

Fotochemie, UV/VIS spektroskopie

Jan Řezáč

UOCHB AV ČR

28. listopadu 2019

- Interakce elektromagnetického záření s hmotou

- 1 Kvantová mechanika
- 2 Nezářivé procesy
- 3 Zářivé přechody
- 4 "Klasická" fotochemie
- 5 Zajímavé aplikace

Kvantová mechanika

Světlo

- Energie fotonů ve viditelném spektru

Barva	λ (nm)	E (kJ/mol)
IR	>1000	<120
Červená	700	170
Žlutá	580	210
Modrá	470	250
UV	<300	>400

- V molekule těmto energiím odpovídají

Světlo

- Energie fotonů ve viditelném spektru

Barva	λ (nm)	E (kJ/mol)
IR	>1000	<120
Červená	700	170
Žlutá	580	210
Modrá	470	250
UV	<300	>400

- V molekule těmto energiím odpovídají elektronové přechody

Výpočty excitovaných stavů

- Základní stav je definovaný variačním principem
- Výpočet excitovaných stavů složitější
- Excitovaný stav
 - může mít jiný spin
 - může mít jinou symetrii
 - další řešení CI
- Multireferenční metody - kombinace stavů vzniklých excitací základního stavu
- B-O aproximace přestává platit když je energetický rozdíl mezi stavy malý

Elektronově excitované stavy

- Co charakterizuje určitý elektronický stav?
- Jak rychlý je přechod mezi nimi?
- Jak se mění spin?

Povrchy potenciální energie

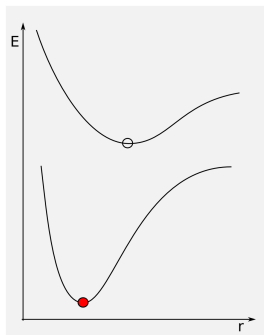
- Povrch potenciální energie (PES)
- Koncept založený na B-O aproximaci

$$E = E(\vec{r}_{N1}, \vec{r}_{N2}, \dots)$$

- Pro dvouatomovou molekulu jednorozměrný
- Více rozměrů může být zobrazeno pomocí reakční koordináty

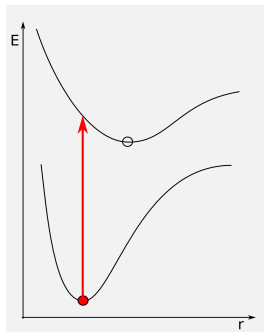
Franck-Condonův princip

- Geometrie excitovaného stavu jiná než v základním stavu
- Elektronový přechod rychlejší než změna polohy jader \rightarrow vertikální přechod



Franck-Condonův princip

- Geometrie excitovaného stavu jiná než v základním stavu
- Elektronový přechod rychlejší než změna polohy jader \rightarrow vertikální přechod
- Co s přebytečnou energií fotonu?



Franck-Condonův princip

- Nejen elektronová, ale i vibrační excitace (...)
- Pravděpodobnost určena tranzitním dipólovým momentem, $P \sim |\mu_{fi}|^2$

$$\mu_{fi} = \langle f | \boldsymbol{\mu} | i \rangle = \langle \epsilon_f \nu_f | \boldsymbol{\mu} | \epsilon_i \nu_i \rangle$$

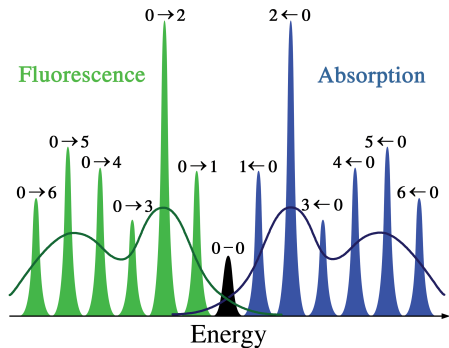
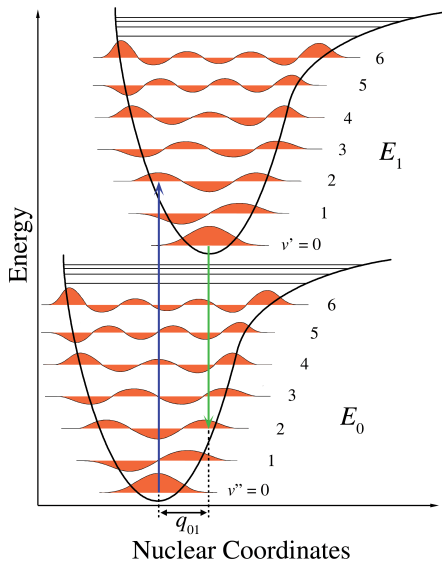
$$\boldsymbol{\mu} = -e \sum_{el} r + e \sum_{nuc} ZR$$

$$\mu_{fi} = \boldsymbol{\mu}_{\epsilon_f, \epsilon_i} S(\nu_f, \nu_i)$$

$$S(\nu_f, \nu_i) = \langle \nu_f | \nu_i \rangle$$

- Spin, symetrie \rightarrow výběrová pravidla

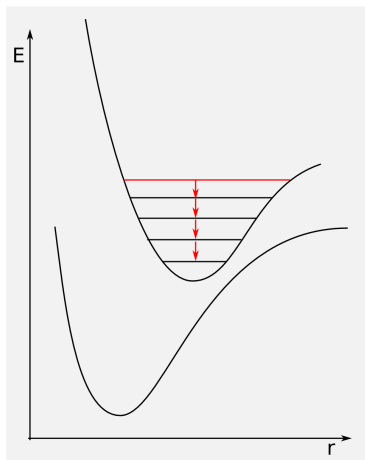
Franck-Condonův princip



Nezářivé procesy

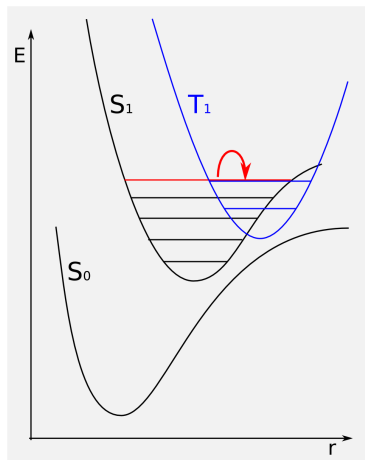
Vibrační relaxace

- Po el. excitaci je molekula v excitovaném vibračním stavu
- Excitace je lokalizovaná
- Ekvilibrace mezi více stupni volnosti
 - Intramolekulární - ???
 - Mezi molekulami - interakce, srážky
- Většinou až do základního stavu



Přechod do stavu s jiným spinem

- (Mezisystémové křížení)
- V ideálním případě zakázaný
- Důsledek spin-orbitální interakce

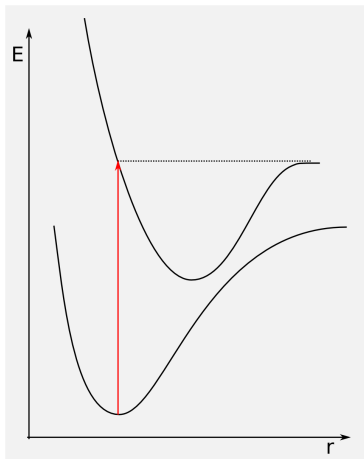


Fotodisociace

- Různé mechanismy

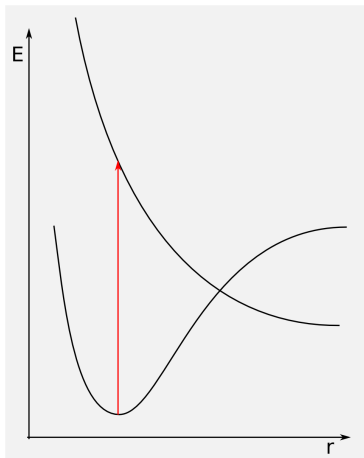
Fotodisociace

- Různé mechanismy
- Excitace do vib. kontinua



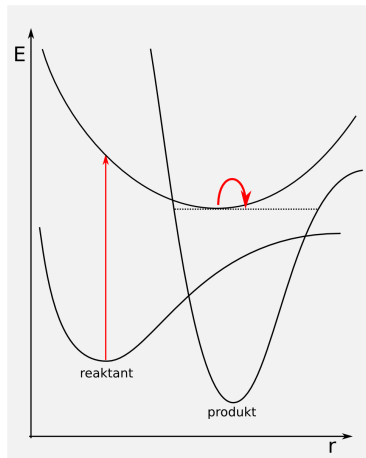
Fotodisociace

- Různé mechanismy
- Excitace do vib. kontinua
- Disociativní stav



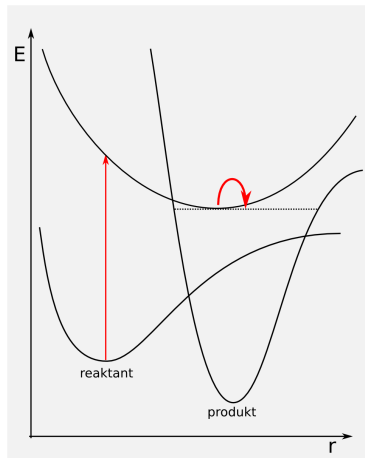
Chemická reakce

- Změna geometrie v excitovaném stavu
- Relaxace do základního stavu produktu



Chemická reakce

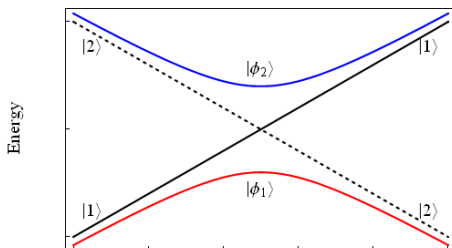
- Změna geometrie v excitovaném stavu
- Relaxace do základního stavu produktu



Jsou takové přechody možné?

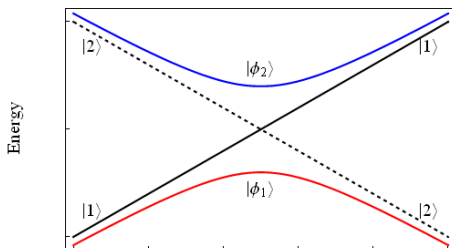
Vyhnuté křížení

- (Avoided crossing)
- Důsledek B-O aproximace:
- Stavy se stejnou symetrií se nekříží (diatomika)
- Ve větších molekulách málo pravděpodobné

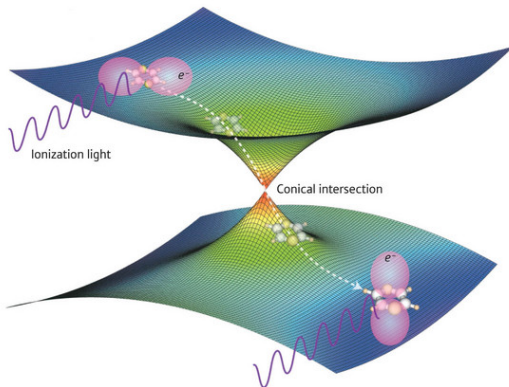


Vyhnuté křížení

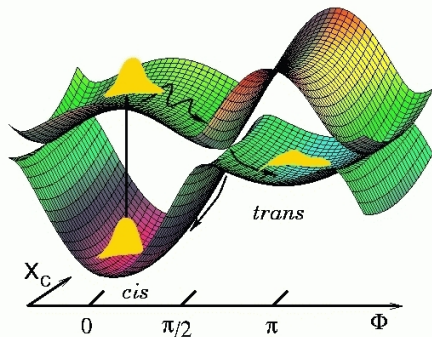
- Ve skutečnosti neadiabatický jev
- Pravděpodobnost závisí na
 - Spřažení stavů
 - Hybnost částic
- 3D (a více) povrch - kónické intersekce



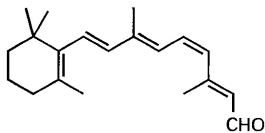
Kónické intersekcce



Kónické intersekcce



Rhodopsin, fotoizomerizace retinalu



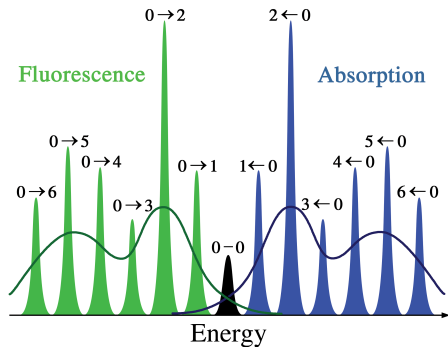
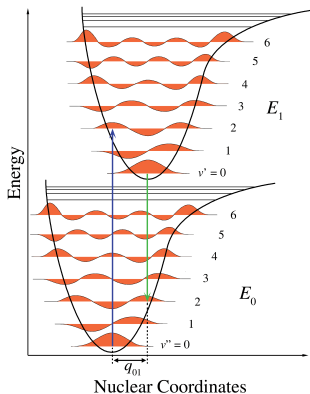
Zářivé přechody

Fluorescence

- Přeskok do nižšího stavu spojený s emisí
- Stav se stejným spinem (proč?)
Foton má spin 1
- Rychlý proces, ns
- Zhášení interakcí s okolím (solvent)

Absorpční a emisní spektrum

- Posunuté, zrcadlení

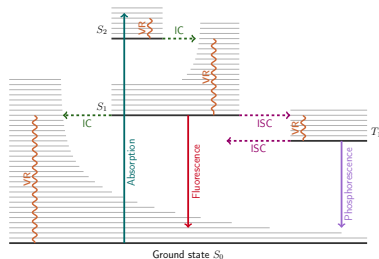


Fosforescence

Jablonskiho diagram

Perrin – Jablonski diagram

- Přeskok $T \rightarrow S$ spojený s emisí
- 'Zakázaný' = málo pravděpodobný
- Dlouhá doba života T stavu
- výsledný proces pomalý, až hodiny



Legend

- IC Internal Conversion, $S_i \rightarrow S_j$ non radiative transition.
- ISC InterSystem Crossing, $S_i \rightarrow T_j$ non radiative transition.
- VR Vibrational Relaxation.

Fotoionizace

- $h\nu > IP$
- Lze vyrazit elektron z různých orbitalů
- Fotoelektronová spektroskopie (PES)
 - Měří se kinetická energie vyraženého elektronu
 - Určení ionizačních potenciálů
 - energie orbitalů (Koopmansův teorém)
 - ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) - RTG záření, studium povrchů, core orbitaly, měří se posuny způsobené okolím

"Klasická" fotochemie

"Fotochemické zákony"

- 1) K reakci dochází působením světla
- 2) Fotoekvivalence, Stark-Einsteinův zákon: Každý foton aktivuje jednu molekulu
- Použití fotochemických reakcí v průmyslu

"Fotochemické zákony"

- 1) K reakci dochází působením světla
- 2) Fotoekvivalence, Stark-Einsteinův zákon: Každý foton aktivuje jednu molekulu

- Použití fotochemických reakcí v průmyslu
- Radikálová polymerizace
- Halogenace ($Cl_2 \rightarrow Cl \cdot + Cl \cdot$)

Kvantový výtěžek

$$Q = \frac{N}{N_{foton}}$$

- Účinnost fluorescence, $Q = N_{emise}/N_{absorpce}$
- Reakce $Q = N_{produkt}/N_{foton}$
- U řetězových radikálových reakcí může být $\gg 1$

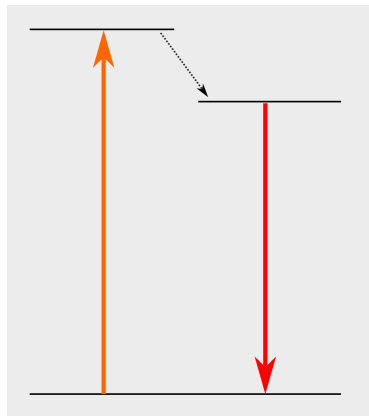
Zajímavé aplikace

Lasery

- Stimulovaná emise
 - Emise vyvolaná působením dalšího fotonu
 - Emitovaný foton je koherentní
- Podmínky fungování
 - Excitovaný stav musí mít dlouhou dobu života
 - Inverze populací
 - Rezonance v kavitě

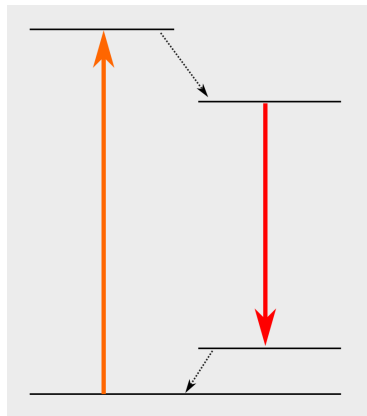
Lasery

- Podmínky splňuje trojstavový systém
- Čtyřstavový může být účinnější



Lasery

- Podmínky splňuje trojstavový systém
- Čtyřstavový může být účinnější



Vícefotonová spektroskopie

- Doufotonové jevy málo pravděpodobné
- Jiná výběrová pravidla

Izotopová separace

- Různé izotopy se liší energií vibračních (i elektronových) stavů
- Specifická excitace
- Ionizace, separace v el. poli
- Molekuly: 2 lasery, IR + UV