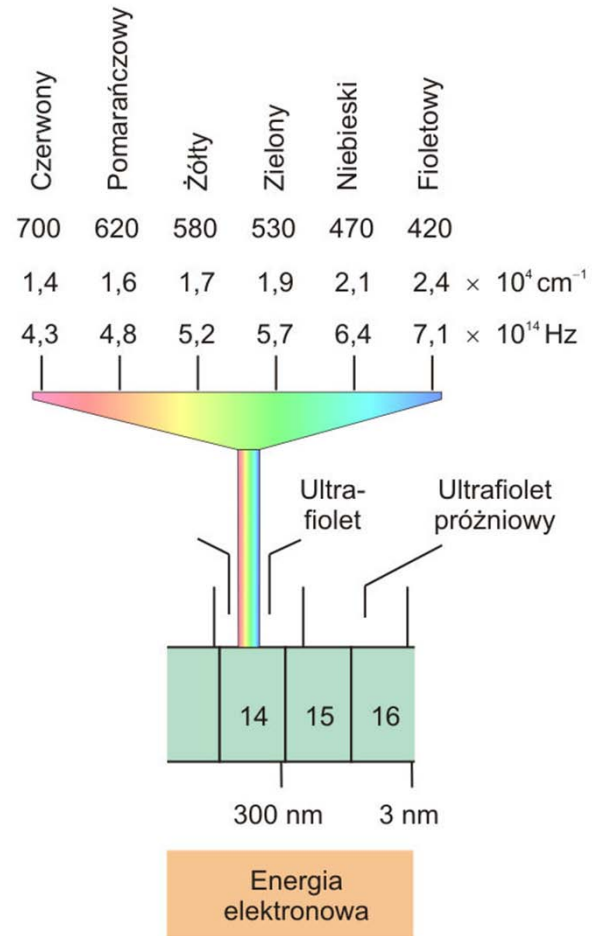
- **intensywność** promieniowania **I**

(energia przechodząca w ciągu 1s przez  $1m^2$  powierzchni  
prostopadłej do kierunku biegu promieniowania)  
dla światła monochromatycznego – liczba fotonów przechodząca  
przez  $1m^2$  w ciągu 1s

# Promieniowanie elektromagnetyczne – podział



# Promieniowanie elektromagnetyczne – światło



Zakres UV:  $\lambda > 3 \text{ nm}$  **próżniowy UV**

200 - 380 nm **UV**

380 - 760 nm **VIS** (wykrywalne przez ludzkie oko)

*P.W. Atkins – Chemia fizyczna, PWN W-wa, 2001 (tłum. J. Najbar, red)*



## Promieniowanie elektromagnetyczne – zakres UV-VIS

prom. elektromagnetyczne  $\Rightarrow$  absorpcja, emisja, transmisja fotonów

jednostkowa cząstka promieniowania – kwant energii – foton

energia kwantu promieniowania określona przez zależność Plancka:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$$



**h** - stała Plancka;  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  [J x s]

**$\nu$**  - częstość promieniowania; [ $s^{-1}$ ]

**$\lambda$**  - długość fali; [ $10^{-9}$  m = 1nm]

**c** - prędkość światła w próżni;  $c = 3 \times 10^8$  [m /s]

**$\tilde{\nu}$**  - liczba falowa [ $cm^{-1}$ ]

$$1 \text{ einstein} = 6,02 \times 10^{23} \text{ fotonów}$$
$$E = 119\,627 / \lambda \text{ [kJ x mol}^{-1}\text{] jeśli } \lambda \text{ w [nm]}$$



## Promieniowanie elektromagnetyczne – zakres UV-VIS

$\lambda$ [nm]	E [kJ $\times$ mol <sup>-1</sup> ]	
290	413	UVB (prom. słoneczne, krótkofalowy koniec)
320	374	UVA (krótkofalowy koniec)
750	160	VIS (prom. czerwone)

UVC < 280 nm

UVB 280 – 320 nm

UVA 320 – 400 nm

Energia fotonów UV-VIS porównywalna ze zmianą entalpii niektórych reakcji chemicznej, np.:



$E = 119\,627 / \lambda$ , po podstawieniu  $495 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \lambda = 241 \text{ nm}$

Po absorpcji fotonów z zakresu  $\lambda < 241 \text{ nm}$   $\text{O}_2$  zyskuje energię wystarczającą do dysocjacji

\*\*\*

Energia **zaabsorbowanego** kwantu - wykorzystana w procesie **chemicznym** (reakcja fotochemiczna) lub **fizycznym** (ciepło, procesy emisji promieniowania)



# Spektroskopia elektronowa (elektronowo-oscyłacyjna) UV-VIS

**absorpcyjna**

**emisyjna**



# Formy energii cząsteczek

## 1. Energia translacyjna

średnia energia translacji =  $3/2 kT$  (dla molekuly)  
=  $3/2 RT$  (dla mola molekuł)

dla  $T = 298K$  ( $25^{\circ}C$ ):  $3,7 \text{ kJ/mol}$  ( $0,89 \text{ kcal/mol}$ )  
 $6,2 \times 10^{-21} \text{ J/molekułę}$

energia translacji: nieskwantowana  
3 stopnie swobody

## 2. Energia rotacyjna $10^0 - 10^3 \text{ J/mol}$

- rotacja wirowanie cząsteczko wokół własnej osi
- skwantowana (spektroskopia mikrofalowa)
- 3 stopnie swobody dla cząsteczek nieliniowych
- 2 stopnie swobody dla cząsteczek liniowych
- model: wirujący bąk



# Formy energii cząsteczek

## 3. Energia oscylacyjna $10^3 - 10^5$ J/mol

- oscylacje, drgania atomów (jąder) wokół położenia równowagi
- skwantowana (spektroskopia IR)
- $3n - 6$  stopni swobody dla cząsteczek nieliniowych
- $3n - 5$  stopni swobody dla cząsteczek liniowych
- model: oscylacje kulek połączonych sprężyną

## 4. Energia elektronowa $10^5 - 10^6$ J/mol

Energia kinetyczna ruchu elektronów w cząsteczce i energia potencjalna przyciągania elektronów przez jądra i odpychania przez sąsiednie elektrony.

- skwantowane (spektroskopia UV-Vis)
- brak modelu mechanicznego

## 5. Energia wewnątrzjądrowa

$E_{el}$        $\gg$        $E_{osc}$        $\gg$        $E_{rot}$   
UV-Vis      podczerwień      mikrofałe



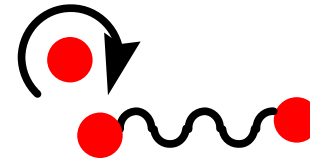
# Formy energii cząsteczek

energia translacyjna – 3.7 kJ/mol (298K), nieskwantowana

energia rotacyjna –  $10^0 - 10^3$  kJ/mol; skwantowana

energia oscylacyjna –  $10^3 - 10^5$  kJ/mol; skwantowana

energia elektronowa –  $10^5 - 10^6$  kJ/mol; skwantowana

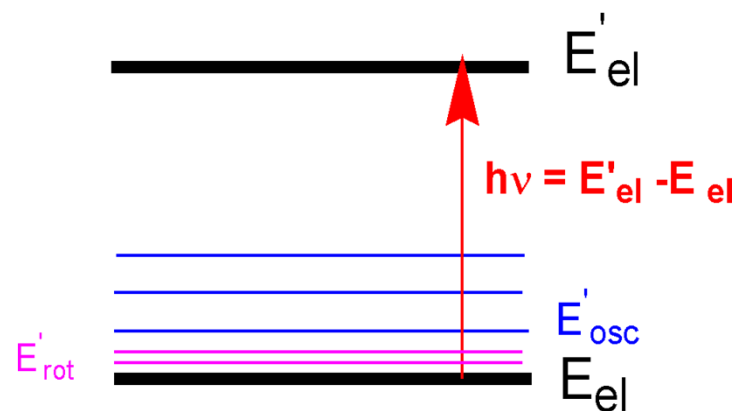


$$E_{el} \gg E_{osc} \gg E_{rot}$$

UV-VIS

IR

mikrofale





# Rodzaje spektroskopii

podział wg pochłania lub emisji:

- spektroskopia **absorpcyjna**
- spektroskopia **emisyjna**
- spektroskopia **rozpraszania** (widmo Ramana)

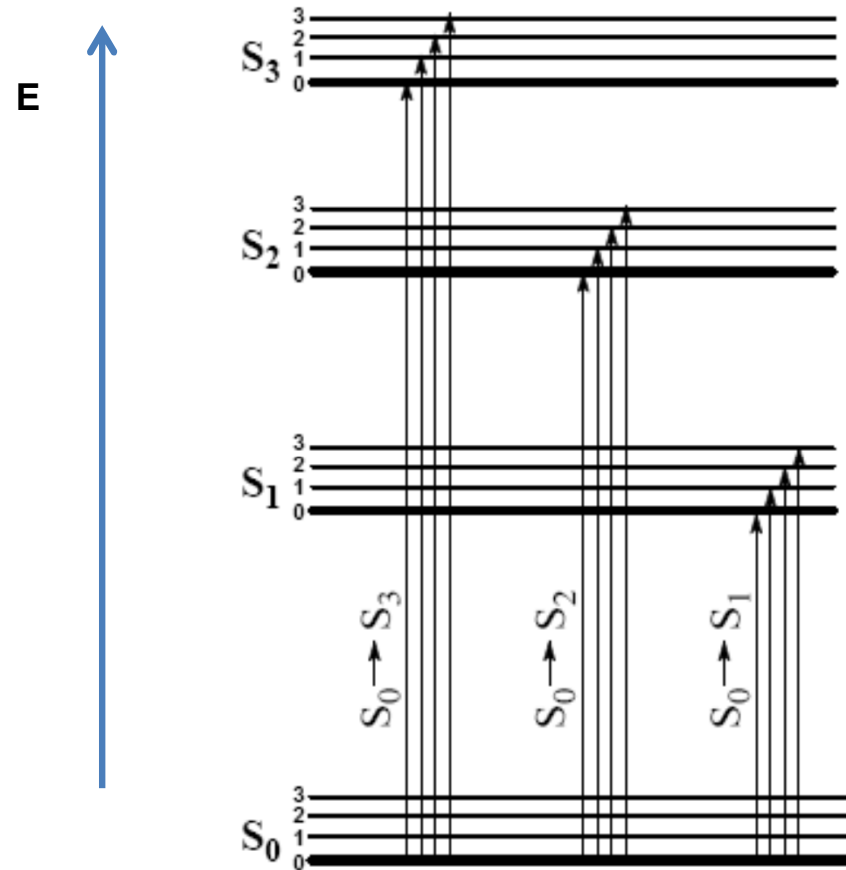
podział wg form energii:

- spektroskopia **elektronowa**
- spektroskopia **oscylacyjna**
- spektroskopia **rotacyjna**
- spektroskopia **EPR**
- spektroskopia **NMR**

podział wg zakresu promieniowania:

- spektroskopia w obszarze UV-VIS (elektronowa + Raman)
- spektroskopia w podczerwieni (IR) (oscylacyjna + Raman)
- spektroskopia mikrofalowa (rotacyjna, EPR)
- spektroskopia w obszarze fal radiowych (NMR)

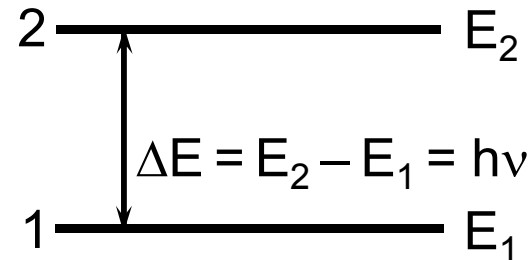
## Diagram poziomów elektronowo-oscylacyjnych



- przed aktem absorpcji cząsteczka w elektronowym stanie podstawowym  $S_0$
- przejścia wibronowe



## Rozkład energii w stanie równowagi termicznej



Jeżeli  $T = \text{const}$  i cząsteczki nie otrzymują energii spoza układu, to obsadzenie poziomów jest opisane funkcją rozkładu energii Boltzmana:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

dla różnych stopni swobody:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

$$\frac{n_2}{n_1} = 1 \quad \text{gdy } \Delta E = 0 \text{ lub } \Delta T = \infty$$

$$\frac{n_2}{n_1} = 0 \quad \text{gdy } \Delta E = \infty \text{ lub } \Delta T = 0$$

### Wniosek:

Im bardziej odległe poziomy 2 i 1  
lub im niższa temperatura, tym mniej jest  
obsadzony poziom o wyższej energii



## Przykład:

$$T = 298 \text{ K} \quad RT = 2,5 \text{ kJ/mol}$$

UV-VIS:  $\Delta E \sim 400 \text{ kJ/mol}$  (300 nm)

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-400/2,5} = 3 \times 10^{-70}$$

czyli 100% obsadzony poziom 1

IR:  $\Delta E \sim 24 \text{ kJ/mol}$  (2000  $\text{cm}^{-1}$ )

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-24/2,5} = 7 \times 10^{-5}$$

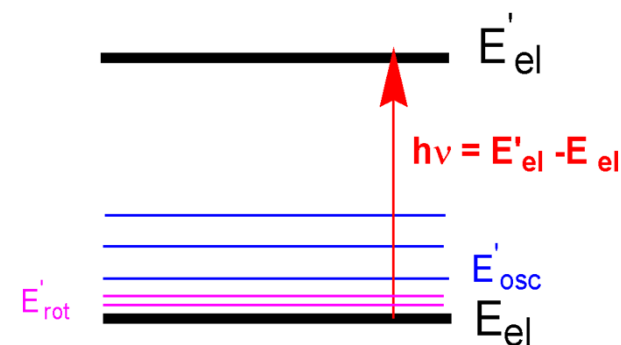
czyli  $\sim 100\%$  obsadzenia stanu 1



# Absorpcja światła i wzbudzenie elektronowe cząsteczek

▪ foton + cząsteczka  $\Rightarrow$  **oddziaływanie** pola elektrycznego promieniowania i cząsteczki

- **foton może być zaabsorbowany** (energia fotonu przekazana cząsteczce)
- tylko **kwanty o określonej energii ( $\Delta E$ )** mogą być **zaabsorbowane** (kwantowanie)
- $\Delta E = E'_{el} - E_{el}$  jest **charakterystyczna dla cząsteczki związku**; energia kwantu prom. UV-VIS wystarczająca do zmiany energii elektronicznej cząsteczek
- po absorpcji  $h\nu$  cząsteczka jest w **elektronowym stanie wzbudzonym**



$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$

*energia wewnętrzna cząsteczki w stanie stacjonarnym*

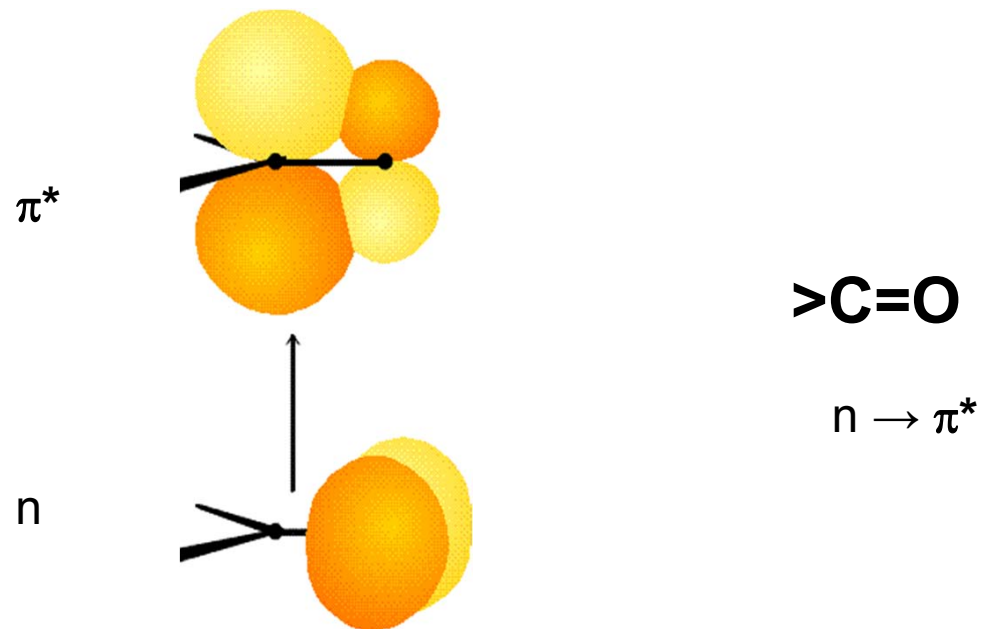
Wzbudzenie elektronowe – przejście elektronu z orbitalu molekularnego o energii niższej (wiązący, niewiązący) na orbital molekularny o energii wyższej (antywiązący)



**wzbudzenie elektronowe powoduje zmianę struktury elektronicznej cząsteczek**

# Absorpcja światła i wzbudzenie elektronowe cząsteczek

Wzbudzenie elektronowe – przejście elektronu z orbitalu molekularnego o energii niższej (wiązący, niewiązący) na orbital molekularny o energii wyższej (antywiązący)



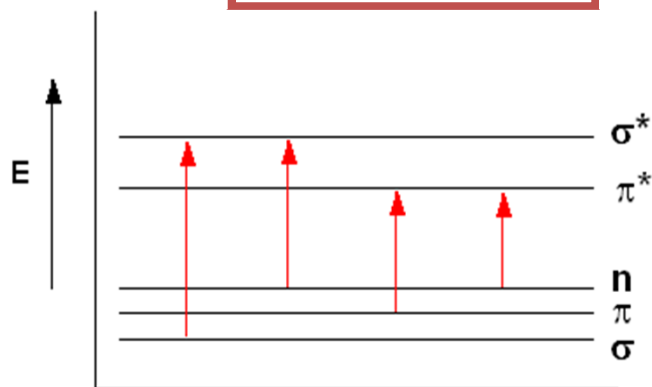
*P.W. Atkins – Chemia fizyczna, PWN W-wa, 2001 (tłum. J. Najbar, red)*

# Klasyfikacja przejść elektronowych w cząsteczkach

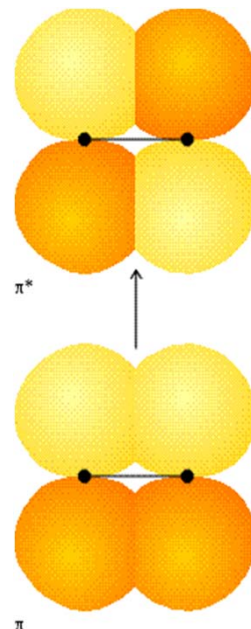
Orbitale molekularne:

$\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$

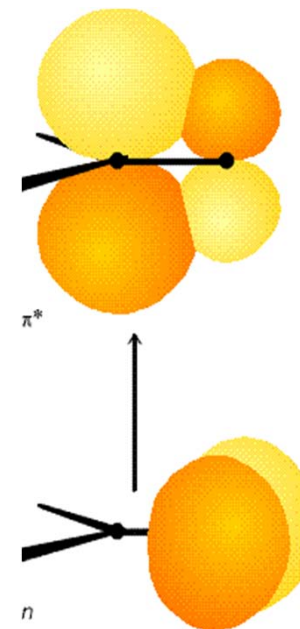
$\sigma^*$ ,  $\pi^*$



Przejścia wymagające najmniejszej energii (długofalowe pasma w widmach absorpcji UV-VIS)



wzbudzenie  $\pi \rightarrow \pi^*$   
układu  $>C=C<$

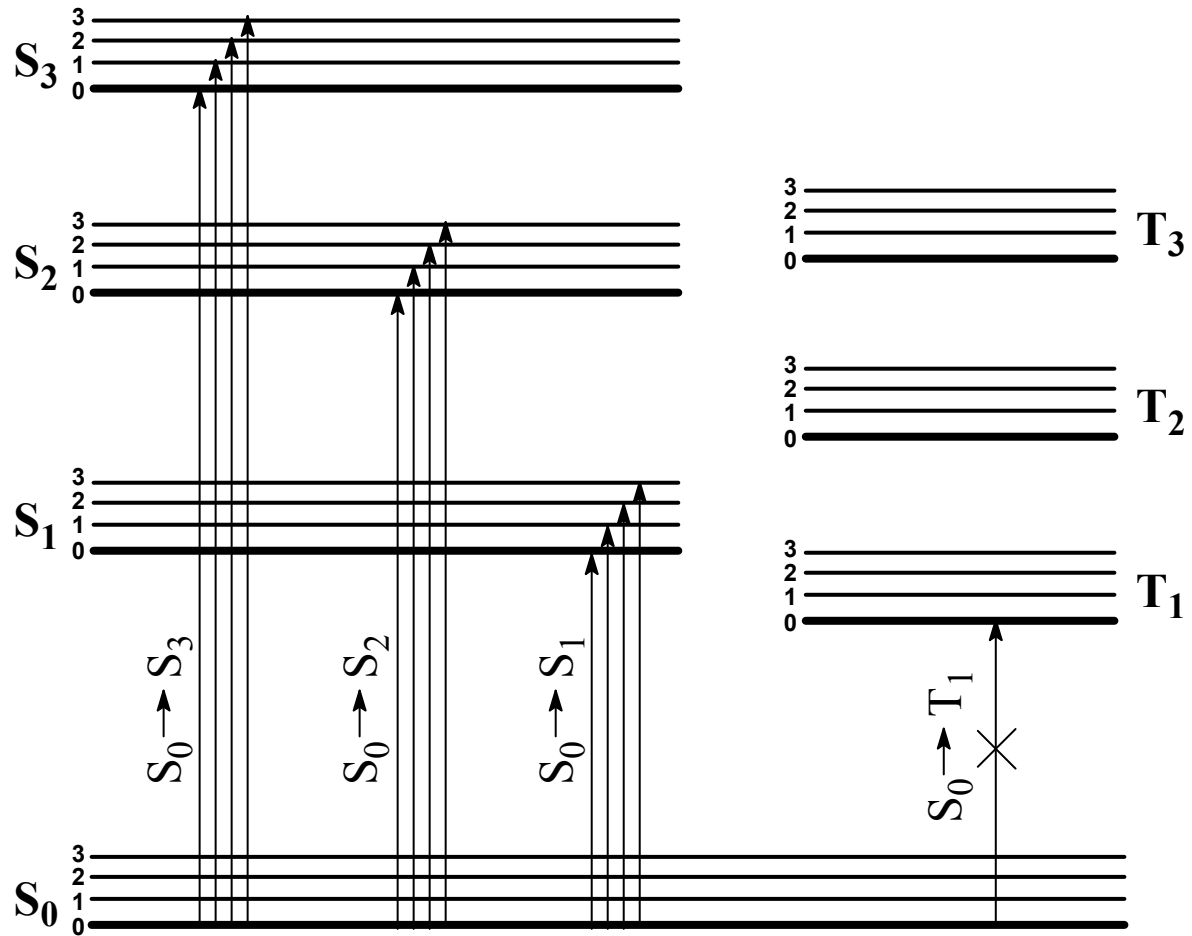


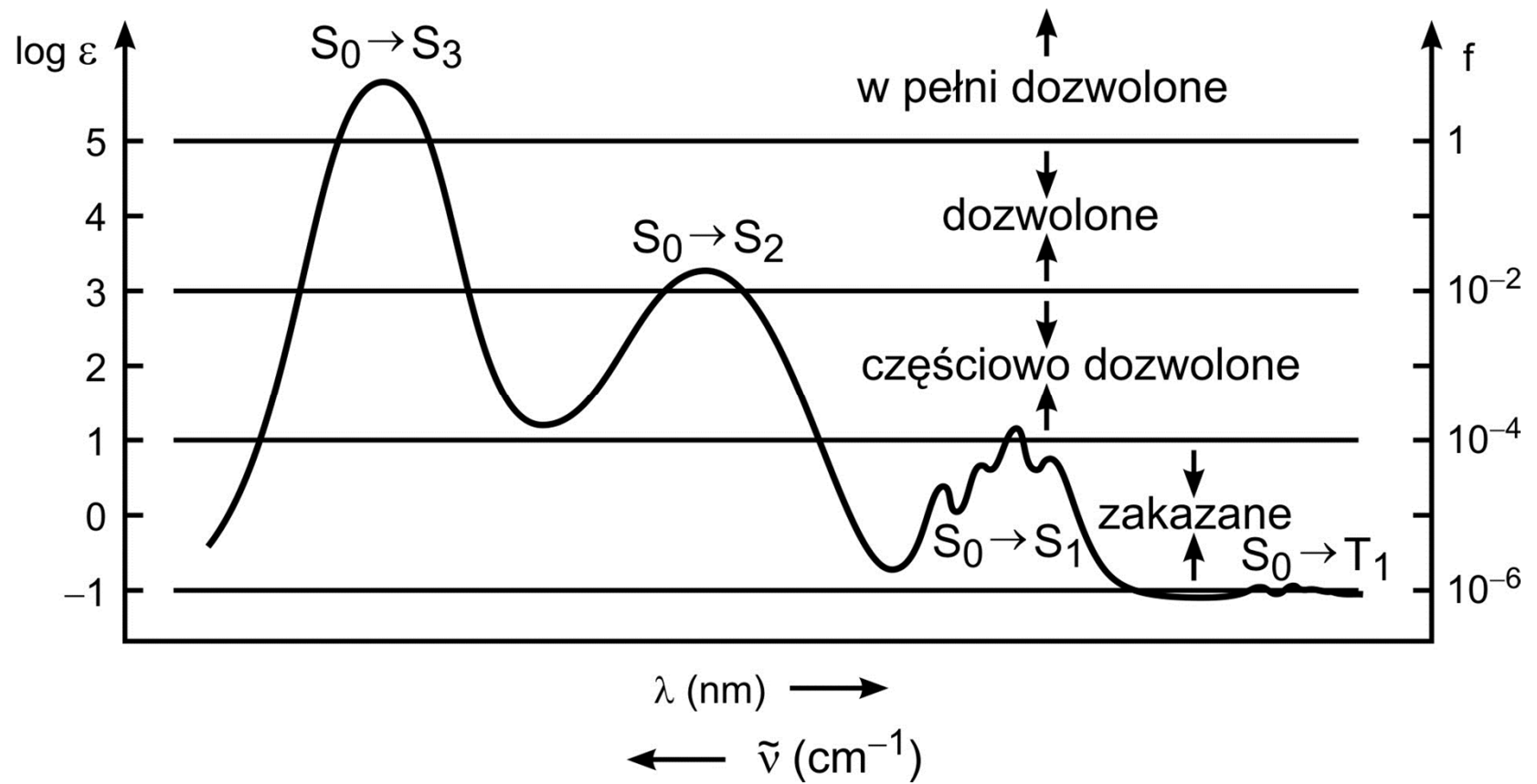
wzbudzenie  $n \rightarrow \pi^*$   
w grupie  $>C=O$

*P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN W-wa, 2001 (tłum. J. Najbar, red)*

- ♦ przejścia Rydberga (faza gazowa); ♦ przejścia c - t
- ♦ przejścia HOMO – LUMO najważniejsze w fotochemii i fotofizyce





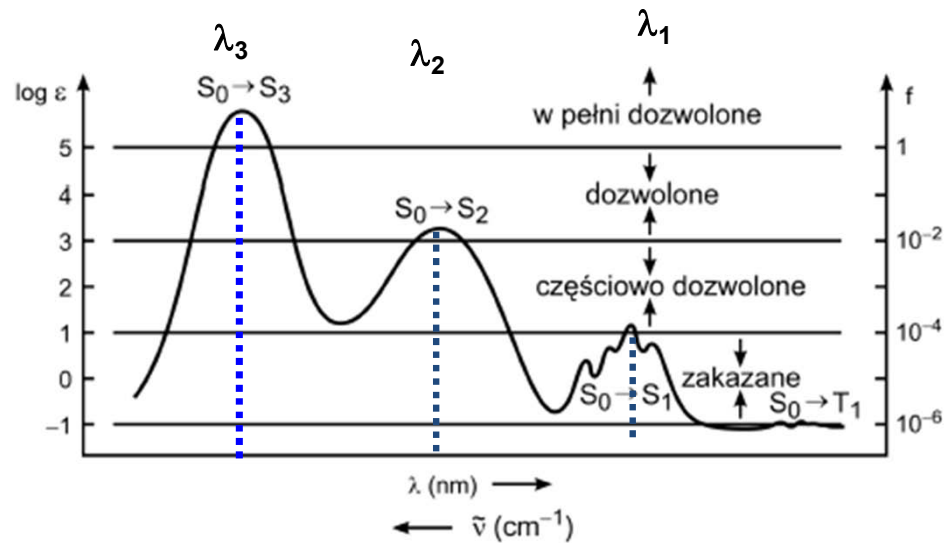


# Widmo absorpcji UV-VIS

$\epsilon$  – molowy współ. absorpcji,

$A$  – absorbancja

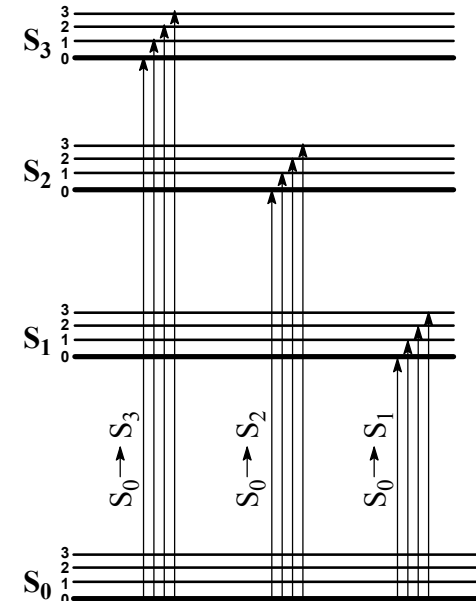
$T$  – transmitancja



$\lambda$  – [nm] długość prom.

$1/\lambda$  – [ $\text{cm}^{-1}$ ] liczba falowa

Diagram poziomów elektronowo-oscylacyjnych



**Energia przejścia (E)**

$$E(S_0 \rightarrow S_3) > E(S_0 \rightarrow S_2) > E(S_0 \rightarrow S_1)$$

$$\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$$



## Moment przejścia i prawdopodobieństwo przejścia elektronowego

$$h\nu = \Delta E$$

warunek konieczny absorpcji ale niewystarczający  
prawdopodobieństwo przejścia elektronowego

podczas „przeskoku” elektronu  $\Rightarrow$  zmiana chwilowego momentu dipolowego

moment przejścia (M) między stanem początkowym „i” oraz końcowym „f”

$$M = \int \Psi_i \mu \Psi_f dv$$

$\Psi_i, \Psi_f$  funkcja falowa opisująca stan początkowy („i”) i końcowy („f”)

$\mu$  -operator momentu dipolowego:  $\mu = e \sum r_j$

$e$  = ładunek elektronu,  $r_j$  = odległość j-tego elektronu od wybranego początku układu

$$\text{Prawdopodobieństwo przejścia elektronowego } P \approx M^2$$

•obliczenia teoretyczne

•eksperyment

siła oscylatora  $f$

$$f = \frac{8 \pi^2 \nu_{if} m_e M^2}{3 h e^2}$$

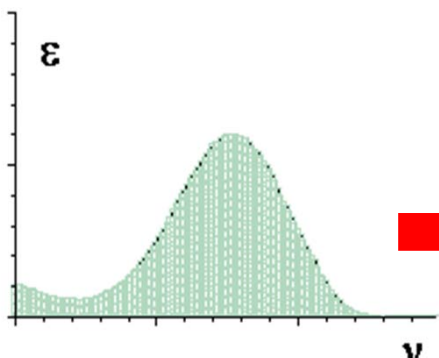
molowy wsp. absorpcji

$\epsilon$

$m_e; e$  – masa i ładunek elektronu

$\nu_{if}$  – częstość przejścia;

$h$  – stała Plancka



$$f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon dv$$

$$f \leq 1$$



## Siła oscylatora

$$f_{12} = \frac{8\pi^2 mc \tilde{\nu}_{12}}{3e^2 h} |M_{12}|^2$$

$$f_{12} = 4,3 \times 10^{-9} \int \varepsilon d\tilde{\nu}$$

Przykład:

$$\varepsilon_{\max} = 40\,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{\max} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 5\,000 \text{ cm}^{-1}$$

$$f \approx 4,3 \times 10^{-9} \times 40\,000 \times 5\,000 = \underline{0,86}$$

(dozwolone)



## Prawdopodobieństwo przejścia elektronowego – reguły wyboru

- Im większe prawdopodobieństwo przejścia elektronowego, tym większe  $f$  (także  $\varepsilon$ )
- prawdopodobieństwo przejścia elektronowego – reguły wyboru – przejścia elektronowe dozwolone i wzbronione (w granicach przybliżeń stosowanych przy wyprowadzeniu reguł)
- reguły wyboru – z rozważań symetrii i multipletowości orbitali molekularnych stanu podstawowego i wzbudzonego.

wzbronione – przejścia pomiędzy stanami o **różnej multipletowości** (singlet-tryplet)

wzbronione – przejścia  $n \rightarrow \pi^*$  (np. grupy C=O, ketony  $\varepsilon < 10 - 100$  [ $\text{dm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ] **ze względu na symetrię**; obserwowane eksperymentalnie ponieważ w wyniku oscylacji zmienia się symetria

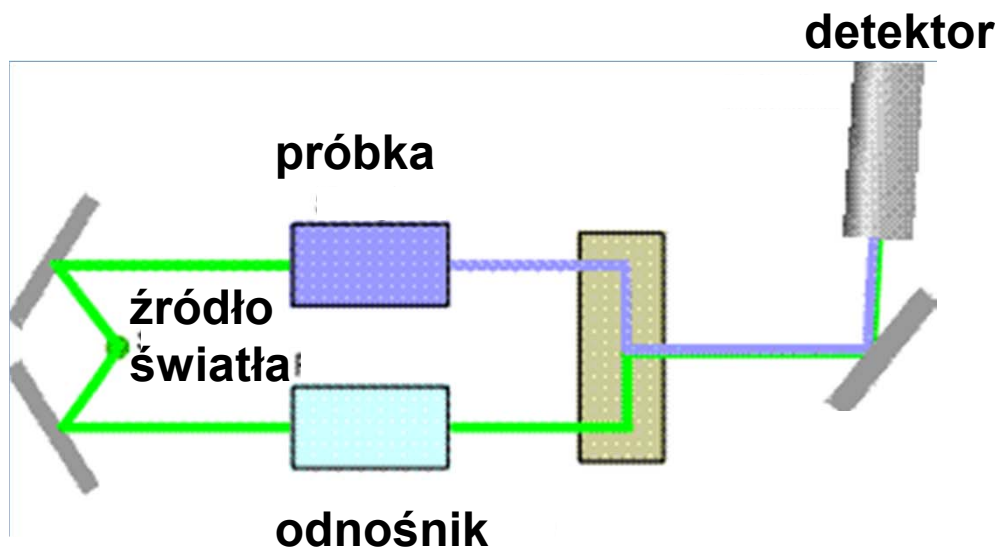
dozwolone – przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$  (np. grupy C=C-C=C np. w dienach  $\varepsilon > 10^4$  [ $\text{dm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ])

\*\*\*

*moment przejścia  $M$  – a moment dipolowy ( $\mu$ ) cząsteczki w stanie początkowym ( $i$ ) i końcowym ( $f$ )*

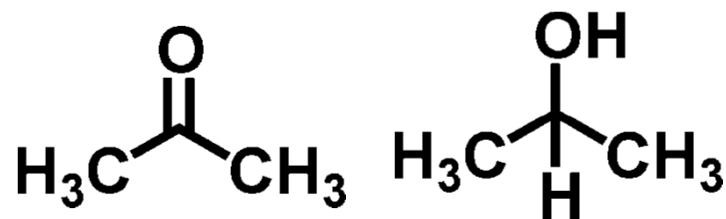
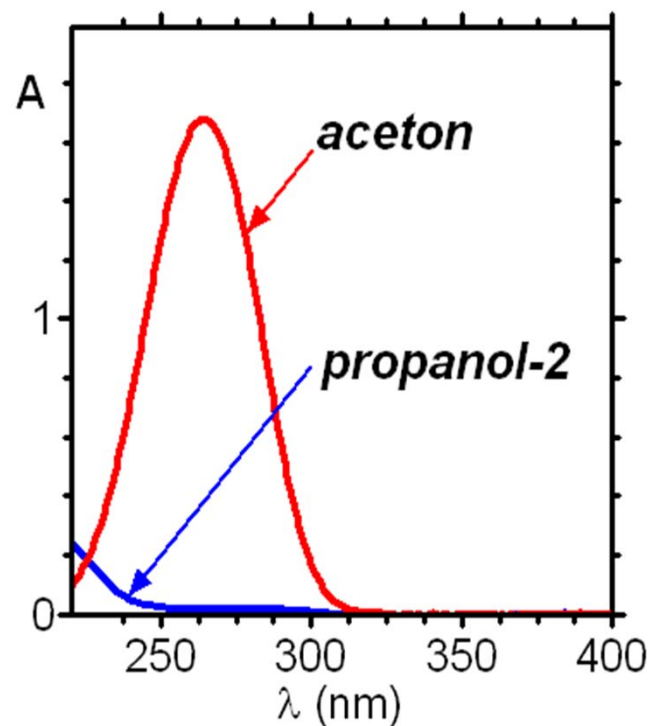
$$M \neq \mu$$

# Spektrofotometr – pomiar widma absorpcji



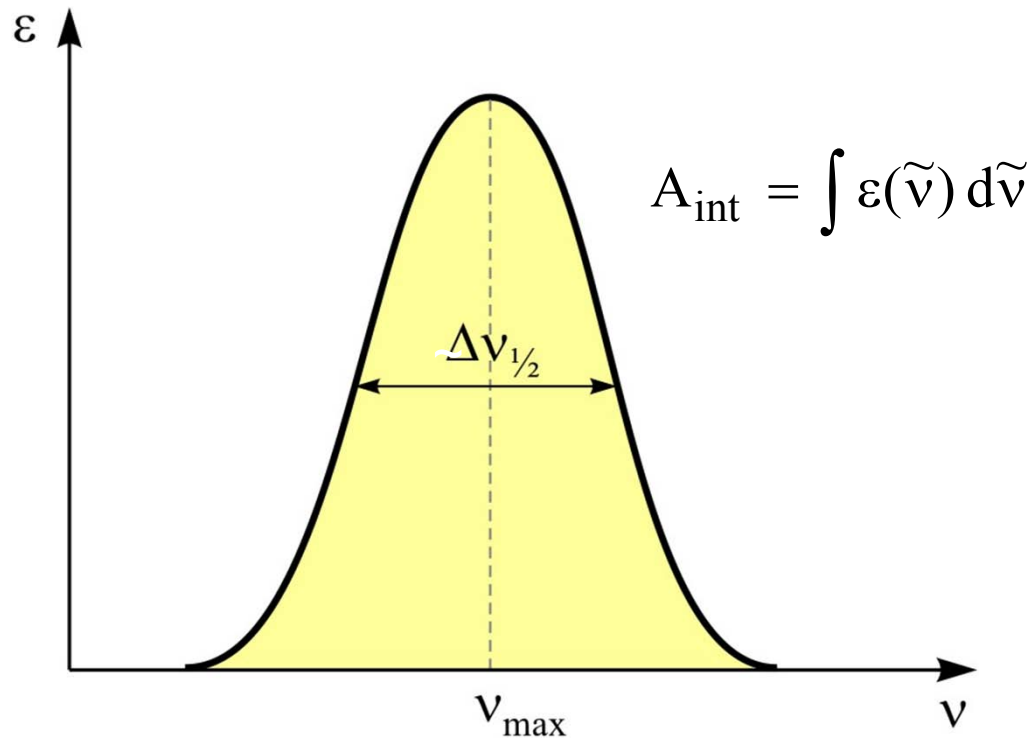
## spektrofotometr UV-VIS

*Atkins, Chemia fizyczna*



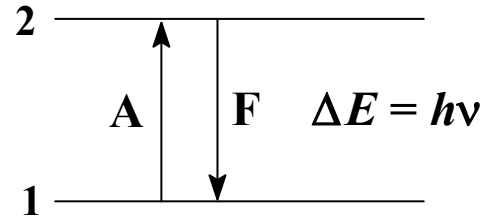
## Parametry pasma spektralnego i ich relacja z wielkościami teoretycznymi

- 1) częstotliwość  $\tilde{\nu}_{\max}$  (energia przejścia)
- 2) intensywność (w maksimum  $I_0$  oraz integralna  $I_\infty$ )  
integralny współczynnik absorpcji ( $A_{\text{int}}$ )
- 3) szerokość połówkowa  $\Delta\nu_{1/2}$





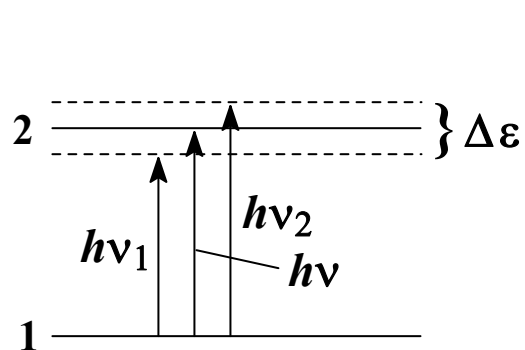
# Czynniki determinujące kształt i szerokość konturu pasma



Rozmycie pasma:

## 1. Zasada nieoznaczoności Heisenberga

(rozmycie skwantowanych poziomów energetycznych)



$$\Delta \varepsilon \tau \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta \varepsilon \geq \frac{5,3 \text{ cm}^{-1}}{\tau \text{ (ps)}}$$

naturalny czas życia, naturalne rozmycie

$$\frac{1}{\tau} = A_{21} \sim \nu^3$$



# Czynniki determinujące kształt i szerokość konturu pasma

## 2. Efekt Dopplera

$$\nu' = \frac{\nu}{1 \pm v/c}$$

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{2\nu}{c} \left( \frac{2kT}{m} \ln 2 \right)^{1/2}$$

## 3. Wpływ otoczenia

(zderzenia, rozpuszczalnik, różne chwilowe otoczenie)

## 4. Zniekształcenia aparaturowe

(monochromatyczność, szczeliny, niedoskonałość układu optycznego)



## Prawa absorpcji

### Prawo Lamberta – Beera

Absorbancja – proporcjonalna do długości drogi optycznej  $l$  oraz stężenia  $c$  substancji absorbującej;  
promieniowanie monochromatyczne, jednorodny ośrodek

$$A = \log I_0 / I = \varepsilon \times c \times l$$

**A – absorbancja;**

$I_0$  – natężenie prom. padającego;

$I$  – natężenie prom. przepuszczonego,

$l$  – droga optyczna [cm],

$c$  – stężenie [mol/ dm<sup>3</sup>],

$\varepsilon$  – dziesiętny molowy współczynnik

absorpcji [dm<sup>3</sup>×mol<sup>-1</sup>×cm<sup>-1</sup>], SI [m<sup>2</sup> x mol<sup>-1</sup>]

$$T = I / I_0$$

$$A = \log 1/T$$

**T – transmitancja**

$\varepsilon$  wielkość charakterystyczna dla danego związku, niezależna od stężenia roztworu, zależy od  $\lambda$  promieniowania.

$$10^2 [\text{dm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}] < \varepsilon < 10^5 [\text{dm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}],$$

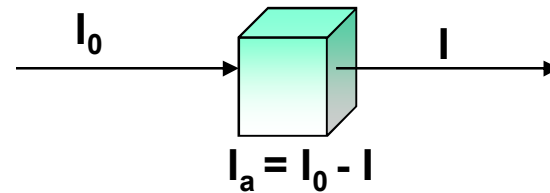
małe wartości  $\varepsilon$  – przejścia wzbronione np.: singlet-tryplet (wzbronione przez zakaz spinowy),

duże wartości  $\varepsilon$  – przejścia dozwolone przez reguły wyboru (absorpcyjne przejścia elektronowe typu  $n \rightarrow \pi^*$ )



**absorbancja a absorpcja**

# Absorbancja a intensywność (natężenie) promieniowania



*nie występuje rozpraszanie*

$I_A(\lambda)$  - natężenie prom. absorbowanego o długości fali  $\lambda$ ; jeśli znane  $I_0$  można wyliczyć  $I_A$

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l}) = I_0 (1 - 10^{-A})$$

*absorbancja ma dużą wartość*

$$A > 2 \Leftrightarrow I_A \approx I_0$$

*absorbancja ma małą wartość*

$$A < 0.05 \Leftrightarrow I_A \sim I_0 \times \epsilon \times c \times l$$

$I_A(\lambda)$  – wartość niezbędna do wyznaczenia wydajności kwantowej procesu  
 pomiar natężenia światła – **metody:**

fizyczne **termoogniwo, radiometr, kalorymetr cieplny**

chemiczne **aktynometry chemiczne** (roztwory w których zachodzą dobrze poznane i opisane reakcje fotochemiczne)

**jednostki**

$I_0, I_a$  – [ $\text{einstein} \times \text{dm}^{-3} \times \text{s}^{-1}$ ]; energia  $\times \text{s}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$  ([ $\text{erg} \times \text{s}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$  lub  $\text{wat} \times \text{cm}^{-2}$ ])

$A$  – bezwymiarowa

# Prawo addytywności absorpcji

Absorbancja mieszaniny równa się sumie absorbancji poszczególnych jej składników

$$A = \sum A_i = (\varepsilon_1 \times c_1 + \varepsilon_2 \times c_2 + \dots) \times l$$

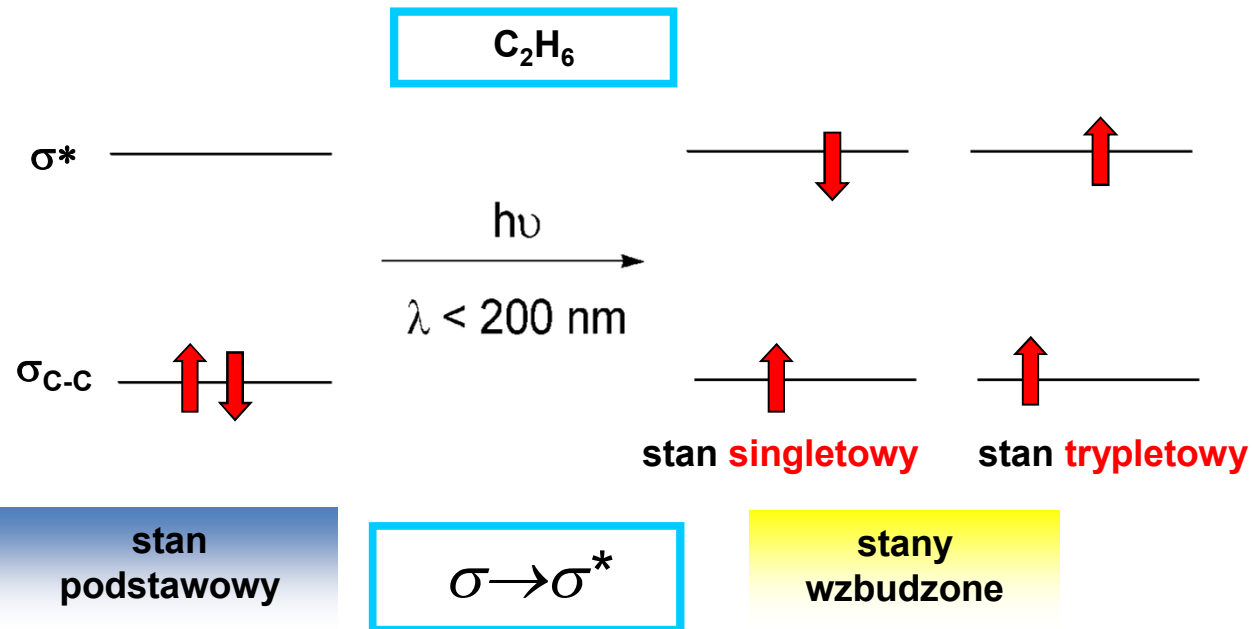
prawo Lamberta - Beera obowiązuje, gdy:



- prom. monochromatyczne
- wiązka równoległa
- małe natężenie prom.
- nie występuje rozpraszanie prom.

- właściwości absorpcyjne składników nie ulegają zmianie w mieszaninie
- brak oddziaływań (asocjacja, tworzenie kompleksów) pomiędzy cząsteczkami.
- układ absorbujący homogeniczny

## Stany wzbudzone elektronowo multipletowość: stany singletowe (S) i trypletowe (T)



*cząsteczki (parzysta liczba elektronów)*

- *w stanie podstawowym spiny sparowane (multipletowość = 1, stan singletowy)*
- *w stanie wzbudzonym spiny elektronów sparowane lub nie są sparowane*
- *stan wzbudzony osiągnięty otrzymany w wyniku absorpcji fotonu – stan singletowy (reguły wyboru)*



## Stany wzbudzone elektronowo multipletowość: stany singletowe (S) i trypletowe (T)

$$\text{multipletowość stanu} = 2s + 1$$

s – liczba kwantowa

*s = 0 (elektrony sparowane)    multipl = 1    singlet*

*s = 1 (2 elektrony niesparowane)    multipl = 3    tryplet*

- Dla danej konfiguracji elektronowej ( $n, \pi^*$ ;  $\pi, \pi^*$ ) najniższą energię ma stan o większej multipletowości – reguła Hunda
- stan trypletowy ulega rozszczepieniu w zewnętrznym polu magnetycznym
- stan podstawowy (niewzbudzony) cząsteczek większości związków jest stanem singletowym



# Elektronowe stany wzbudzone

$n \rightarrow \pi^*$

typ przejścia elektronowego

wzbudzony stan elektronowy

multipletowość: singlet

konfiguracja elektronowa:  $n, \pi^*$

oznaczanie:  $S_1(n, \pi^*), \dots, S_n(n, \pi^*)$

$^1(n, \pi^*)$

wzbudzony stan elektronowy

multipletowość: tryplet

konfiguracja elektronowa:  $n, \pi^*$

oznaczanie:  $T_1(n, \pi^*), \dots, T_n(n, \pi^*)$

$^3(n, \pi^*)$

$\pi \rightarrow \pi^*$

typ przejścia elektronowego

wzbudzony stan elektronowy

multipletowość: singlet

konfiguracja elektronowa:  $\pi, \pi^*$

oznaczanie:  $S_1(\pi, \pi^*), \dots, S_n(\pi, \pi^*)$

$^1(\pi, \pi^*)$

wzbudzony stan elektronowy

multipletowość: tryplet

konfiguracja elektronowa:  $\pi, \pi^*$

oznaczanie:  $T_1(\pi, \pi^*), \dots, T_n(\pi, \pi^*)$

$^3(\pi, \pi^*)$

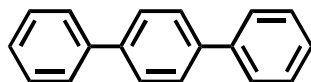


## Przykład

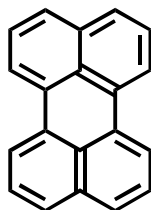
Wartości  $\lambda_{\max}$  (maksimum pasma),  $\epsilon_{\max}$  (molowy współczynnik absorpcji w maksimum) i  $f$  (siły oscylatora) dla przejść elektronowych w wybranych związkach

związek	typ przejścia	$\epsilon_{\max}$ [dm <sup>3</sup> ×mol <sup>-1</sup> × cm <sup>-1</sup> ]	$f$	$\lambda$ [nm] ( $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ])
do stanu S <sub>1</sub> (dozwolone ze względu na spin)				
p-terfenyl	$\pi \rightarrow \pi^*$	$3 \times 10^4$	1	333 (30000)
perylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	$4 \times 10^4$	10 <sup>-1</sup>	437 (22850)
pyren	$\pi \rightarrow \pi^*$	$5 \times 10^2$	10 <sup>-3</sup>	372 (26850)
aceton	$n \rightarrow \pi^*$	10	10 <sup>-4</sup>	~333 (~ 30000)
do stanu T <sub>1</sub> (wzbronione ze względu na spin)				
aceton	$n \rightarrow \pi^*$	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup>	~370 (~ 27000)
naftalen	$\pi \rightarrow \pi^*$	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-9</sup>	470 (21300)

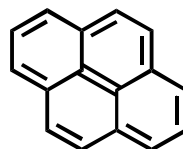
Dane z : N.J. Turro et al., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, Univ. Science Books, 2010, str. 219



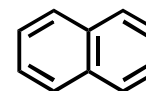
p-terfenyl



perylene



pyren

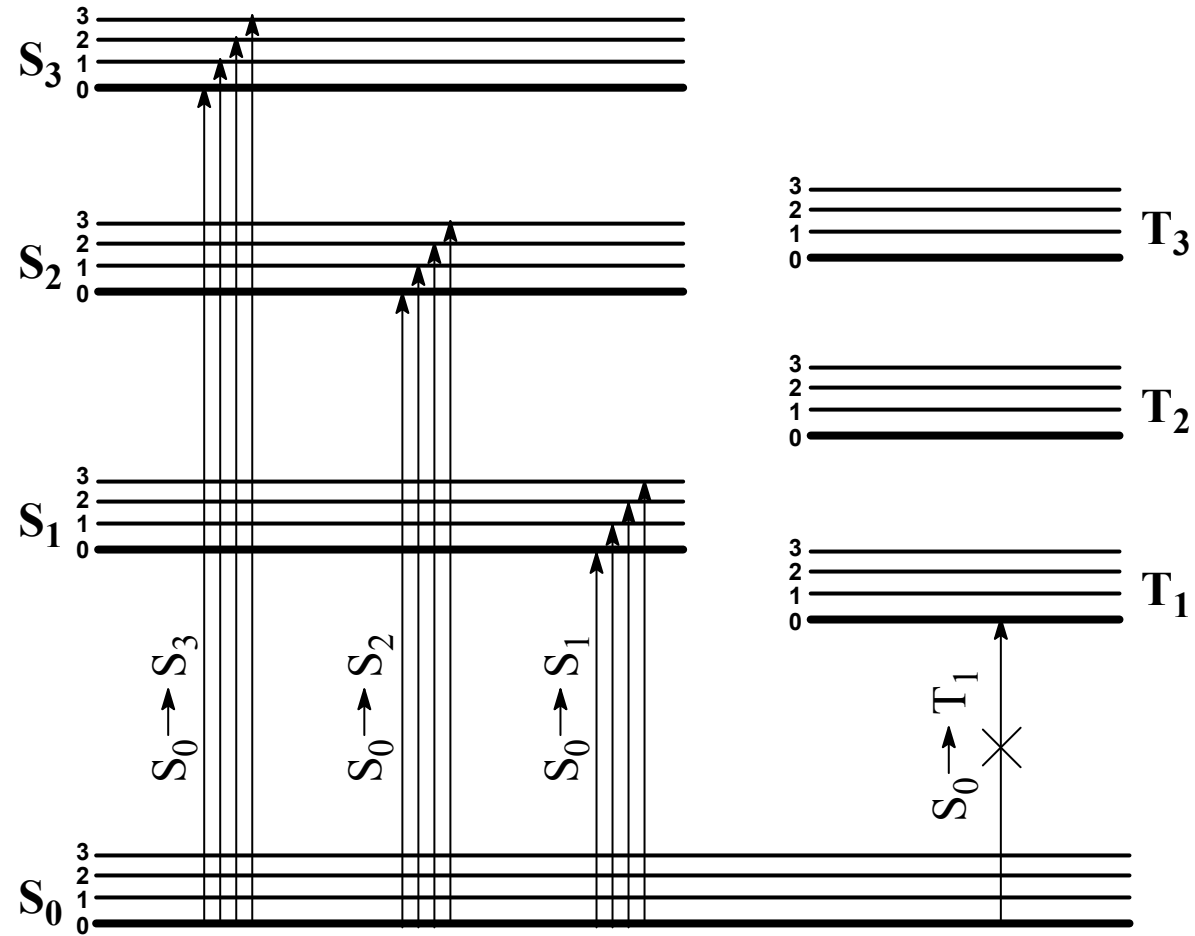


naftalen



aceton

# Diagram poziomów elektronowo-oscyłacyjnych





# Właściwości cząsteczek w stanach elektronowo wzbudzonych

(porównanie ze stanem podstawowym)

1. **Energia** (rzędu 80 – 400 kJ/mol)
2. **Czasy życia** ( $10^{-12}$  –  $10^0$  s)
3. **Geometria** (długości wiązań i kąty między wiązaniami)
4. **Rozkład gęstości elektronowej** (momenty dipolowe)
5. **Właściwości chemiczne** (reakcje fotochemiczne)

**Conclusion:** Molecules in the excited states are characterized by different physical and chemical properties in comparison with those in the ground states.

They act like distinct chemical species.



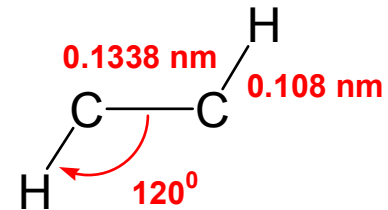
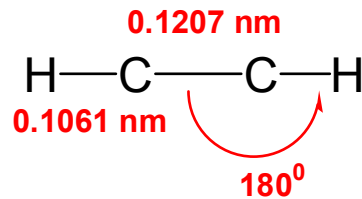
**Energie (E) i czas życia ( $\tau$ ) wybranych cząsteczek organicznych w najniższych stanach wzbudzonych singletowym ( $S_1$ ) i trypletowym ( $T_1$ ) w roztworze**

Compound	$E_S$ (kJ/mol)	$\tau_S$ (ns)	$E_T$ (kJ/mol)	$\tau_T$ ( $\mu$ s)
Benzene <sup>a)</sup>	459	34	353	—
Naphtalene <sup>a)</sup>	385	96	253	175
Antracene <sup>a)</sup>	318	5.3	178	670
Tetracene <sup>a)</sup>	254	6.4	123	400
Benzophenone <sup>b)</sup>	316	0.03	287	6.9
$C_{60}$ <sup>a)</sup>	193	1.2	151	250

a) in nonpolar solvents, b) in benzene

# Właściwości cząsteczek w elektronowym stanie wzbudzonym

## Budowa cząsteczek



*S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, 1992*

## Właściwości cząsteczek w elektronowym stanie wzbudzonym

Momenty dipolowe (w debajach) cząsteczek w stanie podstawowym ( $S_0$ ) i wzbudzonym stanie singletowym ( $S_1$ )

związek	stan $S_1$	stan $S_0$
formaldehyd	2.3	1.6
benzofenon	3.0	1.2
p-nitroanilina	6	14
4-amino-4'-nitrobifenyl	6	16

*S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, 1992*



wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku

debaj (D) – jednostka momentu dipolowego nie należąca do układu SI;  $D \approx 3,335 \times 10^{-30} \text{ C} \times \text{m}$

*Z. Stasicka, O. Achmatowicz, Kompendium terminologii chemicznej*

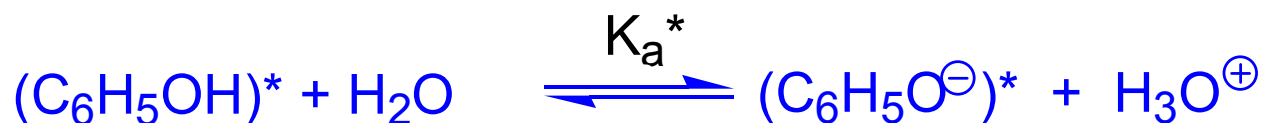


## Właściwości cząsteczek w elektronowym stanie wzbudzonym

### Właściwości kwasowo-zasadowe w stanie podstawowym i wzbudzonym



stan podstawowy  $S_0$   $\text{p}K_a = 10,0$



stan wzbudzony  $S_1$   $\text{p}K_a^* = 5,7$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

związek	$\text{p}K_a (S_0)$	$\text{p}K_a^* (S_1)$	$\text{p}K_a^* (T_1)$
2-naftol	9,5	2,8 - 3,1 <sup>a</sup>	7,7- 8,1 <sup>a</sup>
kwas 1-naftoesowy	3,7	10 - 12 <sup>a</sup>	3,8 - 4,6 <sup>a</sup>

S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN 1992



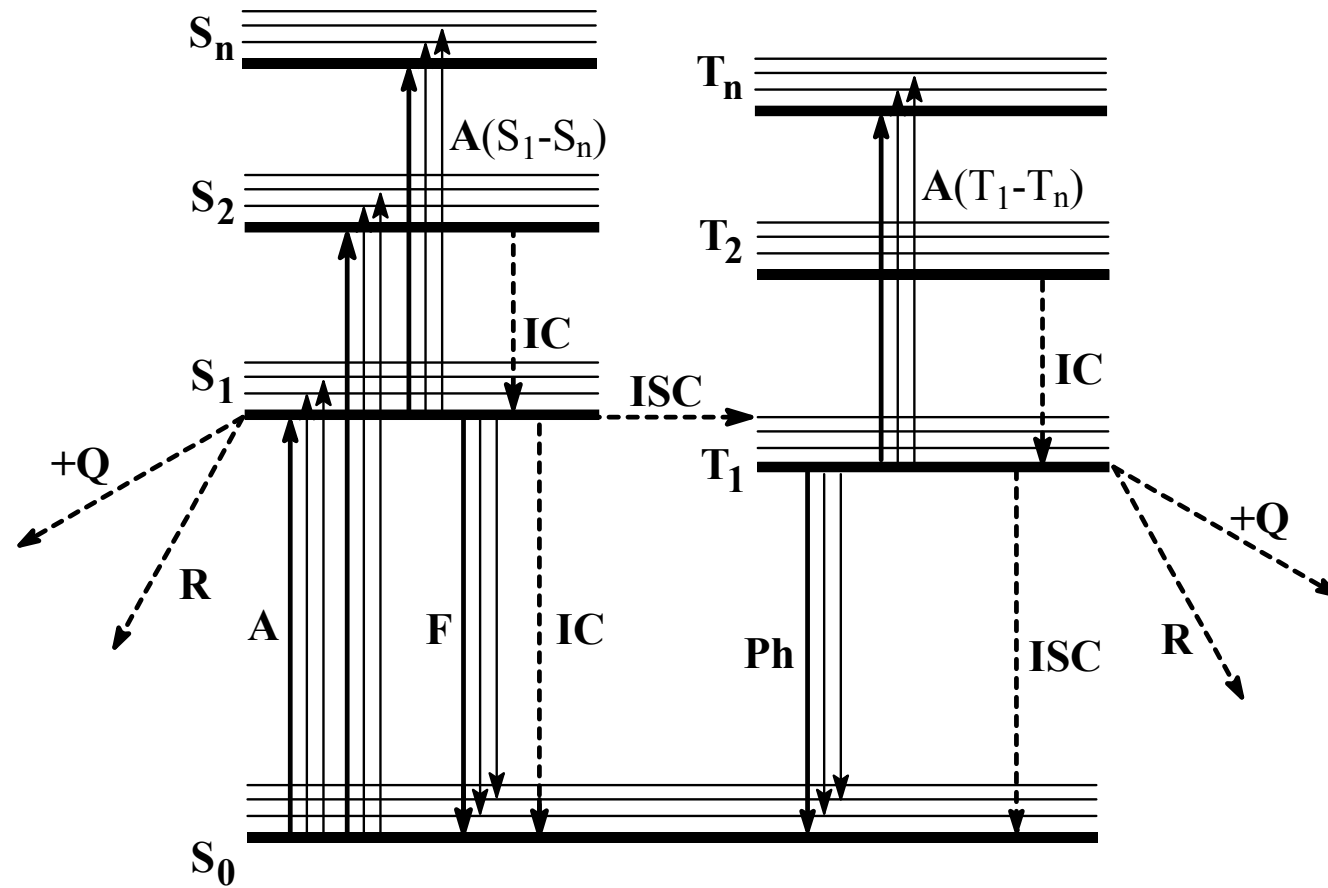
## Reakcje fotochemiczne:



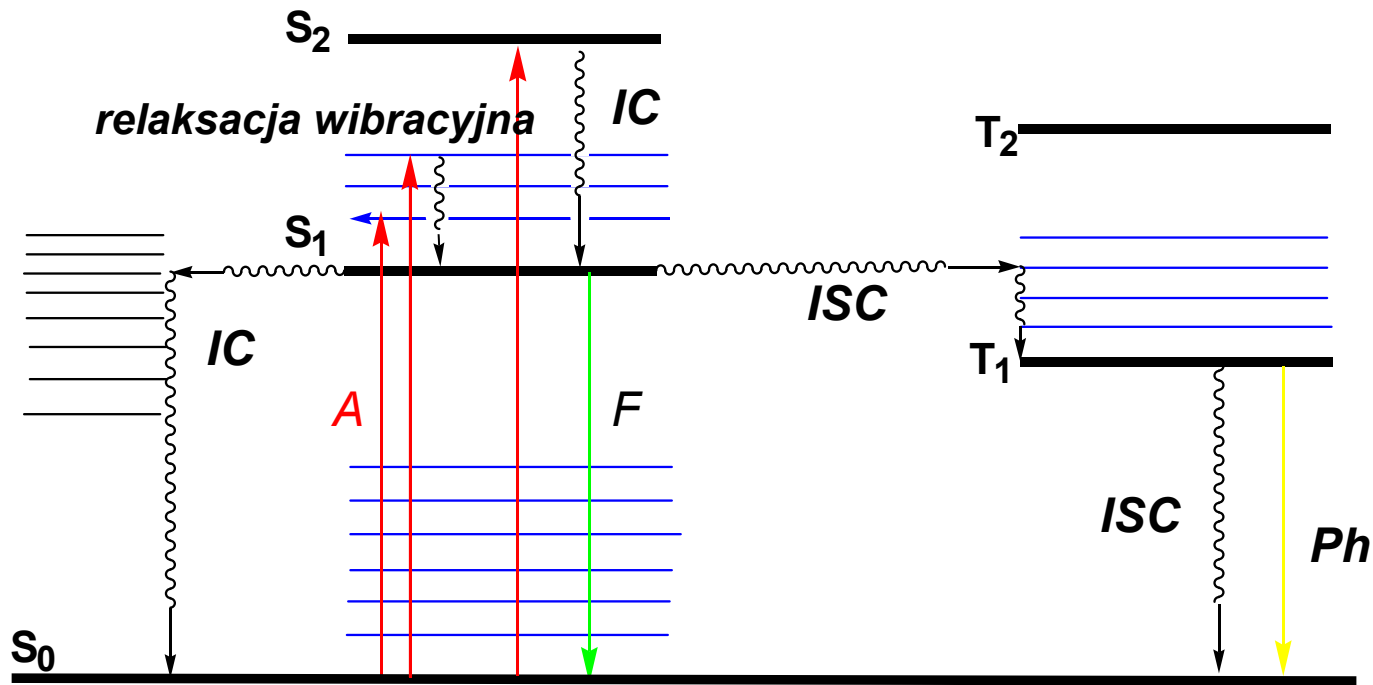
- Photodissociation  
(photofragmentation)
- Photocycloaddition
- Photoisomerization
- Photorearrangements
- Photo addition
- Photosubstitution
- Photooxidation
- Photoreduction
- other Photo....



# Diagram Jabłońskiego



# Procesy fizycznej dezaktywacji stanów wzbudzonych – diagram Jabłońskiego



**A - absorpcja**

IC – konwersja wewnętrzna

ISC – przejście międzysystemowe

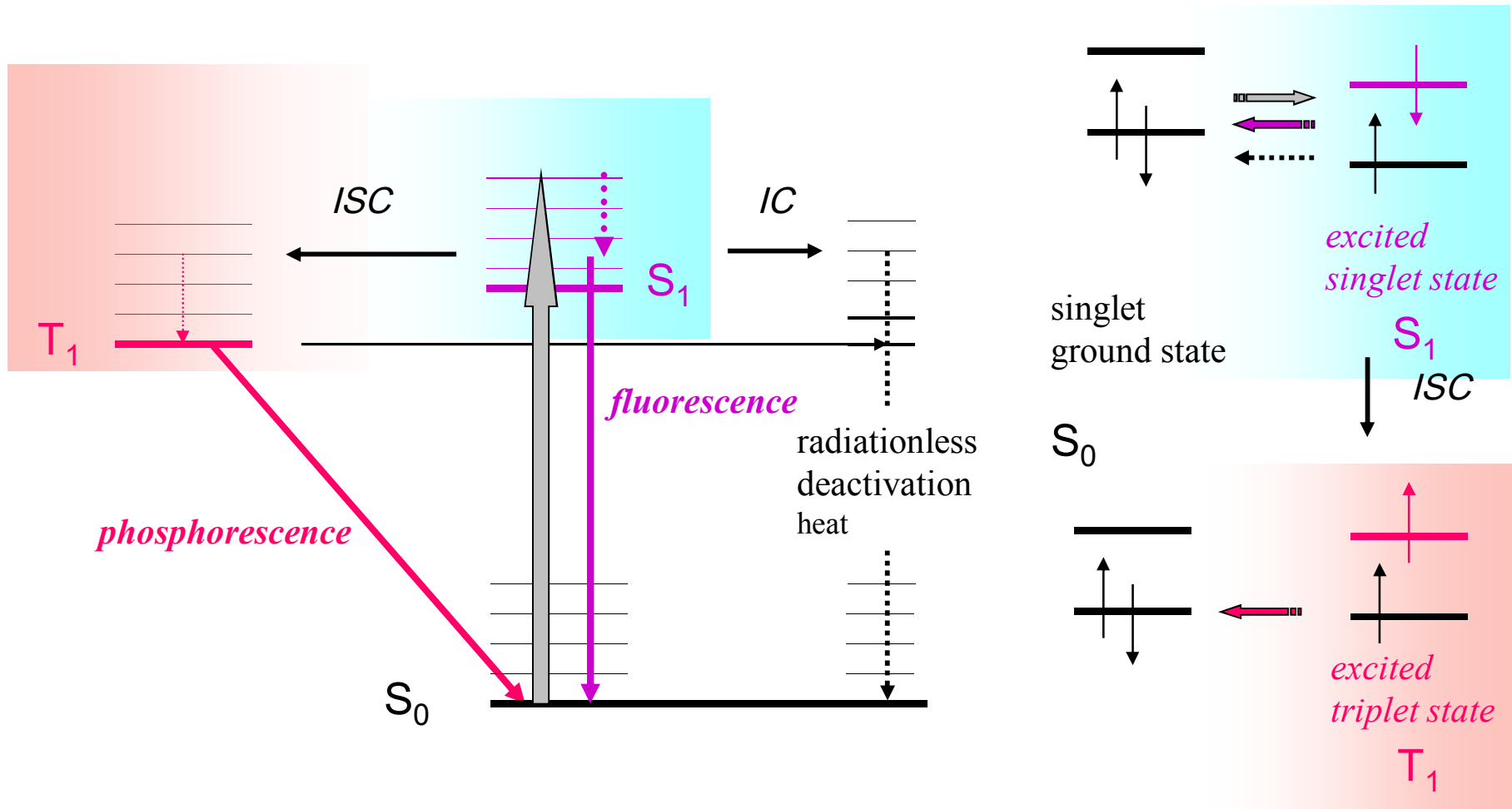
**bezpromieniste**

F – fluorescencja

Ph – fosforescencja

**promieniste**

# Jablonski - diagram





A. Jabłoński, *Nature* 1933, 839

#### Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes

ACCORDING to Kautsky and his collaborators<sup>1</sup>, the majority of the molecules of dyes investigated by them, among which were also the molecules of fluoresceine, show an ability to phosphoresce when 'energetically isolated', for example, when adsorbed by convenient adsorbents. We can assume therefore

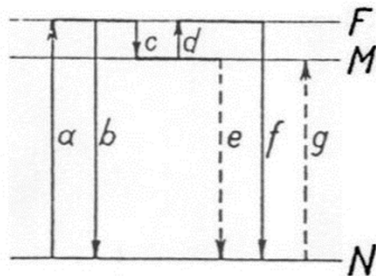


FIG. 1.—Energy levels in a phosphorescent molecule. *a*—absorption, *b*—fluorescence, *c*—transition to metastable level, *d*—thermal excitation, *e* and *f*—phosphorescence, *g*—absorption of very small transition probability.

that in such molecules there must be at least one metastable energy level *M* (Fig. 1), situated lower than the level *F* reached immediately after absorption. From the state *F* the molecules can pass either to a normal state *N*, emitting the band *F*–*N* (fluorescence), or to the metastable state *M*. The probability of the transition *M*–*N* is very small. Therefore when the temperature is sufficiently high, a great majority of molecules will be raised thermally from the level *M* to *F* and will be able to emit the band *F*–*N* (phosphorescence at room temperature). At low temperatures, direct transitions *M*–*N* take place. These transitions are accompanied by the emission of a phosphorescence band which is displaced towards the red relatively to band *F*–*N*; the duration of phosphorescence increases greatly (phosphorescence at low temperatures).

Alexander Jabłoński  
(1898-1980)

do 1939 Uniwersytet Warszawski, Instytut  
Fizyki Doświadczalnej

1943-1945 Edinburgh Medical School

1946-1980 Uniwersytet M. Kopernika  
w Toruniu

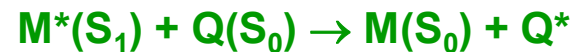
około 70 prac naukowych z dziedziny  
spektroskopii atomowej i molekularnej



# Procesy dezaktywacji stanów wzbudzonych

## Stan singletowy $S_1$

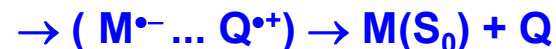
1. fluorescencja (F)
2. konwersja wewnętrzna (IC)
3. przejście interkombinacyjne (ISC)
4. wygaszanie (+Q):



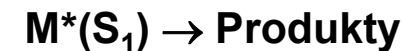
*przeniesienie energii wzbudzenia*



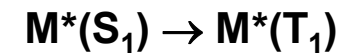
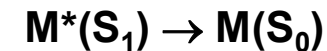
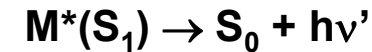
*przeniesienie elektronu*



5. reakcja chemiczna



## Procesy fizyczne:



między-  
cząstecz.



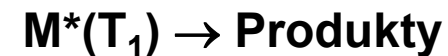
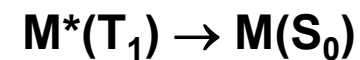
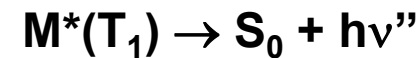
## Procesy dezaktywacji stanów wzbudzonych

### Stan trypletowy $T_1$

1. fosforescencja (Ph)
2. przejście interkombinacyjne (ISC)
3. wygaszanie (+Q)
4. reakcja chemiczna

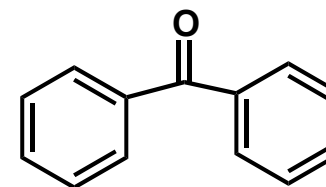
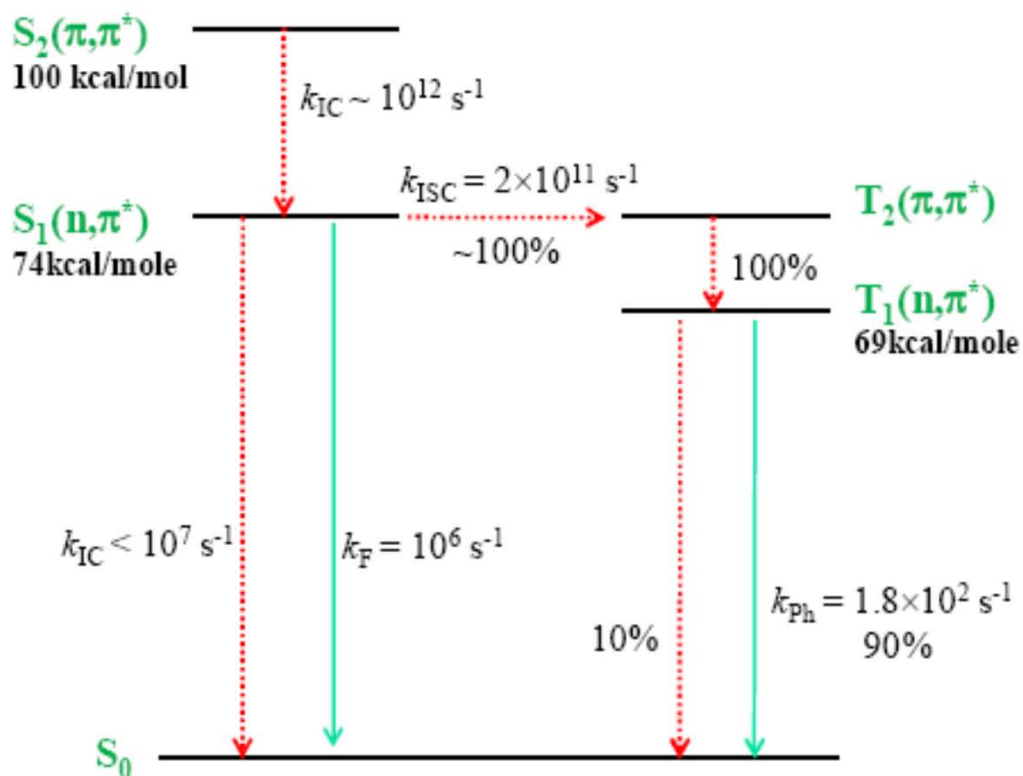
między-  
cząstecz.

### Procesy fizyczne:



# Diagram Jabłońskiego dla cząsteczki benzofenonu (77K)

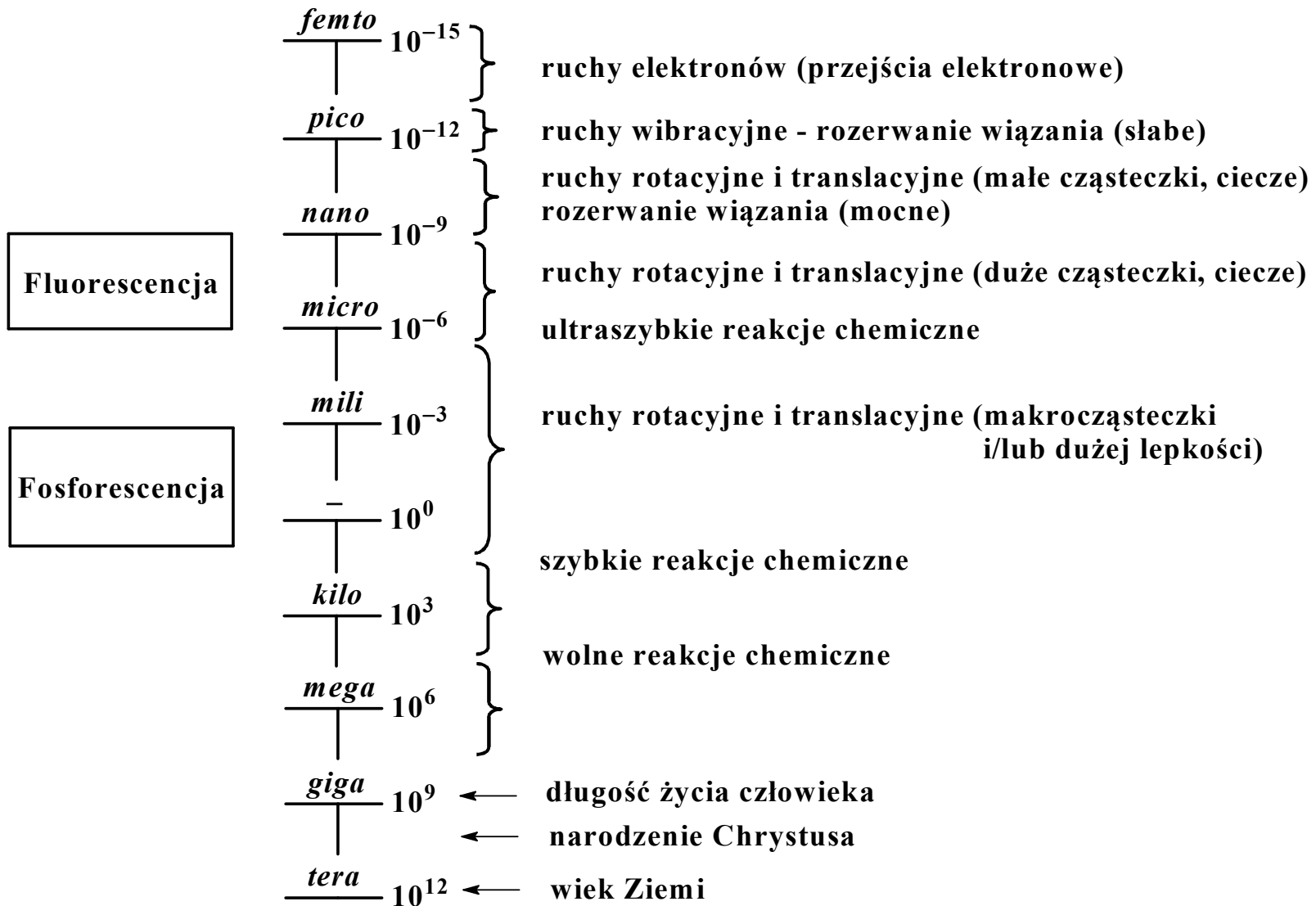
wartości stałych szybkości  $k$



Na podstawie N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978.



## Porównanie skali czasowej procesów fizycznych i chemicznych w zakresie ( $10^{-15}\text{s} - 10^{12}\text{s}$ )





# Fluorescencja

## widmo emisji fluorescencji:

zależność  $I_F$  od  $\lambda_F$

pomiar widma po wzbudzeniu próbki

promieniowaniem monochromatycznym ( $\lambda_{wzb}$ );

## widmo wzbudzenia fluorescencji:

zależność  $I_F$  przy wybranej  $\lambda_F$  od  $\lambda_{wzb}$ ,

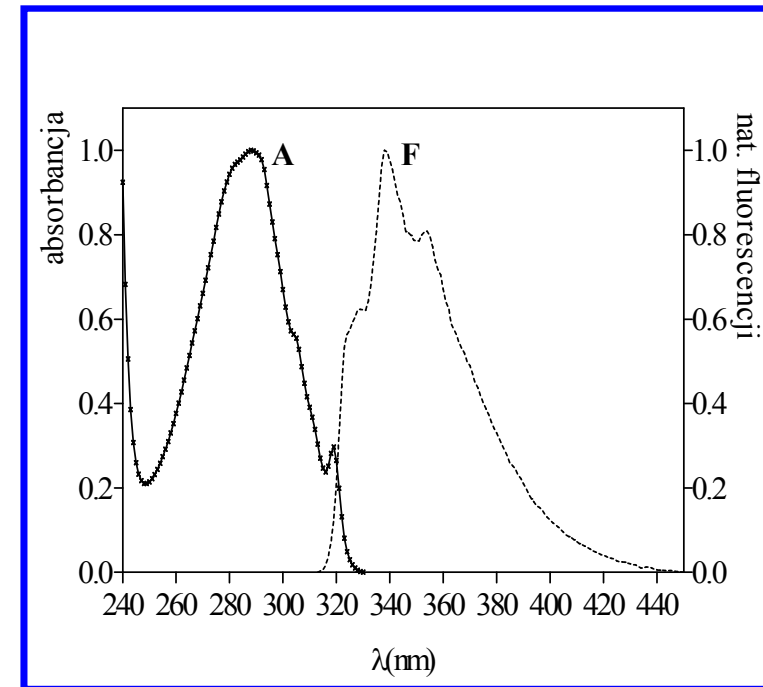
widmo wzbudzenia fluorescencji związku

pokrywa się z widmem absorpcji

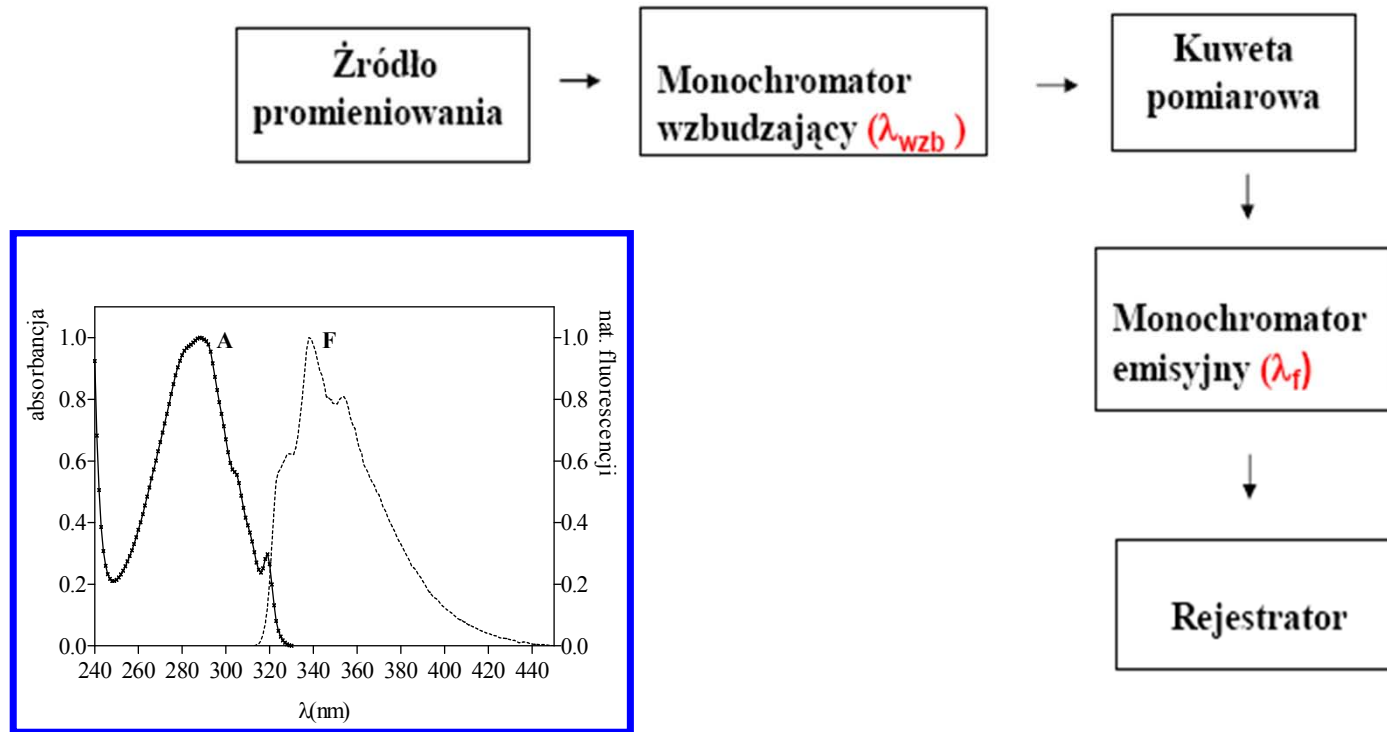
$$I_F = \varphi_F \times I_a$$

$$I_F \approx \varphi_F \times I_0 \times \varepsilon \times c \times l$$

gdzie  $A$  przy  $\lambda_{wzb} \leq 0.05$



*Unormowane widma: absorpcji (A), fluorescencji (F,  $\lambda_{wzb} = 300 \text{ nm}$ , ) i wzbudzenia fluorescencji ( $\lambda_F = 360 \text{ nm}$ ) naproamidu (pochodna naftalenu) w wodzie*



**Schemat blokowy spektrofluorometru**

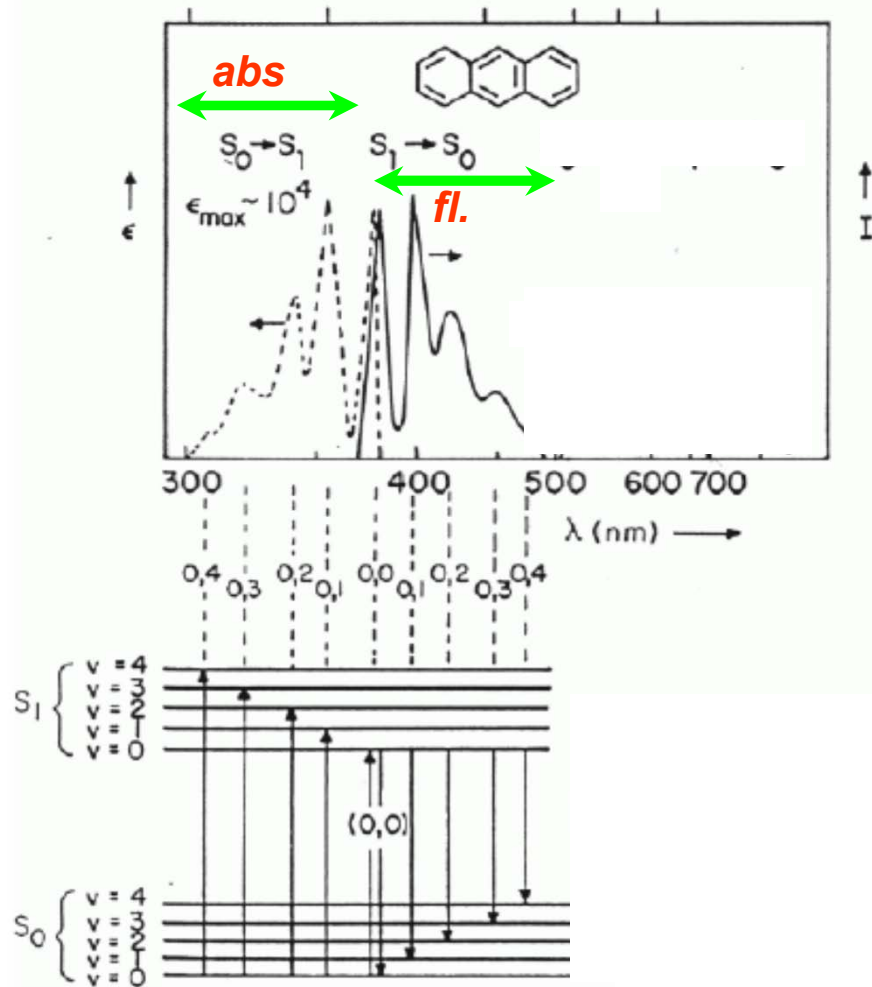
*S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, 1992*

# Fluorescencja

widma fluorescencji

przesunięcie Stokesa

przejście 0-0

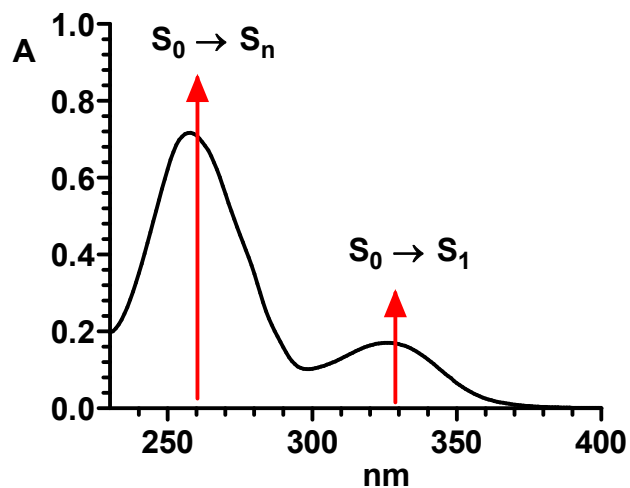


- po wzbudzeniu relaksacja oscylacyjna (proces bezpromienisty),
- fluorescencja z podstawowego stanu oscylacyjnego wzb. stanu elektronowego na dowolny poziom oscylacyjny stanu  $S_0$

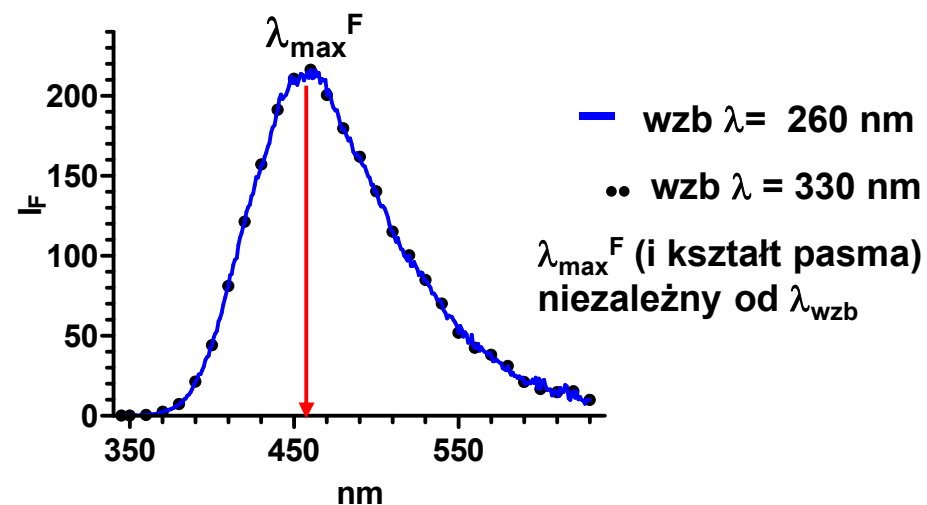
- struktura oscylacyjna widma absorpcji i fluorescencji
- maksimum fluorescencji przesunięte długofalowo w porównaniu z maksimum absorpcji

# Widma fluorescencji - przykład

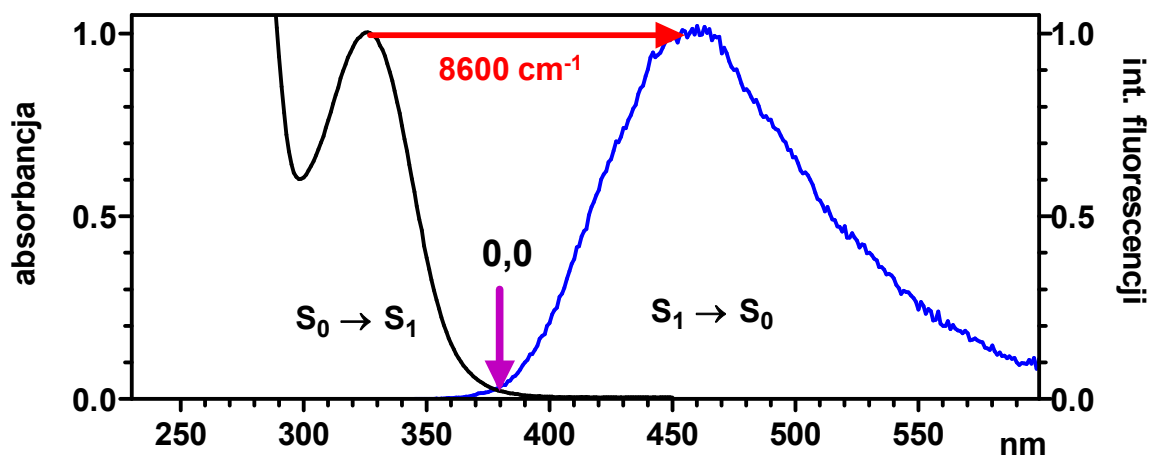
Widmo absorpcji



Widmo fluorescencji



z pracy G.Wenska et al. , J.Phys. Chem. A 110 (2006) 11025



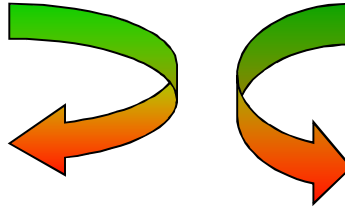
przesunięcie Stokesa  
[ $\text{cm}^{-1}$ ]

pasmo 0,0

# Fluorescencja

## prawo Stokesa

długość fali fluorescencji jest większa od długości fali promieniowania absorbowanego (dla danego przejścia elektronowego)



## prawo Wawiłowa

Wydajność kwantowa fluorescencji nie zależy od energii stanu osiągniętego bezpośrednio w wyniku wzbudzenia (nie zależy od  $\lambda_{wzb}$ )

## reguła Kashy

Fluorescencja cząsteczek wieloatomowych zachodzi z najniższej energetycznego wzbudzonego stanu singletowego ( $S_1$ )

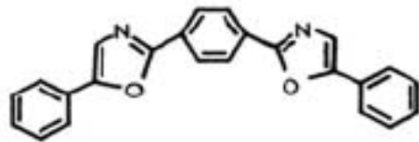
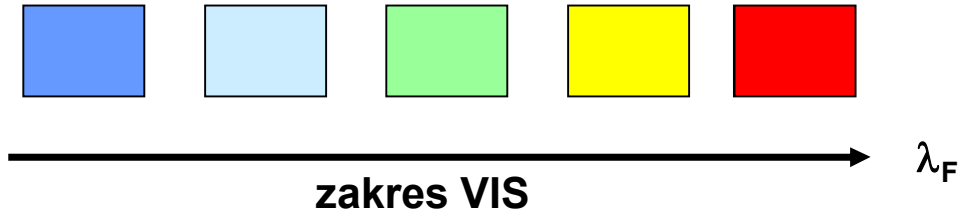
---

Emisja fluorescencji ze stanu  $S_1$  oraz niezależność wyd. kwantowej fluorescencji od  $\lambda_{wzb}$  (prawo Wawiłowa, Kashy) – konsekwencja szybkich procesów bezpromienistych (IC oraz relaksacji osc.  $k_{NR} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) w porównaniu z procesami promienistymi ( $k_R \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ );

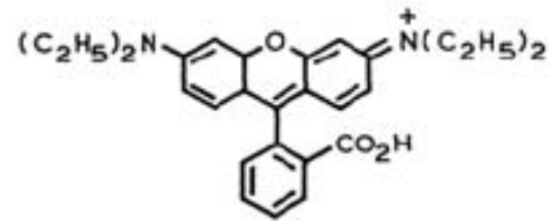
**wyjątki –**

**np.: azulen, tioketony emisja z  $S_2$  (duża przerwa energetyczna  $\Delta E = E(S_2) - E(S_1)$ , mała wartość czynnika F-C dla przejść IC)**

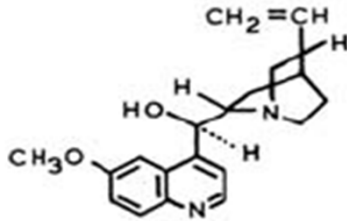
# Fluorofory



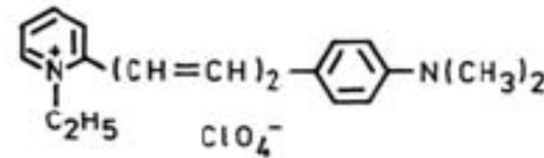
**POPOP (1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene)**



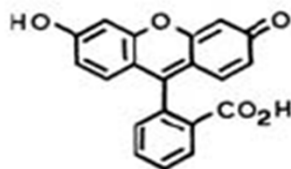
**Rodamina B**



**Chinina**



**Pirydyna 1**



**Fluoresceina**

*J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer, 2006*



## Eksperymentalny pomiar wydajności kwantowej fluorescencji $\phi_F$

$$\phi_F = I_F / I_a$$

$I_F$  – natężenie fluorescencji,  $I_A$  – natężenie prom. absorbowanego o  $\lambda_{wzb}$

$$I_F \sim P$$

$P$  – pole powierzchni pod pasmem fluorescencji

$I_a = I_0 \times 2.3003 \times \varepsilon \times c \times l$  (gdzie  $A \leq 0.1$  z prawa Lamberta – Beera)



$$\phi_F = P / (I_0 \times 2.3003 \times \varepsilon \times c \times l) = P / (I_0 \times 2.3003 \times A)$$

metoda względna – porównanie  $I_F$  związku z  $I_F$  wzorca o znanej  $\phi_F$ ; oba pomiary w takich samych warunkach eksp. (takie samo  $I_0$ ,  $\lambda_{wzb}$ ); korekcja widma fluorescencji


$$\phi_F = P/P_{wz} \times A_{wz}/A \times \phi_{wz} \times n^2/n_{wz}^2$$

## Eksperymentalny pomiar wydajności kwantowej fluorescencji $\phi_F$

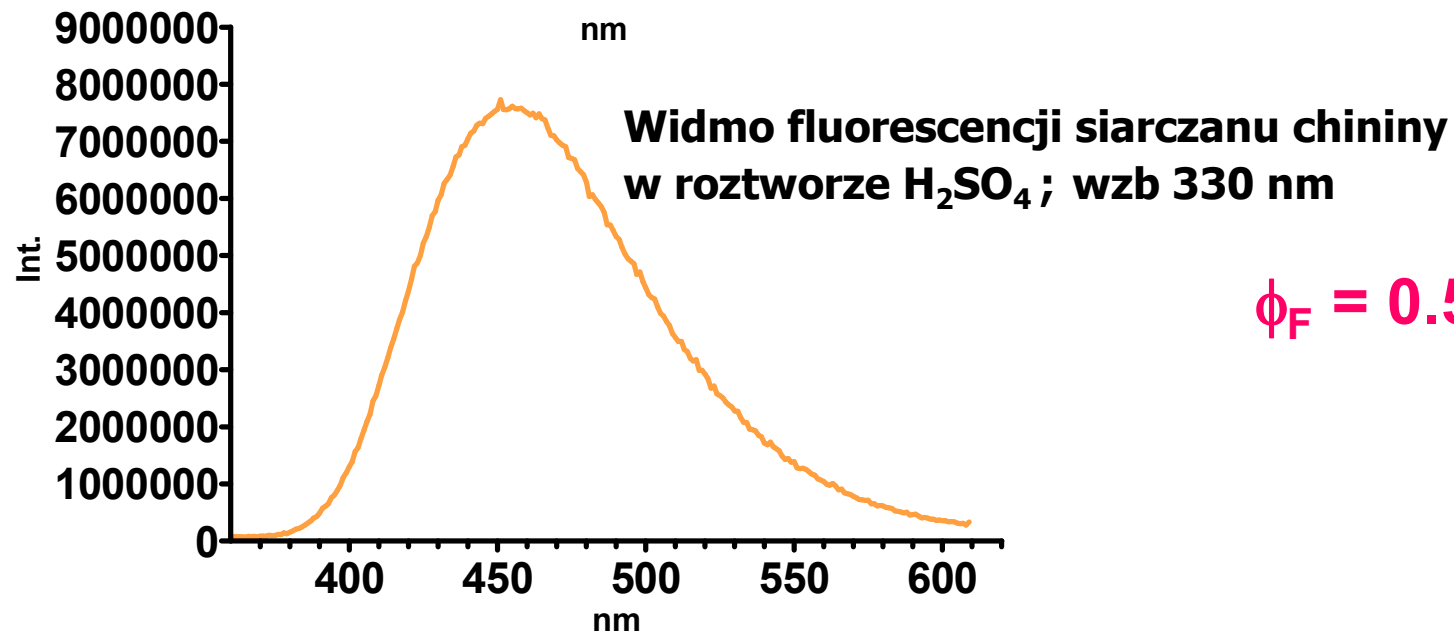
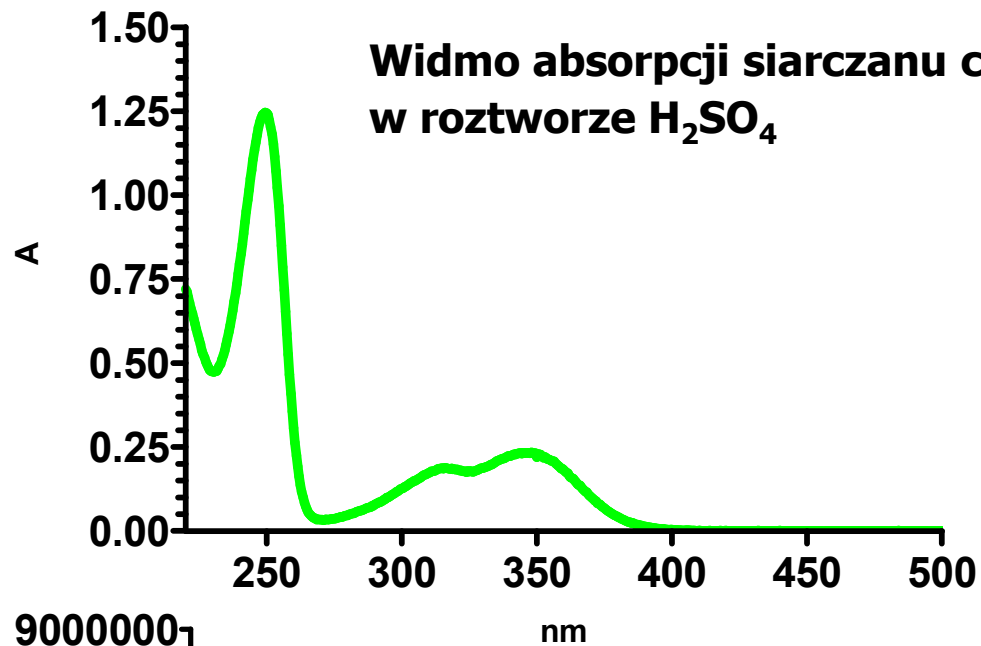
gdy:

- mała czułość przyrządu
  - bardzo mała wartość  $\phi_F$  próbki
- 
- absorbancja  $\lambda_{wzb}$   $A > 0.1$

$$\phi_F = \frac{P}{P_{wz}} \times \frac{I_0 \times (1 - 10^{-A_{wz}})}{I_0 \times (1 - 10^{-A})} \times \frac{n^2}{n_{wz}^2} \times \phi_F(wz)$$

- 
- pomiar fluorescencji próbki i wzorca w roztworach w różnych rozpuszczalnikach uwzględniamy wsp. załamania światła dla linii D sodu (589 nm) rozpuszczalnika próbki ( $n$ ) oraz rozpuszczalnika ( $n_{wz}$ )
  - rozpuszczalnik zawiera fluoryzujące zanieczyszczenia – odejmowanie widm emisji rozpuszczalnika od widm emisji próbki w danym rozpuszczalniku
  - kontrola stabilności fotochemicznej próbki podczas wzbudzenia w spektrofluorymetrze (widmo absorpcji UV-VIS przed i po pomiarze widma emisji)
  - usuwanie tlenu z roztworu próbki





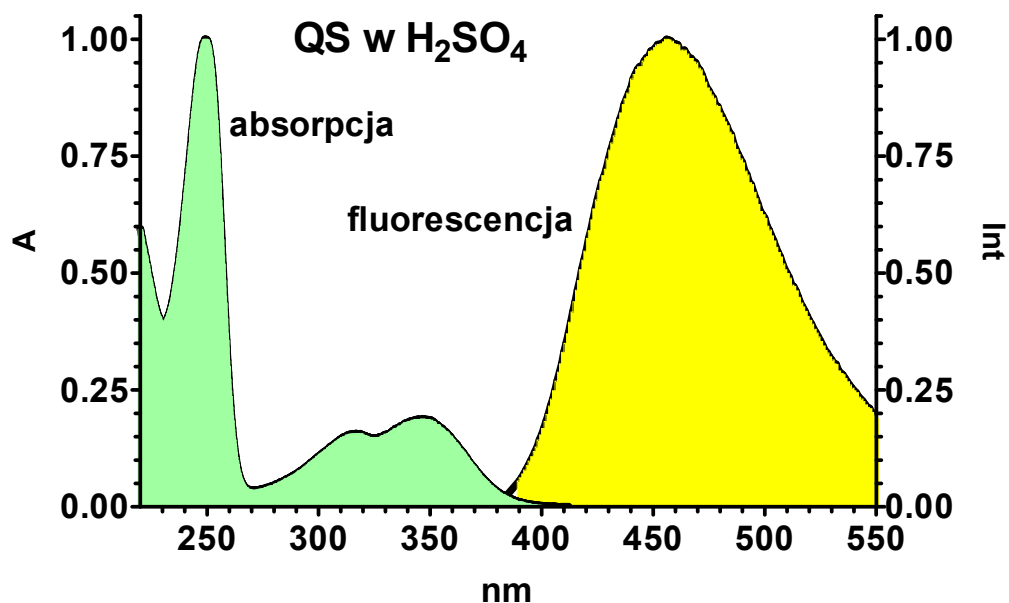
$$\phi_F = 0.51$$

## Wzorce do wyznaczania $\phi_F$

siarczan chininy

$\phi_F = 0.546$

*D.F. Eaton, Pure & Appl. Chem., 60 (1988) 1107–1114,*



zw.	rozp.	$\lambda_{exc}$ [nm]	$\phi_F$	zw.	rozp	$\lambda_{exc}$ [nm]	$\phi_F$
<sup>1</sup> rodamina 6G	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	488	0.94	<sup>3</sup> tryptofan	H <sub>2</sub> O	280	0.13
<sup>2</sup> fiolet kretyl.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	540- 640	0.54	<sup>3</sup> tyrozyna	H <sub>2</sub> O	277	0.14

[1] M. Fischer, J. Georges, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996)115–118

[2] D. Magde, J.H. Brannon, T.L. Cremers, J. Olmsted, *J. Phys. Chem* 83(1979):696–699

[3] R.F. Chen, *Anal. Lett.* 1 (1976) 35–42

J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer Science+Business Media, LLC, 2006.

## Parametry absorpcji i fluorescencji wybranych związków organicznych



związek	$\phi_F$	$\epsilon_{\max}$	$k_F [s^{-1}]$	$k_{ISC} [s^{-1}]$	konf. $S_1$
9,10-difenyloantracen	~ 1.0	12 600	$5 \times 10^8$	$< 10^7$	$\pi, \pi^*$
antracen	~ 0.4	8 500	$5 \times 10^7$	$\sim 5 \times 10^7$	$\pi, \pi^*$
pyren	~ 0.7	510	$\sim 10^6$	$< 10^5$	$\pi, \pi^*$
perylene	~ 1.0	39 500	$\sim 10^8$	$< 10^7$	$\pi, \pi^*$
1-chloronaftalen	~ 0.05	~ 300	$\sim 10^6$	$5 \times 10^8$	$\pi, \pi^*$
1-bromonaftalen	0.002	~ 300	$\sim 10^6$	$\sim 10^9$	$\pi, \pi^*$
1-jodonaftalen	0.000	~ 300	$\sim 10^6$	$\sim 10^{10}$	$\pi, \pi^*$
benzofenon	0.000	~ 200	$\sim 10^6$	$\sim 10^{11}$	$n, \pi^*$
biacetyl	0.002	~ 20	$\sim 10^5$	$\sim 10^8$	$n, \pi^*$
aceton	0.001	~ 20	$\sim 10^5$	$\sim 10^9$	$n, \pi^*$
cyklobutanon	0.0001	~ 20	$\sim 10^5$	$\sim 10^9$	$n, \pi^*$

Dane z N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978.