



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.

Efekt filtru wewnętrznego – pomiary fluorescencji

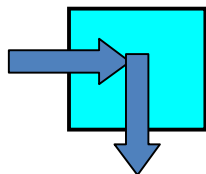
a) zmniejszenie ϕ_F gdy A przy λ_{wzb} zbyt duża (**primary inner filter effect**)

$$\Phi_f = \frac{I_f}{I_a}$$

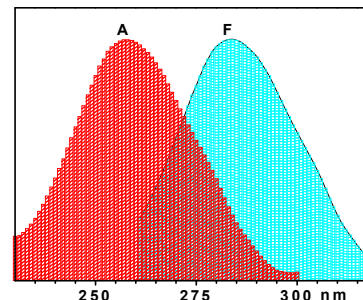
$$I_f \approx I_0 \varepsilon c l \Phi_f$$

obowiązuje, gdy wartość A (λ_{wzb}) mała

wartość ϕ_F mierzona – zmniejszona w porównaniu z ϕ_F wyznaczonym dla nieskończonego rozcieńczonego roztworu



b) zmniejszenie ϕ_F (i zniekształcenie pasma fluorescencji w wyniku reabsorpcji światła emitowanego (**secondary inner filter effect**))
 → „promieniste przeniesienie energii”;
 występuje w przypadku, gdy małe przesunięcie Stokesa



Efekt filtru wewnętrznego – fotochemia

absorpcja promieniowania padającego przez inne cząsteczki niż substraty (np.: przez fotoprodukty)

S. E. Braslavsky, Glossary of Terms Used in Photochemistry, 3rd ED., Pure Appl. Chem., 79 (2007) 293–465.

J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2006, Springer Science+Business Media, LLC, New York

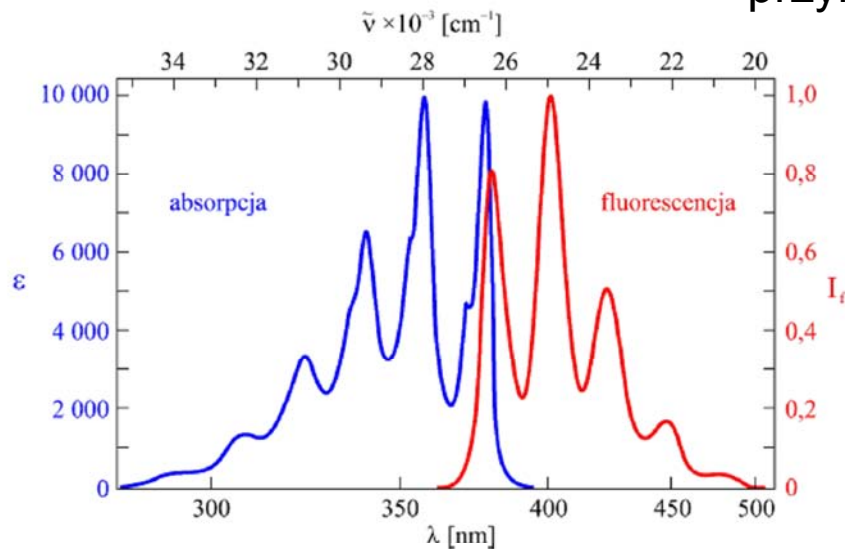
Efekt filtru wewnętrznego – pomiary fluorescencji

secondary inner filter effect

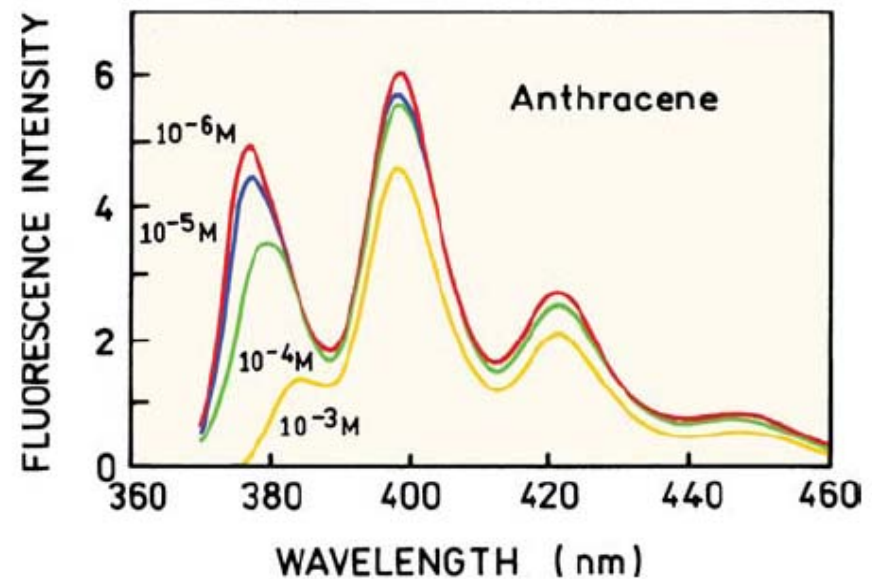


absorpcja prom. emitowanego

przykład



Antracen w cykloheksanie



Rys. 2.48. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, Springer Science+Business Media, LLC, New York



Inner-filter effects

Term used in two different ways:

- (1) In an *emission* experiment, it refers to
 - (a) an apparent decrease in emission *quantum yield* at high concentration of the emitter due to strong *absorption* of the excitation light
 - (b) an apparent decrease in emission quantum yield and/or distortion of bandshape as a result of reabsorption of emitted radiation (particularly severe for emitters with small *Stokes shift*).
- (2) During an irradiation experiment, absorption of incident radiation by a species other than the intended primary absorber is also described as an inner-filter effect.

2007 IUPAC, S. E. Braslavsky, *Pure and Applied Chemistry* 79, 293–465



I_a [einstein $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$]



$$I_a^A = I_0 \left(1 - 10^{-\epsilon_A c_A l} \right)$$



$$I_a^{A(Q)} = \frac{\epsilon_A c_A}{\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q} I_0 \left(1 - 10^{-(\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q) l} \right)$$

$$\frac{I_a^{A(Q)}}{I_a^{Q(A)}} = \frac{\epsilon_A c_A}{\epsilon_Q c_Q}$$

$$\frac{I_a^{A(Q)}}{I_a^A} = \frac{\epsilon_A c_A}{\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q} \frac{I_0 \left(1 - 10^{-(\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q) l} \right)}{I_0 \left(1 - 10^{-\epsilon_A c_A l} \right)}$$



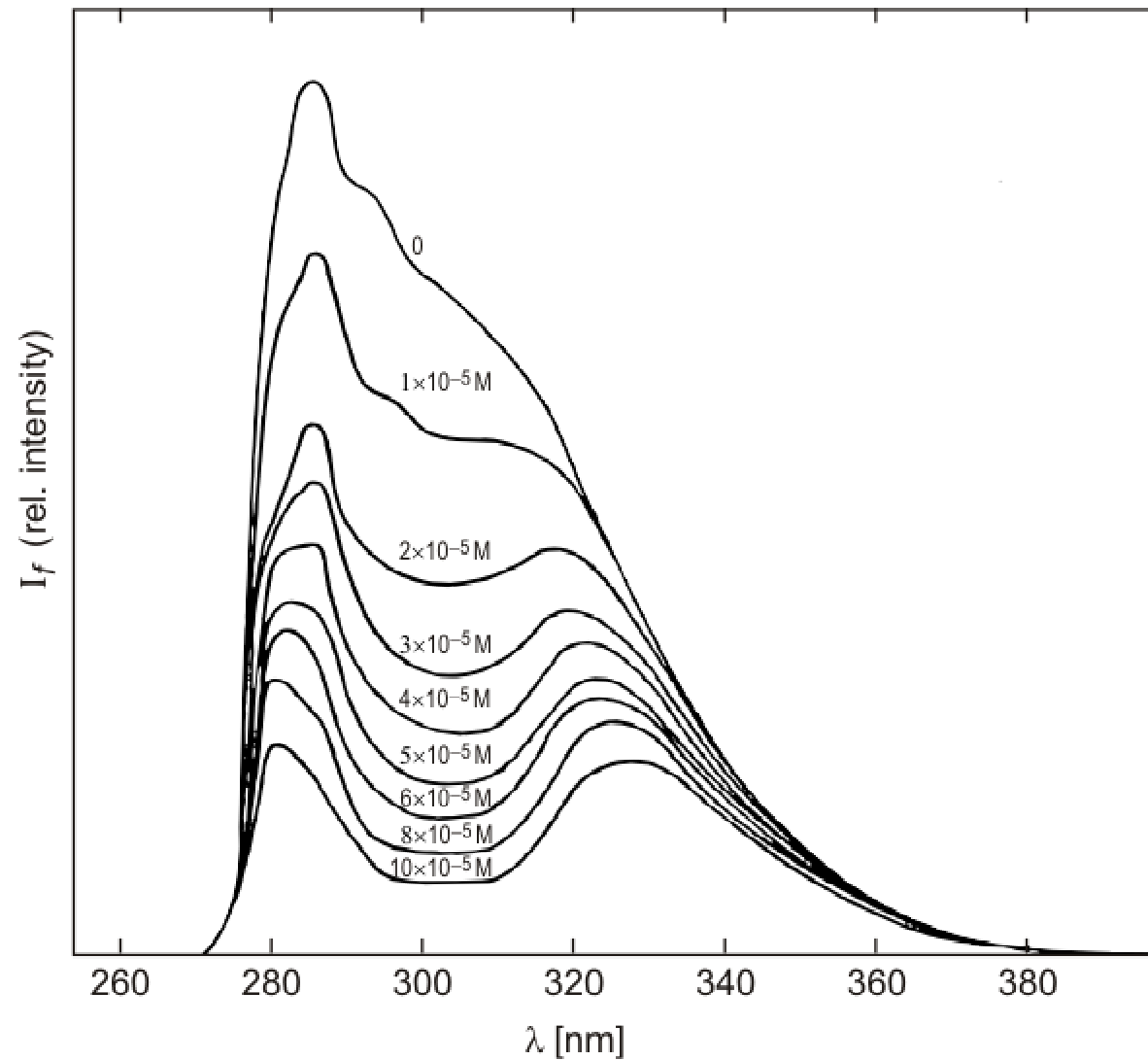
Corrections for inner filter effect (2) (for the absorption of incident light by Q)

$$I_a^{A, \text{corr}} = I_a^{A(Q), \text{obs}} \times \frac{\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q}{\epsilon_A c_A} \left(\frac{1 - 10^{-\epsilon_A c_A l}}{1 - 10^{-(\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q) l}} \right)$$

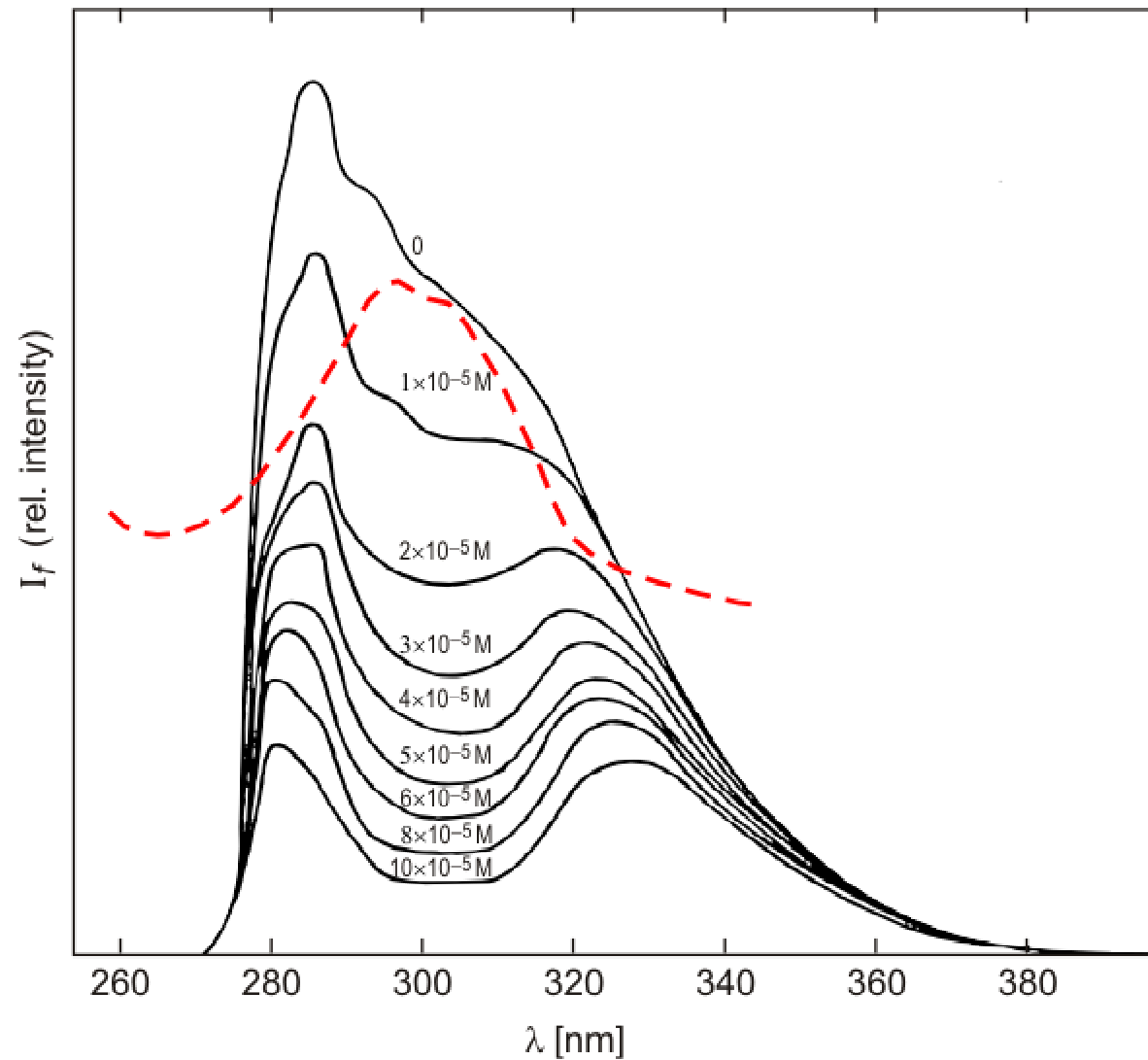
$$I_f^{\text{corr}} = I_f^{\text{obs}} \times \frac{\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q}{\epsilon_A c_A} \left(\frac{1 - 10^{-\epsilon_A c_A l}}{1 - 10^{-(\epsilon_A c_A + \epsilon_Q c_Q) l}} \right)$$

Corrections for inner filter effect (1) (for reabsorption of fluorescence of A by Q)

$$I_f^{\text{corr}} = \frac{I_f^{\text{obs}}}{T_Q} = \frac{I_f^{\text{obs}}}{10^{-\epsilon_Q [Q] l}}$$



Changes of fluorescence spectra of benzene with various $\text{Cu}(\text{acac})_2$ concentrations



Changes of fluorescence spectra of benzene with various $\text{Cu}(\text{acac})_2$ concentrations

krzywe zaniku fluorescencji –

$$I_F(\lambda_F) = f(t)$$

wyznaczanie **czasu życia fluorescencji**

fluorescencja – krótko żyjąca emisja (ns)

fosforescencja – długo żyjąca emisja ($> \mu\text{s}$)

$$I_F = I_F^0 \times e^{-t/\tau_S}$$

I_F^0 – natężenie fluorescencji po czasie $t = 0$

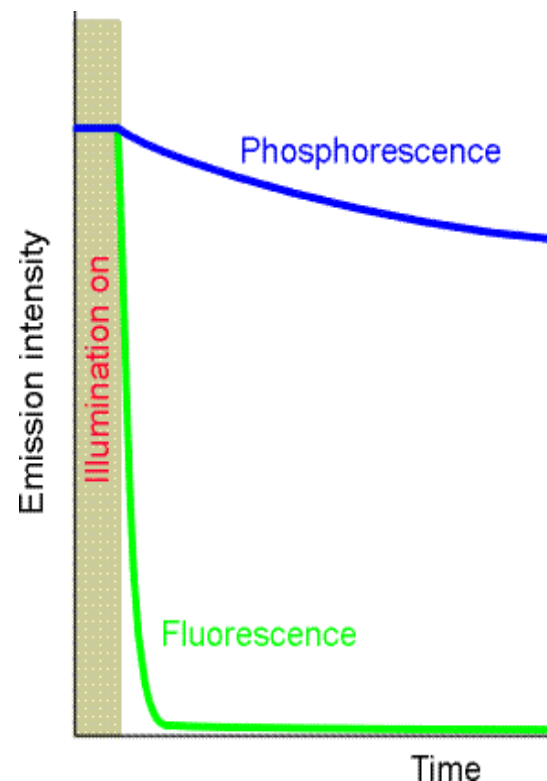
I_F – natężenie fluorescencji po czasie t

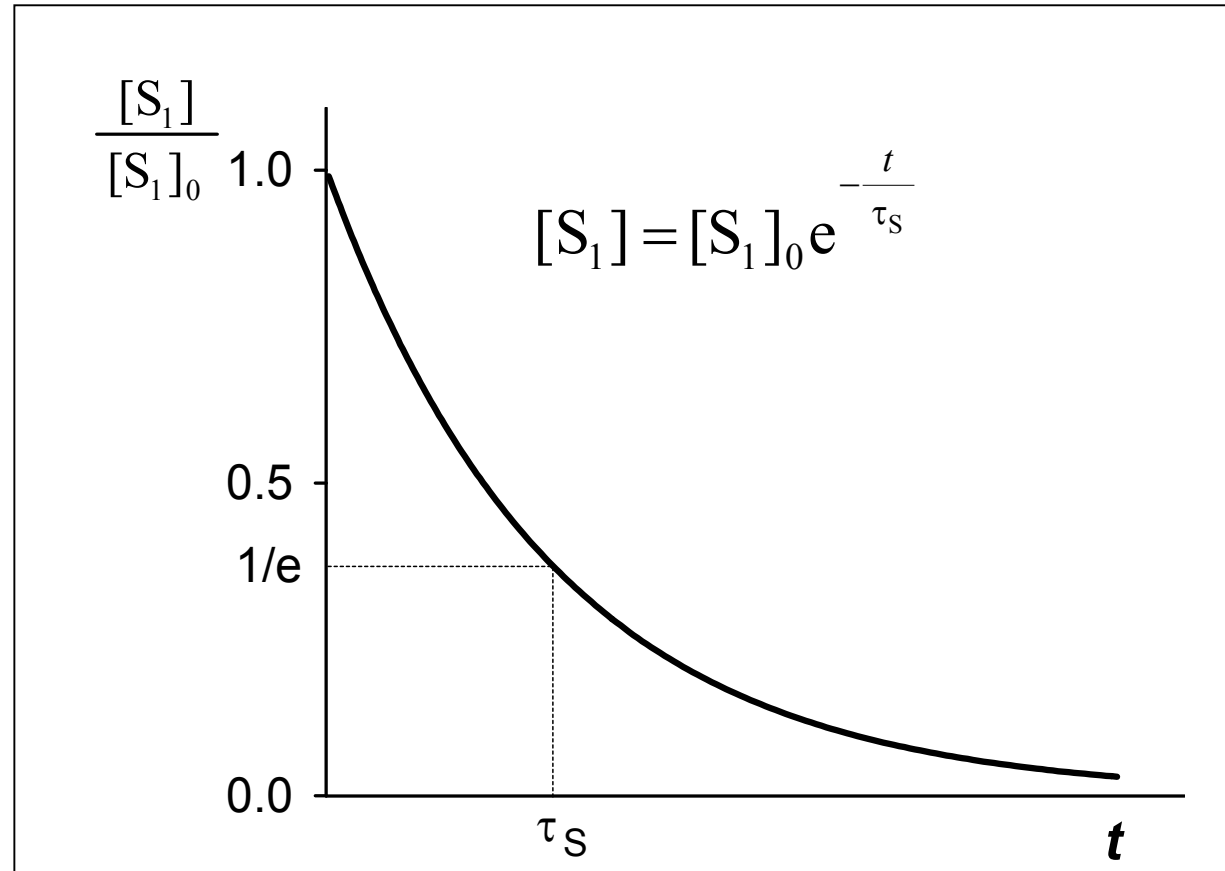
τ_S – czas życia fluorescencji

czas życia fluorescencji – czas po którym natężenie fluorescencji spada do $1/e$ wartości początkowej

czas życia stanu S_1

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

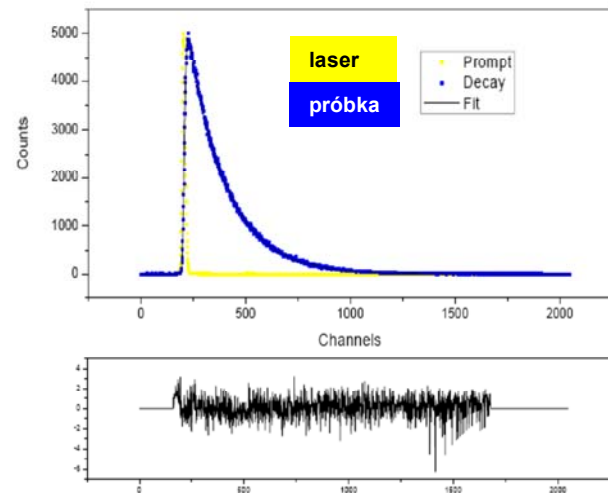




Fluorescencja – pomiary zależne od czasu (dynamiczne)

krzywe zaniku fluorescencji $I_F(\lambda_{em}) = f(t)$;

przykład:
metoda TCSPC
(skorelowane w czasie zliczanie pojedynczych fotonów)

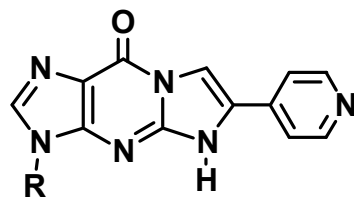


- Zależność I_F przy długości fali wybranej z zakresu spektralnego w którym cząsteczka fluoryzuje (λ_F)
- Cząsteczka wzbudzana prom. o dł. fali wybranej z zakresu absorpcji światła przez cząsteczkę (λ_{wzb})

spektrofluorymetr IBH System 5000⁷⁷
(0.0122ns/ch)

przykład

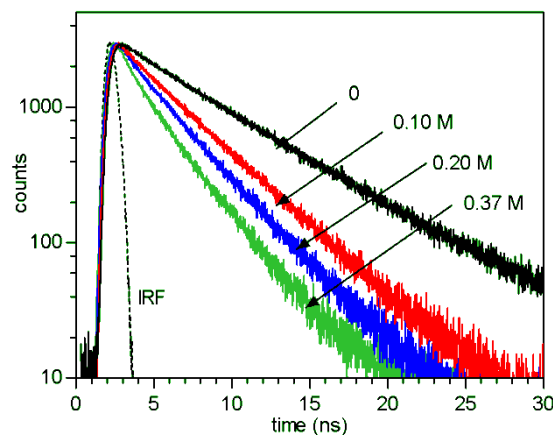
jednowykładniczy zanik fluorescencji



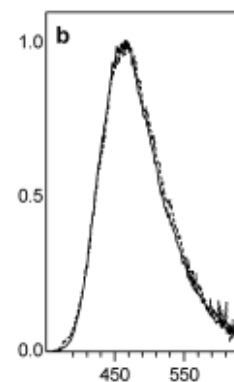
$\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{OH}$

TACV-Py

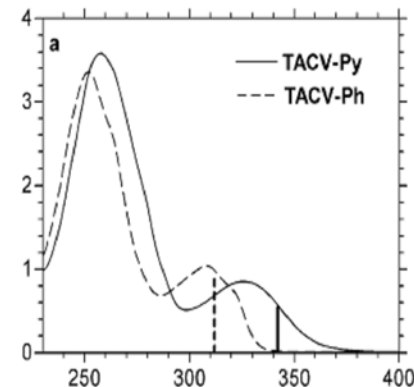
Experimental fluorescence decays of TACV-Py in CH_3CN without (0) and in the presence of CH_3OH and the instrumental response function (dotted line); $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$, $\lambda^{\text{F}} = 460 \text{ nm}$.



widmo emisji



widmo absorpcji



w CH_3CN (krzywa „0”) $\tau = 6.2 \text{ ns}$ (zanik jednowykładniczy)

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



Kinetyka procesu fluorescencji



Przybliżenie stanu stacjonarnego

$$I_A = (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \times [M^*(S_1)]$$

Wydajność kwantowa fluorescencji

$$\phi_F = k_F[M^*(S_1)] / I_A = k_F[M^*(S_1)] / \{(k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \times [M^*(S_1)]\} = k_F \times \tau_F$$

Czas życia (mierzony)

$$\tau_F = 1 / (k_F + k_{IC} + k_{ISC})$$

Czas życia promienisty

$$\tau_F^0 = 1 / k_F$$



Eksperymentalne parametry charakteryzujące fluorescencję

1. $k_f = \frac{1}{\tau_0^f}$

$$k_f \sim \nu_0^2 \int \varepsilon d\bar{\nu}$$

τ_0^f (promienisty czas życia)

2. Φ_f

$$\Phi_f = \frac{k_f}{\sum_i k_i^S} = k_f \tau_s$$

3. τ_s

$$\tau_s = \frac{1}{\sum_i k_i^S}$$



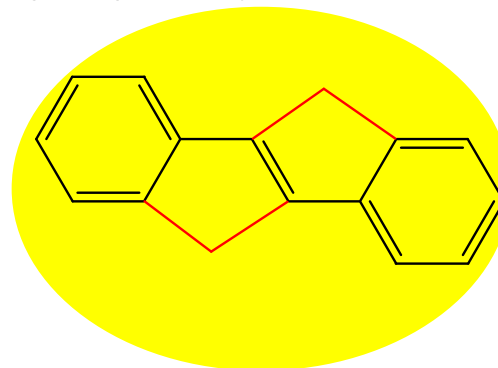
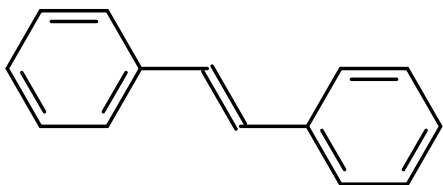
Przykłady parametrów charakteryzujących fluorescencję [Turro]

	Φ_F	ϵ_{\max}	k_f (s^{-1})	k_{ISC} (s^{-1})	Configuration of S_1
Benzene	~ 0.2	250	2×10^6	10^7	π, π^*
Naphthalene	~ 0.2	270	2×10^6	5×10^6	π, π^*
Anthracene	~ 0.4	8500	5×10^7	$\sim 5 \times 10^7$	π, π^*
9,10-Diphenylanthracene	~ 1.0	12600	$\sim 5 \times 10^8$	$< 10^7$	π, π^*
Pyrene	~ 0.7	510	$\sim 10^6$	$< 10^5$	π, π^*
Triphenylene	~ 0.1	355	$\sim 2 \times 10^8$	$\sim 10^7$	π, π^*
Perylene	~ 1.0	39500	$\sim 10^8$	$< 10^7$	π, π^*
Stilbene	~ 0.05	24000	$\sim 10^8$	$\sim 10^9$	π, π^*
1-Chloronaphthalene	~ 0.05	~ 300	$\sim 10^6$	5×10^8	π, π^*
1-Bromonaphthalene	~ 0.002	~ 300	$\sim 10^6$	$\sim 10^9$	π, π^*
1-Iodonaphthalene	~ 0.000	~ 300	$\sim 10^6$	$\sim 10^{10}$	π, π^*
Benzophenone	~ 0.000	~ 200	$\sim 10^6$	$\sim 10^{11}$	n, π^*
Acetone	~ 0.001	~ 20	$\sim 10^5$	$\sim 10^9$	n, π^*

Wydajność kwantowa fluorescencji

$$\phi_F = k_F / (k_F + k_{IC} + k_{ISC})$$

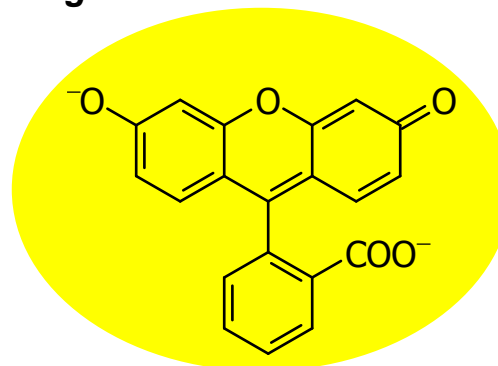
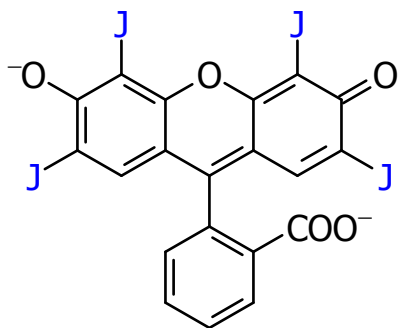
rotacja wokół pojedynczych wiązań



większa wartość ϕ_F

$k_{IC}(\text{trans stilben}) > k_{IC}(\text{5,10-dihydro-indeno[2,1-a]inden})$

efekt ciężkiego atomu



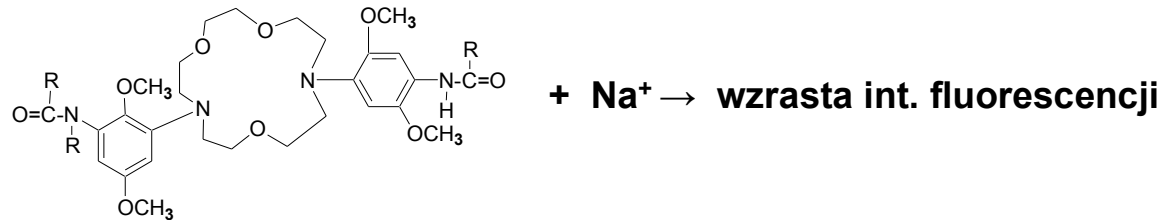
większa wartość ϕ_F

$k_{ISC}(\text{fluoresceina}) < k_{ISC}(\text{erytrozyna})$

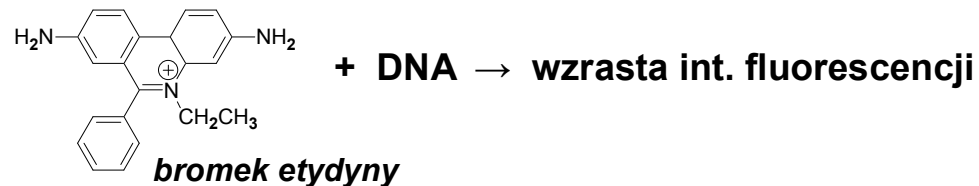
Zastosowanie fluorescencji

wybrane przykłady – pomiar intensywności emisji

fluoryzujące indykatory – Na⁺ (*Sodium green*) Ca⁺², Mg⁺², Cl⁻, O₂, pH



sondy DNA



Zastosowania - pomiary czasu życia, anizotropii, wygaszania, przeniesienia energii

J. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, III Ed. Springer Science+Business Media, New York, 2006

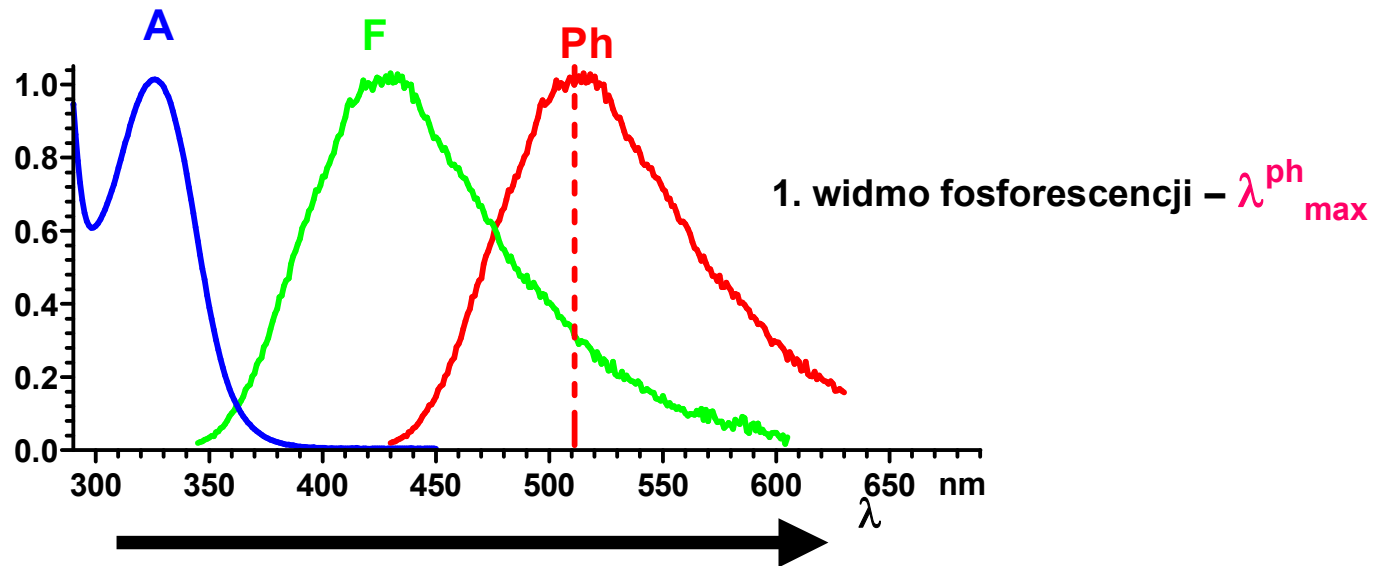
widma/ czas życia

- zakres emisji (UV, VIS)
- energia stanu (pasma 0,0 / λ_{max})
- wyd. kwantowa

- moment dipolowy w stanie wzb
- szybkości procesów dezaktywacji
- stała szybkości wygaszania

Fosforescencja $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

- przejście promieniste – wzbronione
- $\tau_{Ph} (\mu s) > \tau_F (ns)$
- fosforescencja – pomiary w 77K; rzadko obserwowana w roztworze w temp. pokojowej (wygaszanie długożyjącego stanu T_1 przez zanieczyszczenia lub O_2)



2. wydajność kwantowa fosforescencji $\phi_{Ph} = I_{ph}/I_A$ (eksp. – metoda względna)

3. czas życia fosforescencji τ_{Ph} (eksp. - z krzywych zaniku fosforescencji $I_{Ph} = f(t)$)



Kinetyka fosforescencji

wydajność kwantowa fosforescencji

$$\phi_{\text{ph}} = \frac{k_{\text{ph}}[M^*(T_1)]}{I_A} = \frac{k_{\text{ph}}}{k_{\text{ph}} + {}^3k_{\text{ISC}}} \times \phi_{\text{ISC}}$$

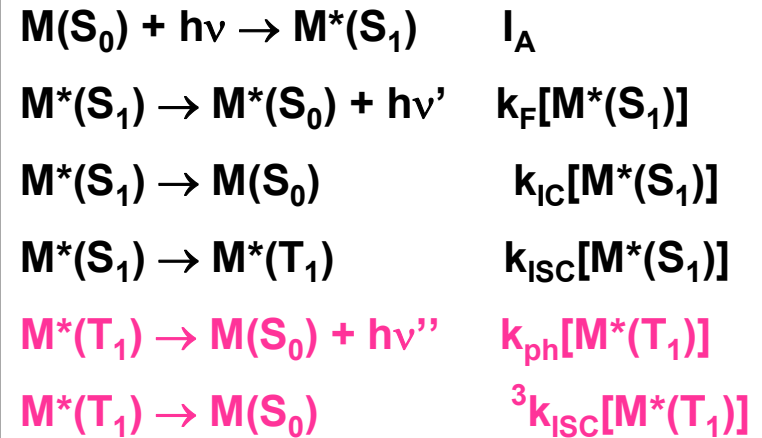
$$\phi_{\text{ISC}} = k_{\text{ISC}} / (k_{\text{F}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})$$

czas życia (z zależności I_{ph} od czasu)

$$\tau_{\text{ph}} = 1 / (k_{\text{ph}} + {}^3k_{\text{ISC}})$$

$$\tau_{\text{ph}}^0 = 1 / k_{\text{ph}} \text{ promienisty czas życia}$$

pasmo absorpcji $S_0 \rightarrow T_1$



$$\tau_{\text{ph}}^0 = \frac{3 \times 3.5 \times 10^8}{\nu_{\text{max}}^2 \int \epsilon(\nu) d\nu}$$



Eksperymentalne parametry charakteryzujące fosforescencję

1. $k_p = \frac{1}{\tau_0^p}$

$$k_p \sim \nu_0^2 \int \epsilon_{S \rightarrow T} d\bar{\nu}$$

2. $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$

$$\Phi_{ISC} = k_{ISC} \tau_S$$

3. Φ_p

$$\Phi_p = \Phi_{ISC} \frac{k_p}{\sum_i k_i^T} = \Phi_{ISC} k_p \tau_T$$

4. τ_T

$$\tau_T = \frac{1}{\sum_i k_i^T}$$



Wydajności kwantowe fosforescencji, przejścia $S_1 \sim \sim T_1$ (ISC) oraz konfiguracja elektronowa stanu T_1 wybranych związków org.

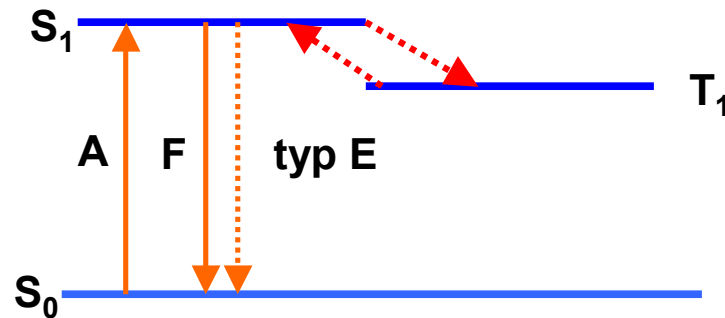
N.J. Turro et al., Modern molecular photochemistry of organic molecules, Univ. Science Books, 2010

Wpływ temperatury oraz konfiguracji stanu T_1 na ϕ_{ph}

Compound	Φ_p		Φ_{ISC}	k_p (s ⁻¹)	Configuration of T_1
	77K	25°C			
Benzene	~0.2	(<10 ⁻⁴)	~0.7	~10 ⁻¹	π, π^*
Naphthalene	~0.05	(<10 ⁻⁴)	~0.7	~10 ⁻¹	π, π^*
1-Fluoronaphthalene	~0.05	(<10 ⁻⁴)	—	~0.3	π, π^*
1-Chloronaphthalene	~0.3	(<10 ⁻⁴)	~1.0	~2	π, π^*
1-Bromonaphthalene	~0.3	(<10 ⁻⁴)	~1.0	~30	π, π^*
1-Iodonaphthalene	~0.4	—	~1.0	~300	π, π^*
Triphenylene	~0.5	(<10 ⁻⁴)	~0.9	~10 ⁻¹	π, π^*
Benzophenone	~0.9	(~0.1)	~1.0	~10 ²	n, π^*
Biacetyl	~0.3	(~0.1)	~1.0	~10 ²	n, π^*
Acetone	~0.03	(~0.01)	~1.0	~10 ²	n, π^*
4-Phenylbenzophenone	—	—	~1.0	1.0	π, π^*
Acetophenone	~0.7	(~0.03)	~1.0	~10 ²	n, π^*
Cyclobutanone	0.0	0.0	0.0	—	n, π^*

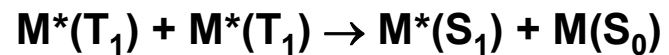
Fluorescencja opóźniona

typ E



energia stanu T_1 bliska energii stanu S_1 – możliwość termicznego populowania stanu S_1

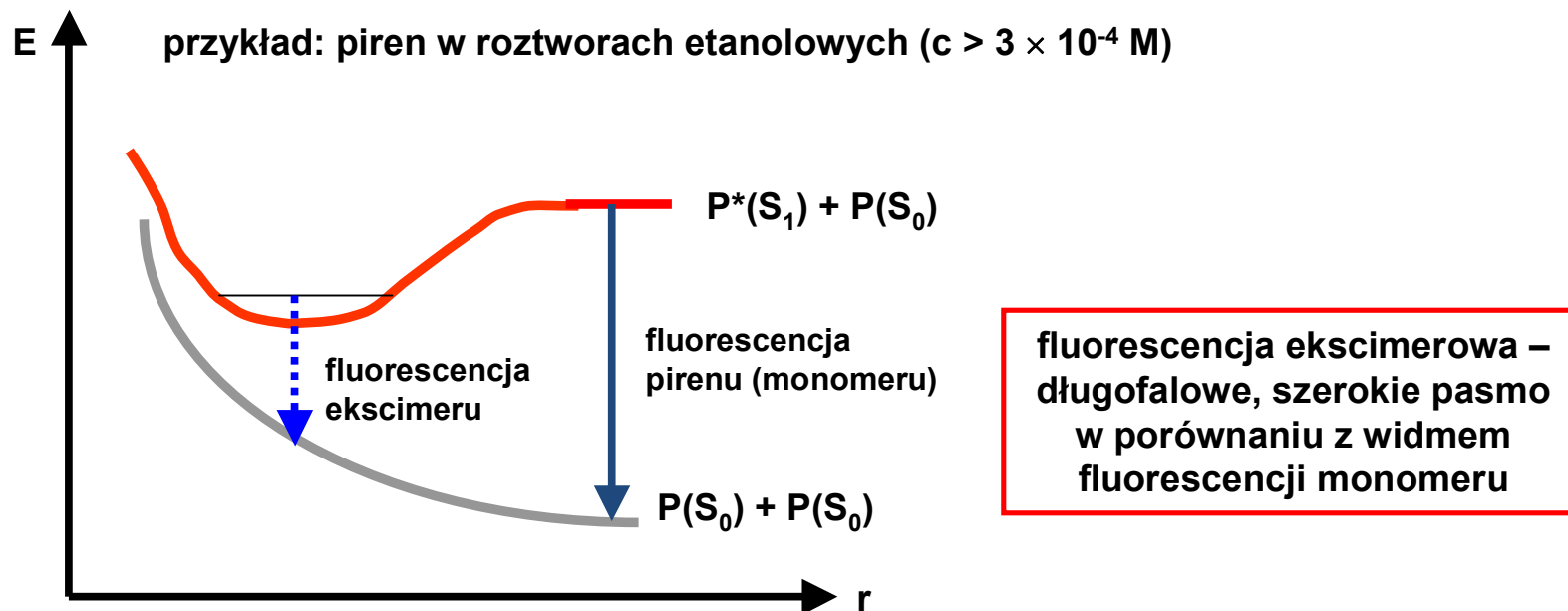
typ P (anihilacja tryplet-tryplet)



przen. energii pomiędzy dwoma cząsteczkami M^* we wzbudzonym stanie T_1 daje cząsteczkę we wzb. stanie S_1 – ważny, gdy $[M^*(T_1)]$ duże

Fluorescencja ekscimerowa, ekscipleksowa

asocjacja M^* z cząsteczką N (lub M) prowadzi do utworzenia wzbudzonego kompleksu : ekscipleksu $(MN)^*$ lub ekscimeru $(MM)^*$: ekscipleks (ekscimer) istnieje tylko w stanie wzbudzonym



Krzywe energii potencjalnej dla układów: $P(S_0) + P(S_0)$ oraz $P^*(S_1) + P(S_0)$

P = piren

r = odległość pomiędzy pierścieniami pirenu

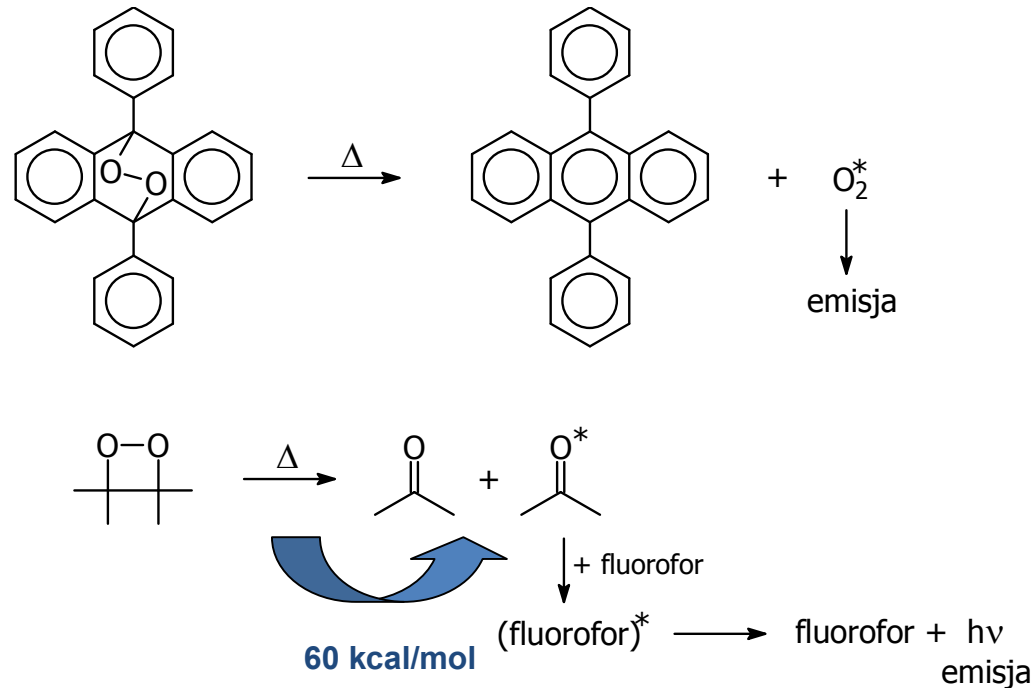
wg S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN 1992

Chemiluminescencja

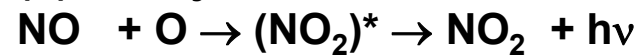
energia reakcji → wzbudzenie elektronowe produktów reakcji

przykłady:

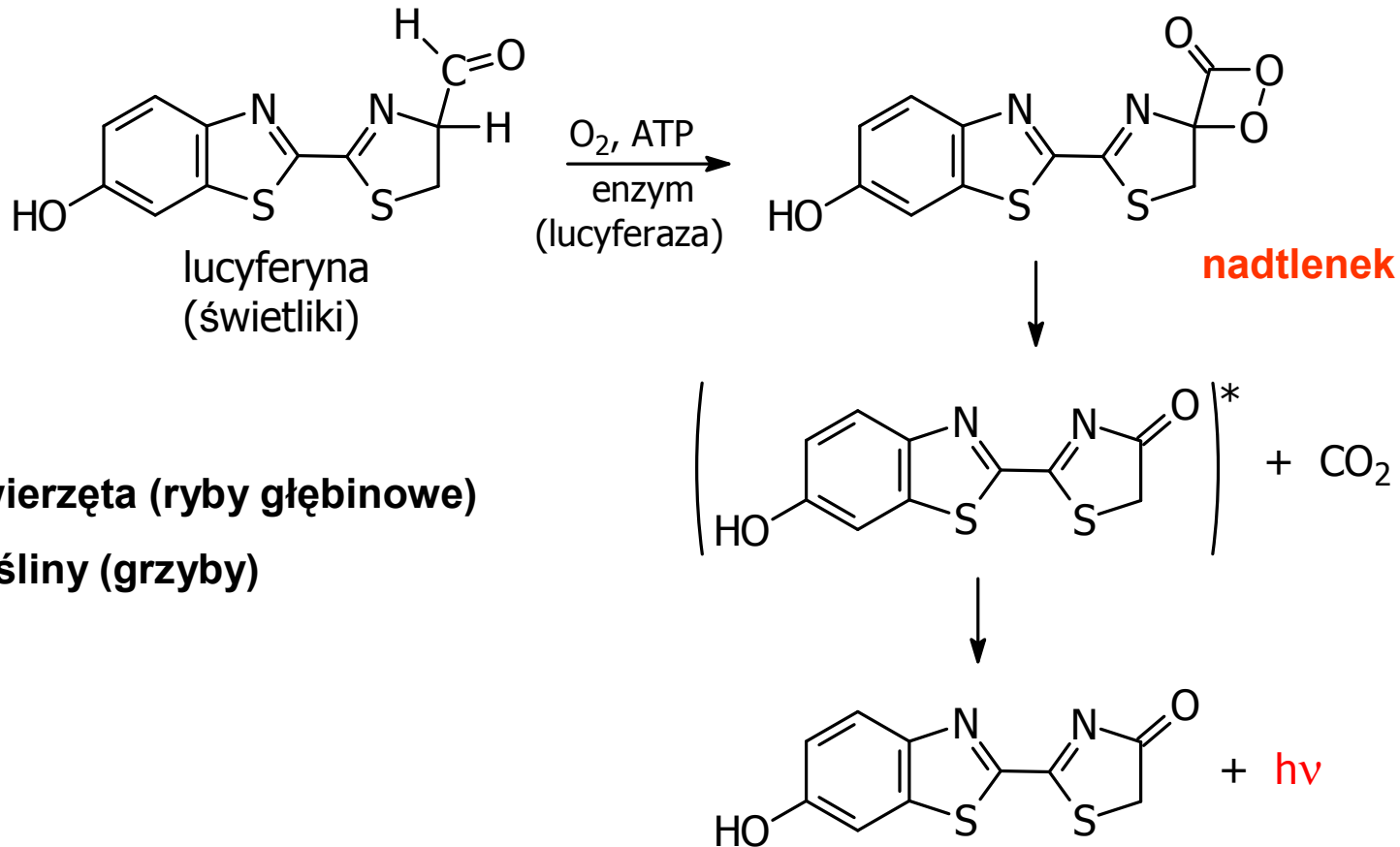
(a) termiczny rozkład cyklicznych nadtlenków



(b) reakcja



Bioluminescencja

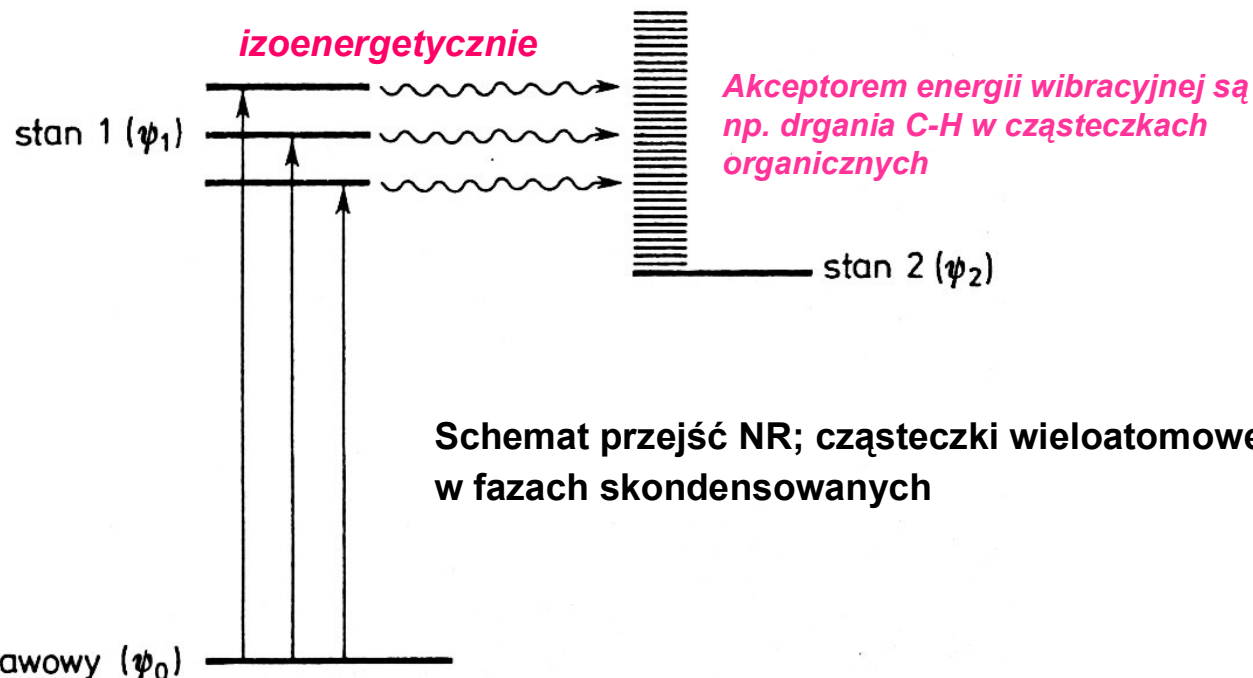


Lit. dodatkowa: A. Griesberck, M. Oelgemöller, F. Ghetti, (Eds) Organic Photochemistry and Photobiology, III Ed. Vol. 2 CRC Press, Boca Raton 2012

Procesy bezpromieniste (NR) – konwersja wewnętrzna (IC) oraz przejście międzysystemowe (ISC)

IC – pomiędzy stanami o tej samej multipletowości

ISC – pomiędzy stanami o różnej multipletowości



J.A. Baltrop, J.D.Coyle,
Fotochemia. Podstawy

Schemat przejść NR; cząsteczki wieloatomowe
w fazach skondensowanych

- k_{NR} [s^{-1}] – wartości stałych szybkości IC oraz ISC bardzo różne
- k_{NR} – proporcjonalna do gęstości stanów i energii oddziaływania pomiędzy stanem początkowym i końcowym „Złota reguła Fermiego”
- k_{NR} – odwrotnie proporcjonalna do wartości ΔE pomiędzy poziomami $v = 0$ stanów elektronowych biorących udział w przejściu

Procesy bezpromieniste: przejście międzysystemowe (ISC)

Sprzężenie spin-orbita

Sprzężenie spinu z orbitalnym momentem pędu elektronu (sprzężenie spin-orbita) powoduje, że „wzbronione przejścia” S–T są obserwowane

Czynniki wpływające na proces ISC

- konfiguracja elektronowa stanu początkowego i końcowego – reguła El Sayed'a



szybszy proces

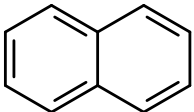
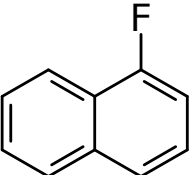
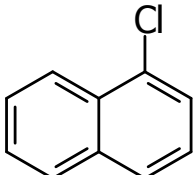
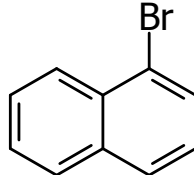
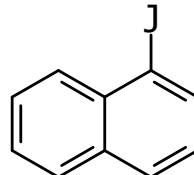


szybszy proces



- efekt ciężkiego atomu (np. atomu Br, I)

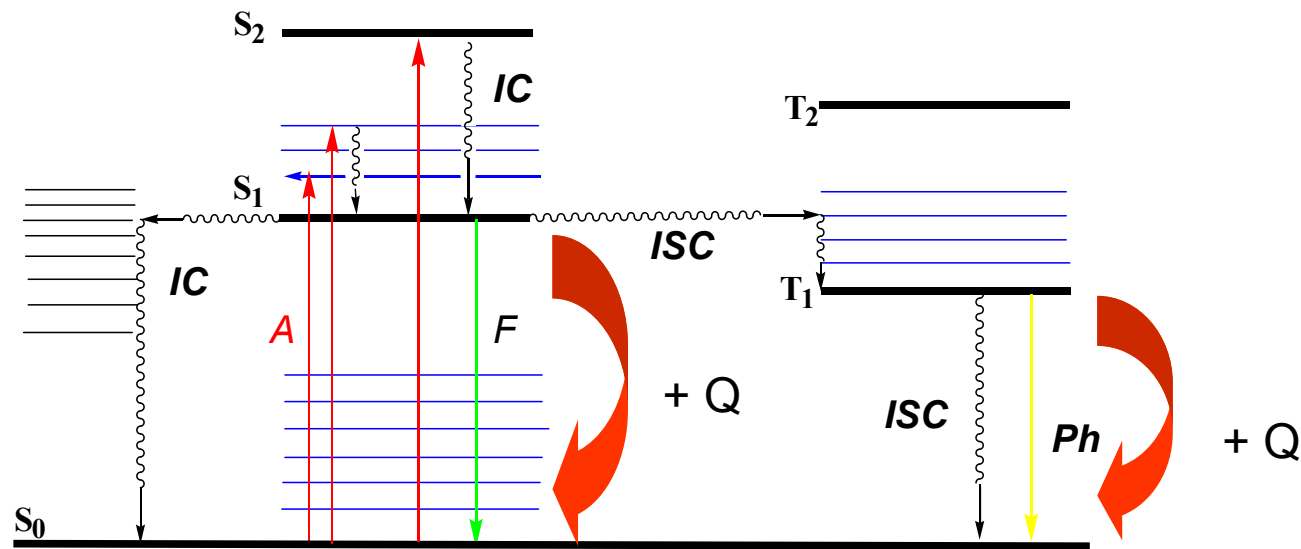
J.A. Baltrop, J.D. Coyle, Fotochemia. Podstawy

związek					
t_T [s] 77 K	2,3	1,5	0,29	0,018	0,002

$$\tau_{ph} = 1 / (k_{ph} + {}^3k_{ISC})$$

Wygaszanie stanów wzbudzonych

proces dezaktywacji wzbudzonej cząsteczki w wyniku oddziaływania z wygaszaczem (Q)



mechanizmy wygaszania:

- przeniesienie energii wzbudzenia
- przeniesienie elektronu stanie wzbudzonym



Kinetyka wygaszania

	<u>rate</u>
$A(S_0) \xrightarrow{h\nu} A(S_1)$	$I_a \text{ (einstein dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$
$A(S_1) \rightarrow A(S_0) + h\nu_f$	$k_f [A(S_1)]$
$A(S_1) \rightarrow A(S_0) + \text{heat}$	$k_{IC} [A(S_1)]$
$A(S_1) \rightarrow A(T_1)$	$k_{ISC} [A(S_1)]$
$A(S_1) \rightarrow B + C$	$k_r [A(S_1)]$
$A(S_1) + Q \rightarrow \text{quenching}$	$k_q [A(S_1)] [Q]$
$A(T_1) \rightarrow A(S_0) + h\nu_p$	$k_p [A(T_1)]$
$A(T_1) \rightarrow A(S_0) + \text{heat}$	$k'_{ISC} [A(T_1)]$
$A(T_1) \rightarrow B' + C'$	$k'_r [A(T_1)]$
$A(T_1) + Q \rightarrow \text{quenching}$	$k'_q [A(T_1)] [Q]$

Równanie Sterna-Volmera

dla S_1

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = 1 + k_q \tau_S^0 [Q] \quad \text{wyd. kwantowa fluorescencji}$$

$$\frac{\Phi_R^0}{\Phi_R} = 1 + k_q \tau_S^0 [Q] \quad \text{wyd. kwantowa reakcji fotochemicznej}$$

czas życia

$$\frac{\tau_S^0}{\tau_S} = 1 + k_q \tau_S^0 [Q]$$

❖ Zastosowanie równania S-V

wyznaczanie czasu życia stanu

identyfikacja stanu wzbudzonego

$$\tau_S^0 = \frac{1}{k_f + k_{ISC} + k_{IC} + k_r}$$

$$\tau_S = \frac{1}{k_f + k_{ISC} + k_{IC} + k_r + k_q [Q]}$$

Równanie Sterna-Volmera

dla T_1

$$\frac{\Phi_p^0}{\Phi_p} = 1 + k'_q \tau_T^0 [Q]$$

wyd. kwantowa fosforescencji

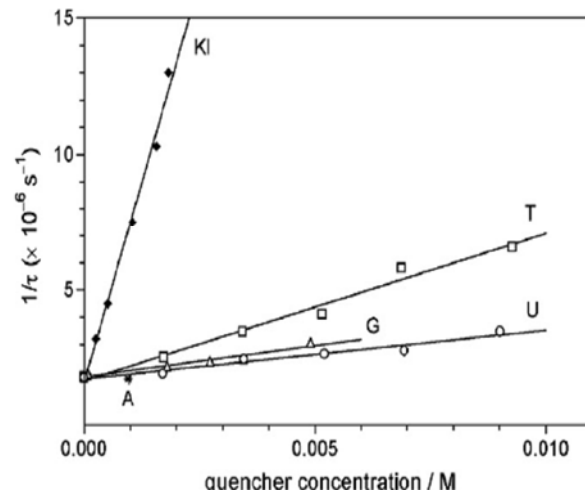
$$\frac{\Phi_R^0}{\Phi'_R} = 1 + k'_q \tau_T^0 [Q]$$

wyd. kwantowa reakcji fotochemicznej

czas życia

$$\frac{\tau_T^0}{\tau_T} = 1 + k'_q \tau_T^0 [Q]$$

Wykres S-V: zależność czasu życia stanu T_1 tioinozyny od stężenia wygaszaczy (nukleozydy)



$$\tau_T^0 = \frac{1}{k_p + k'_{ISC} + k'_r}$$

$$\tau_T = \frac{1}{k_p + k'_{ISC} + k'_r + k'_q [Q]}$$



Kinetyka wygaszania Przeniesienie energii



rate

$$k'_q [A(T_1)] [Q]$$

$$k''_e [Q^*]$$

$$k''_d [Q^*]$$

$$k''_r [Q^*]$$

Sensybilizowana emisja Q

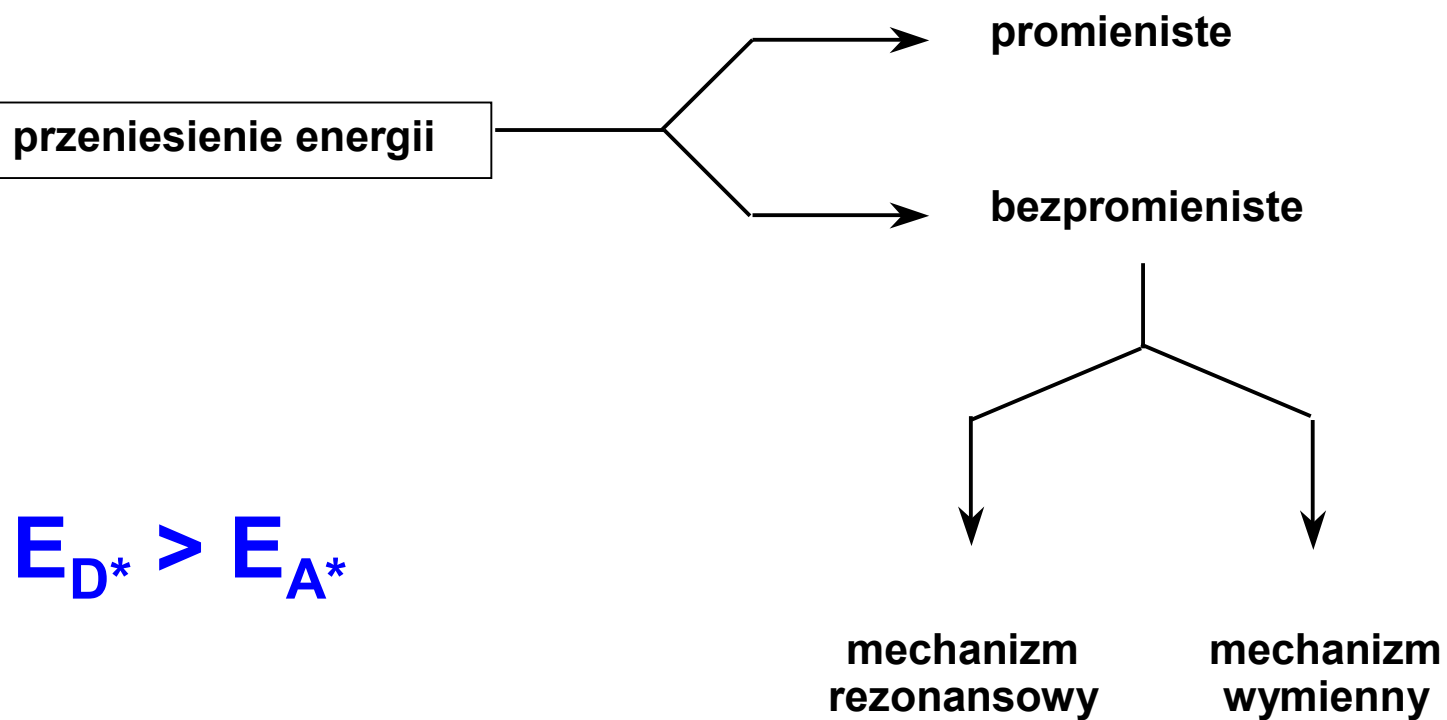
$$\frac{1}{\Phi_Q} = \frac{1}{\eta_Q} \left(1 + \frac{1}{k'_q \tau_T^0 [Q]} \right)$$

zmodyfikowane równanie Sterna-Volmera

$$\eta_Q = k''_e / (k''_e + k''_d + k''_r)$$

(observation of any process from Q^* gives a direct evidence for the participation of energy transfer)

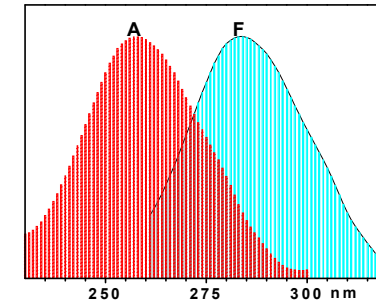
Mechanizmy przenoszenia energii donor (D) i akceptor (A) energii wzbudzenia



Promieniste przeniesienie energii



- ❑ nie ma zmian czasu życia emisji donora
- ❑ obserwowane jako efekt filtra wewnętrznego (II rodzaju)
- ❑ wydajność procesu przeniesienia energii – proporcjonalna do ϕ_F (D) oraz absorpcji A w zakresie nakrywania się widm
- ❑ prawdopodobieństwo reabsorpcji $h\nu$ przez A – odwrotnie proporcjonalne do kwadratu odległości między cząsteczkami D^* oraz A



$$\int_0^{\infty} f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu}) d(\tilde{\nu})$$

Bezpromieniste przekazywanie energii

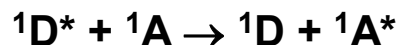


zmiana czasu życia stanu wzbudzonego

- ❖ mechanizm rezonansowy (Förstera)
- ❖ mechanizm wymienny (Dextera)

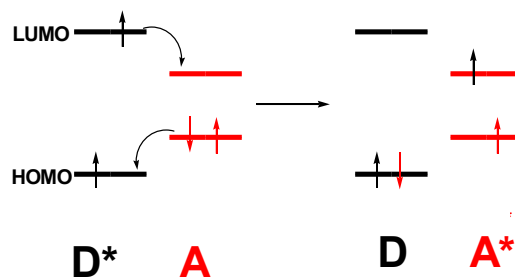
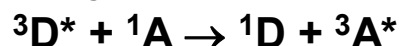
Förster

- przejścia bezpromieniste w D oraz A są sprzężone
- pomiędzy D* i A oddziaływanie (dipol-dipol)
- układy (D* + A) i (D + A*) są izoenergetyczne
- dalekozasięgowe (odległość pomiędzy D* oraz A ≤ 10 nm)
- w pełni dozwolone przeniesienie energii singlet–singlet (D oraz A nie zmieniają swojej multipletowości)



Dexter

- wymienny
- krótkozasięgowy, wymagane przestrzenne nakrywanie orbitali donora i akceptora
- przeniesienie energii tryplet–tryplet dozwolone tylko wg mechanizmu Dexter'a:



wg P. Suppan, *Chemia i światło*,
PWN, W-wa, 1977



stała szybkości przekazywanie energii (Förster)

$$k_{pe} = \frac{9000 (\ln 10) \kappa^2 \Phi_D}{128 \pi^5 N n^4 \tau_D R^6} \times \int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu}) \frac{1}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}$$

gdzie:

N – liczba Avogadro

Φ_D – wydajność kwantowa emisji donora

n – współczynnik załamania ośrodka

τ_D – czas życia stanu wzbudzonego donora

R – odległość pomiędzy wzbudzonym donorem D^* i akceptorem A

κ – czynnik określony przez przestrzenne orientacje wektorów momentów przejścia,
średnia wartość $\kappa^2 = 2/3$

$f_D(\tilde{\nu})$ – funkcja określająca spektralny rozkład emisji donora znormalizowany do jedności
(tzn. $\int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$)

$\varepsilon_A(\tilde{\nu})$ – molowy współczynnik absorpcji akceptora dla liczby falowej (w cm^{-1}).

Dla $k_{pe} = \frac{1}{\tau_D}$ otrzymujemy:

R_0 – odległość krytyczna
– odległość między
donorem i akceptorem przy
której $k_{pe} = 1/\tau_D$

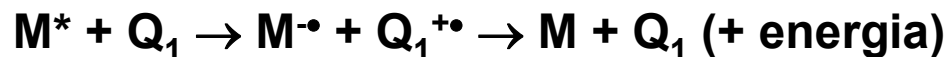
$$R_0^6 = \frac{9000 (\ln 10) \kappa^2 \Phi_D}{128 \pi^5 N n^4} \times \int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu}) \frac{1}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}$$



Przeniesienie elektronu w stanie wzbudzonym



M^* = donor e; Q = akceptor e



M^* = akceptor e; Q = donor e

➤ fotoindukowane p. e. – wygaszanie fizyczne jeśli po procesie niezmiennione (chemicznie) M i Q (Q_1)

$$\Delta G = E_{\text{oks}}(D) - E_{\text{red}}(A) + C - E^*$$

Rehm-Weller

E^* – energia reaktywnego stanu wzbudzonego (S_1 lub T_1)

E_{oks} – potencjał utleniania

E_{red} – potencjał redukcji

C – człon kulombowski