

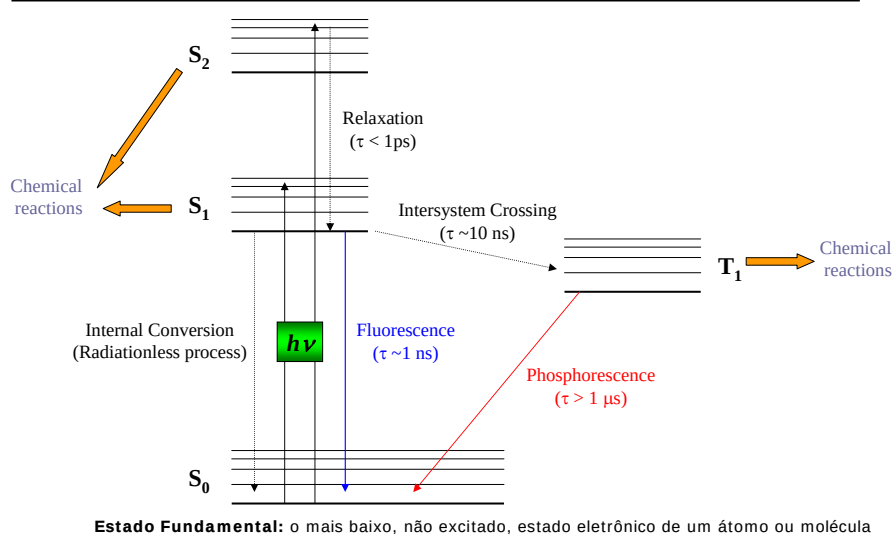
Fotoquímica

Aula 4

Mecanismos de Absorção e Emissão de Energia

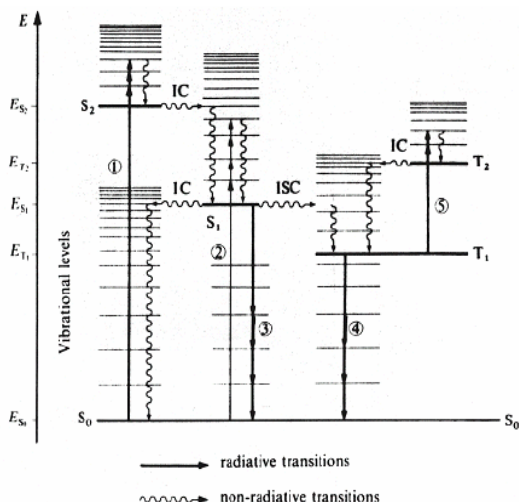
Prof. Amilcar Machulek Junior
IQ/USP - CEPEMA

Diagrama de Jablonski



Processos fotofísicos

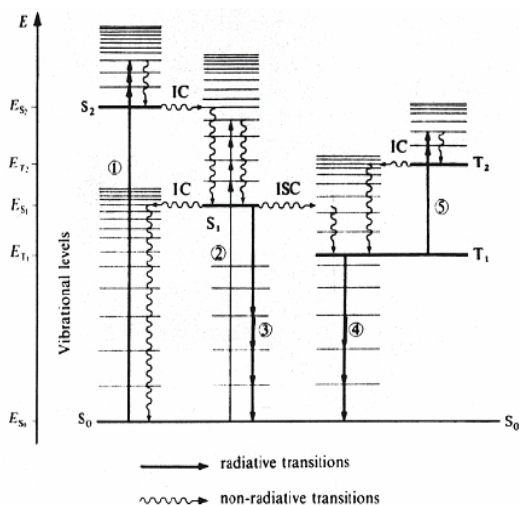
transições não radiativas



conversão interna (IC): entre um estado excitado e um estado de menor energia de mesma multiplicidade. Em geral, a diferença de energia S_2-S_1 é tal que os níveis vibracionais dos dois estados se sobrepõem (10^{-13} - 10^{-12} s). As reações fotoquímicas ocorrem a partir de S_1 . A IC $S_1 \rightarrow S_0$ é mais lenta (10^{-12} - 10^{-6} s) e, sua probabilidade, menor. A velocidade da IC entre estados tripleto é da mesma ordem de grandeza das transições singleto correspondentes.

Processos fotofísicos

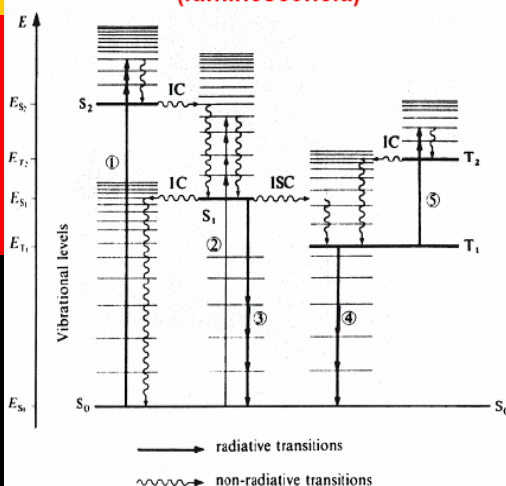
transições não radiativas



cruzamento inter-sistemas ou interconversão (ISC): ocorre entre estados de multiplicidades diferentes, devido ao acoplamento *spin*-órbita ou se a diferença energética entre estados singleto e tripleto for pequena (acoplamento vibracional). A ISC é mais lenta ($S_1 \rightarrow T_1$, 10^{-11} - 10^{-6} s; $T_1 \rightarrow S_0$, 10^{-7} - 10 s). A vida do estado T_1 é mais longa que a do estado S_1 , de modo que a maior parte das reações fotoquímicas bimoleculares ocorre a partir do estado tripleto.

Processos fotofísicos

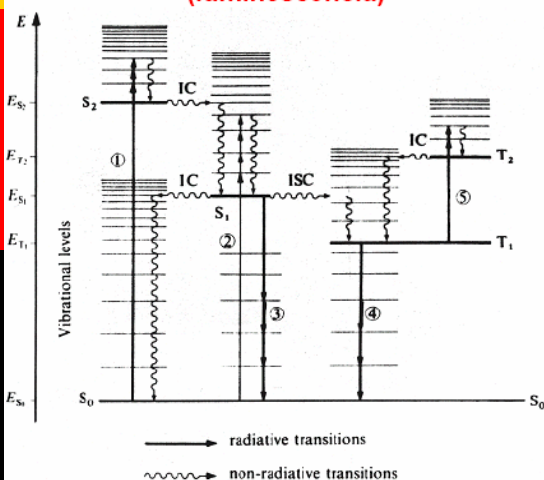
transições radiativas (luminescência)



fluorescência: a emissão de radiação ocorre entre estados de mesma multiplicidade, originando-se a partir dos níveis vibracionais zero dos ES. Sua duração é de 10^{-12} - 10^{-6} s, sendo limitada pela velocidade dos processos competitivos a partir de S_1 . Em particular, se a diferença de energia entre S_2 e S_1 é similar à diferença entre S_0 e S_1 , a fluorescência do S_2 pode competir com a IC. A fluorescência é observada à temperatura ambiente para muitos compostos em solução.

Processos fotofísicos

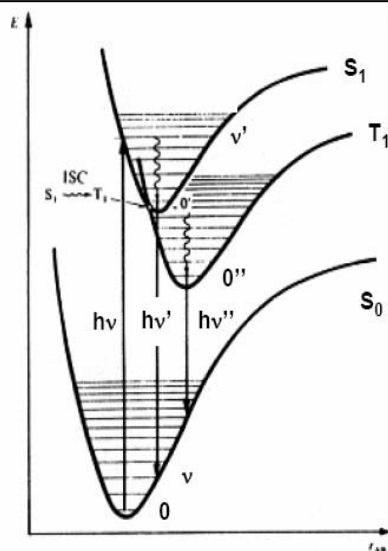
transições radiativas (luminescência)



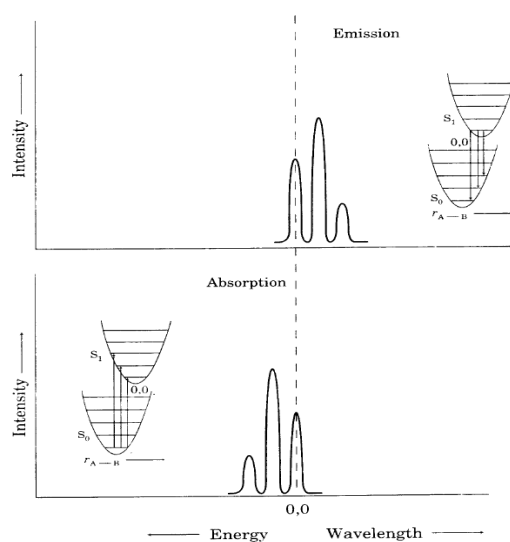
fosforescência: a emissão de radiação ocorre entre estados de multiplicidade diferente, originando-se a partir dos níveis vibracionais zero dos ES. Essa transição é proibida pelo *spin*, sendo um fenômeno mais lento que a fluorescência (10^{-7} - 10 s). À temperatura ambiente, a velocidade de desativação de estados tripleto por colisões é maior que a velocidade de fosforescência.

Processos fotofísicos

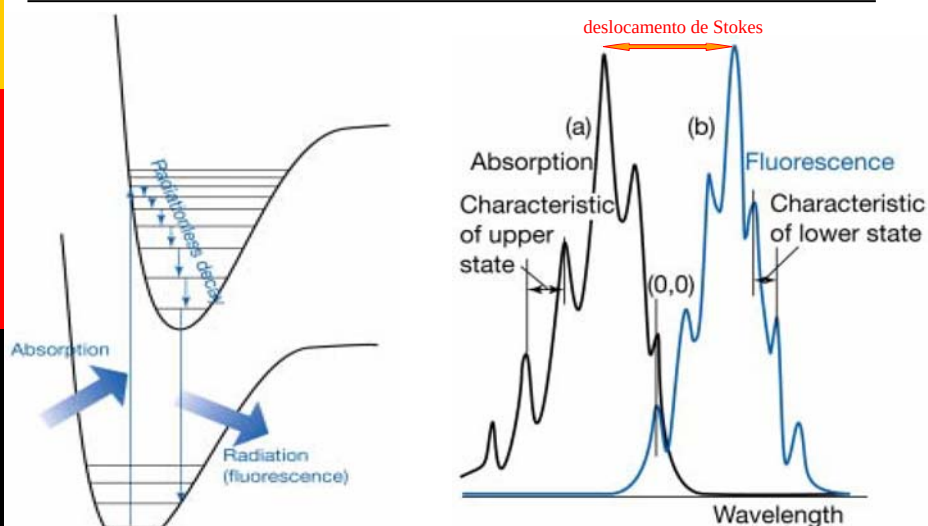
Lei de Stokes: a emissão é uma transição vertical (princípio de Franck-Condon), de modo que $S_1(0') \rightarrow S_0(v)$. A energia da emissão é menor que a da excitação direta ($h\nu > h\nu' > h\nu''$), e os espectros de emissão são deslocados para a direita.



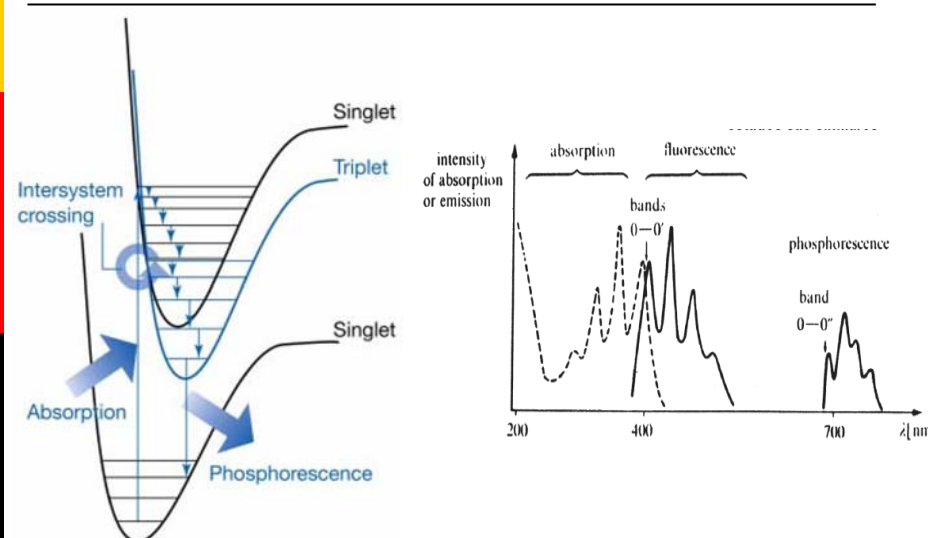
Processos fotofísicos



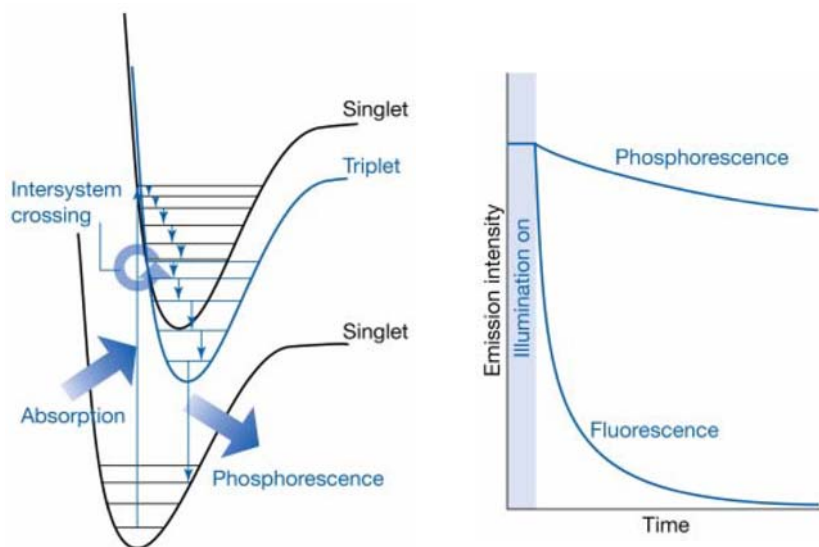
Processos fotofísicos: Fluorescência



Processos fotofísicos: Fosforescência

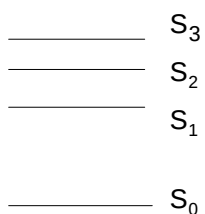


Processos fotofísicos: Fluorescência e Fosforescência



Regra de Kasha

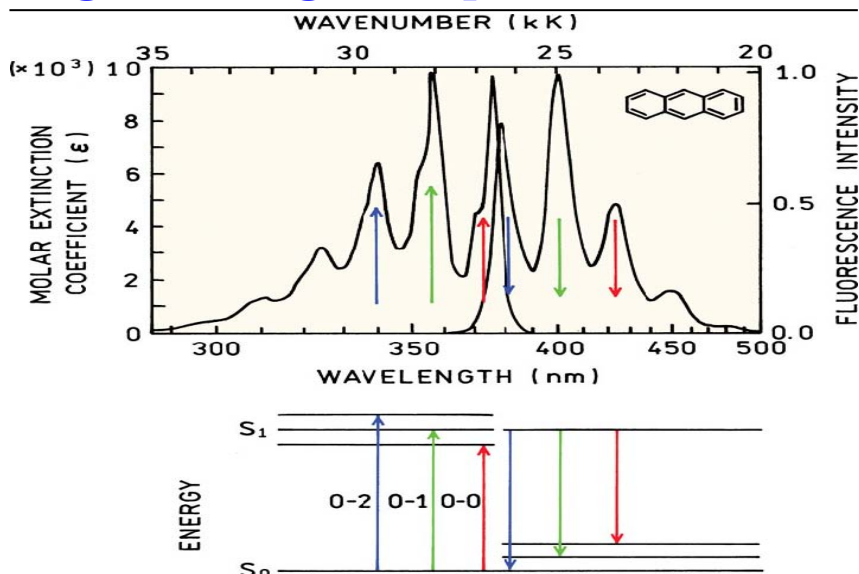
- A emissão ocorre do nível eletrônico excitado de mais baixa energia.
- Em geral $E(S_2) - E(S_1) \ll E(S_1) - E(S_0)$



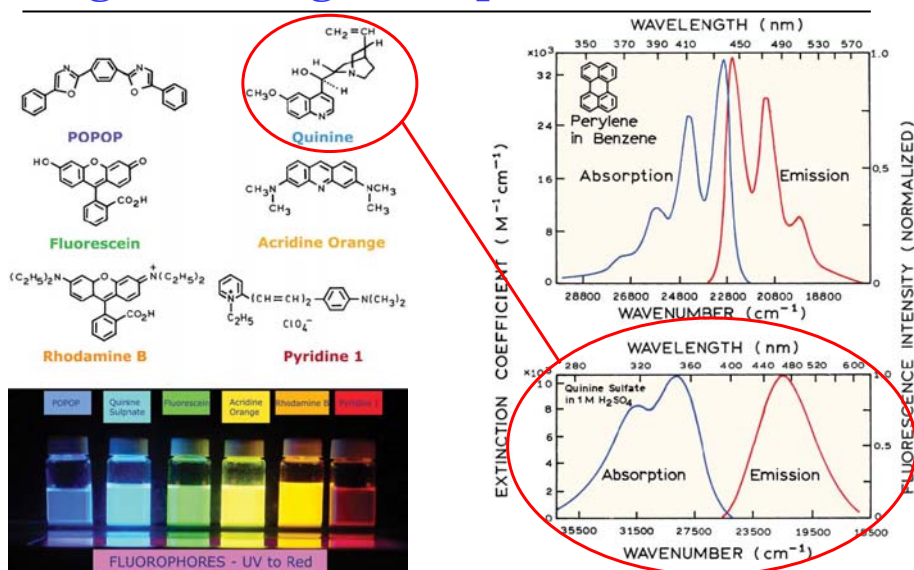
Assim, ocorre
C.I. entre os mais
altos estados do
singlete

Exceção: azuleno – $S_2 - S_1 \approx S_1 - S_0$

Regra da Imagem “espelho”



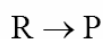
Regra da Imagem “espelho”



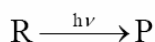
Para todos os processos fotoquímicos primários:

Rendimento quântico

$$\sum \Phi \leq 1$$



$$Y = \frac{n^\circ \text{ mols de P formados}}{n^\circ \text{ mols de R reagidos}}$$



$$\Phi_\lambda = \frac{n^\circ \text{ moléculas reagidas ou formadas (n^\circ \text{ eventos})}}{n^\circ \text{ de fótons absorvidos pelo sistema}} = \frac{\Delta n}{N_a(\lambda)} = \frac{dn/dt}{P_a(\lambda)}$$

método analítico

actinometria

O rendimento quântico depende essencialmente do processo. Se cada fóton absorvido produz uma transformação molecular, $\Phi=1$.

Se a reação fotoquímica de interesse compete com outros processos de desativação ou outras reações, $\Phi < 1$.

Rendimento quântico

Tab. 3.7 Definitions of the quantum yield^{a)} Φ_λ and of the quantum efficiency^{b)} η of a photo-physical process^{c)} or of a photochemical reaction of a reactant M to yield a photoproduct P' (modified according to Verhoeven, 1996 and Braun et al., 1991)

Mathematical expression	Definition
$\Phi_\lambda = \frac{dn(\text{event})/dt}{\Phi_p^{\text{abs}}}$	Universally valid: Number n of events per unit time divided by the number of photons absorbed during this period
$\Phi_\lambda = \frac{dn(M)/dt}{\Phi_p^{\text{abs}}}$	Number n of reactant molecules M consumed per unit time divided by the number of photons absorbed during this period ^{d)}
$\Phi_\lambda = \frac{dn(P')/dt}{\Phi_p^{\text{abs}}}$	Number n of photoproduct molecules P' formed per unit time divided by the number of photons absorbed during this period ^{d)}
$\eta = \frac{dm(P')/dt}{\Phi_p^{\text{abs}}(\lambda_1-\lambda_2)} \neq \Phi_\lambda$	Ratio of the number m of photoproduct molecules formed per unit time to the total number of photons absorbed in the spectral region $\lambda_1-\lambda_2$ during this period ^{e)}

a) Based on the number of absorbed photons Φ_p^{abs} , i.e. on the absorbed photon flow (not on the incident photons!) at a stated wavelength λ .

b) based on the number of absorbed photons of polychromatic UV/VIS radiation in a defined spectral region $\lambda_1-\lambda_2$.

c) for example, quantum yield of fluorescence Φ_F , phosphorescence Φ_{Ph} , internal conversion Φ_{IC} , intersystem crossing Φ_{ISC} .

d) if no photophysical processes or photochemical side reactions occur, the rate of reactant diminution equals the rate of photoproduct formation: $-dn(M)/dt = dn(P')/dt$.

e) accordingly, this definition holds for the diminution of reactant molecules. If the quantum yield Φ of a photochemical system is independent of the wavelength range $\lambda_1-\lambda_2$, then $\eta = \Phi_\lambda$.

Rendimento quântico

Fatores que afetam o rendimento quântico:

- comprimento de onda da radiação UV/VIS;
- espectro de absorção da espécie absorvedora;
- pH;
- concentração da espécie absorvedora;
- temperatura;
- solvente;
- concentração de oxigênio dissolvido.

Rendimento quântico

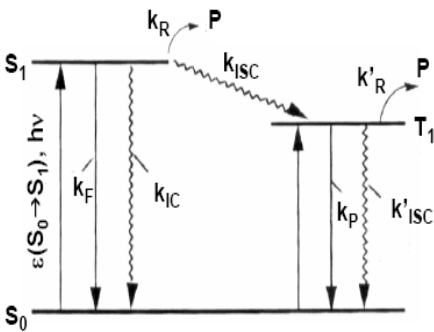
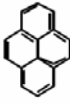
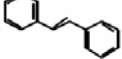
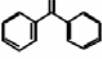


Table 1.4 Electronic excitation and deactivations processes of excited state singlet S_1 and triplet T_1

Reaction	Equation	Reaction rate ^a
Absorption	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	P_a
Fluorescence	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$	$k_F[S_1]$
Internal conversion	$S_1 \rightarrow S_0$	$k_{IC}[S_1]$
Intersystem crossing	$S_1 \rightarrow T_1$	$k_{ISC}[S_1]$
Monomolecular reaction	$S_1 \rightarrow P$	$k_R[S_1]$
Phosphorescence	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$	$k_P[T_1]$
Intersystem crossing	$T_1 \rightarrow S_0$	$k'_{ISC}[T_1]$
Monomolecular reaction	$T_1 \rightarrow P$	$k'_R[T_1]$

^a P_a : photon absorption rate [$\text{einstein} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]; k : rate constants [s^{-1}]; $[S_1]$ and $[T_1]$: concentrations of excited species S_1 and T_1 [$\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$].

Rendimento quântico: rigidez molecular

Fluorescence quantum yields		
	Φ_F	
	0.2	π, π^* , rigid
	0.7	π, π^* , rigid
	0.05	π, π^* , flexible
	0.001	n, π^* , flexible, small ST gap
	< 0.0001	n, π^* , flexible, very small ST gap

Rendimento quântico: eficiência

Quantum yield and state efficiency

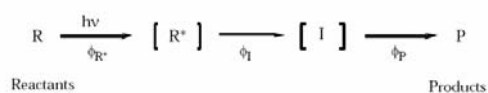
Quantum yield:

$$\Phi = \frac{\text{moles of a given species formed or destroyed}}{\text{moles of photons absorbed by the system}}$$

A mole of photons is also called an Einstein

State efficiency:

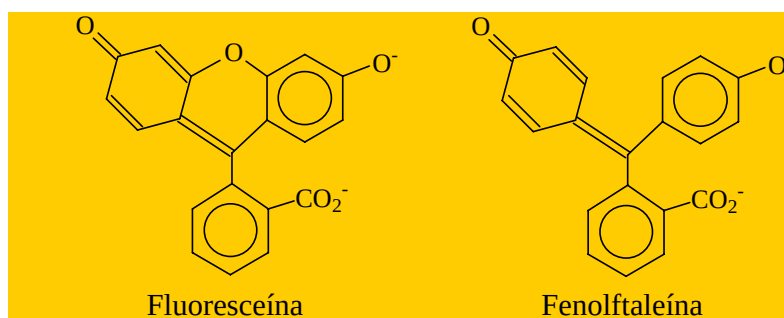
$$\phi = \frac{\text{moles of a given species formed or destroyed}}{\text{moles of a given state formed by absorption of an Einstein}}$$



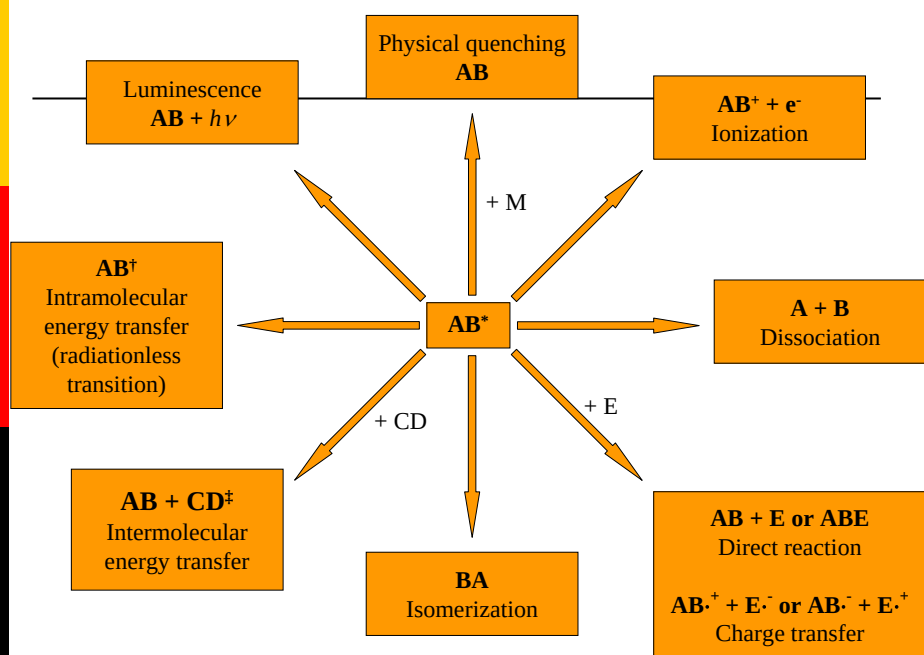
$$\Phi_P = \Phi_{R^*} \times \phi_I \times \phi_P$$

Exercício 1:

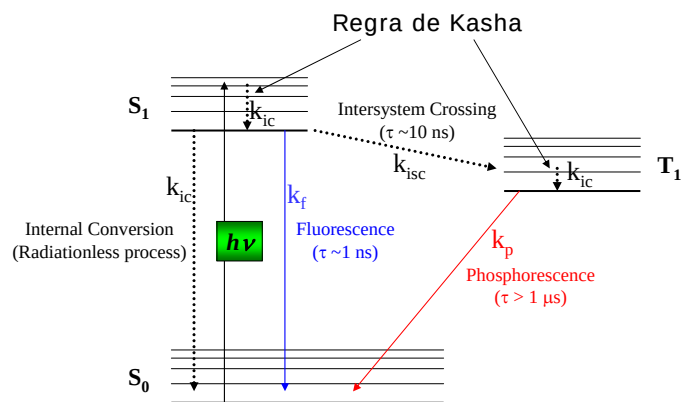
- A fluoresceína é uma das moléculas mais fluorescentes que conhecemos. Em comparação, a fenolftaleína é completamente não fluorescente. Explique esta diferença baseada nas características estruturais destas duas moléculas.



Caminhos de espécies fotoexcitadas



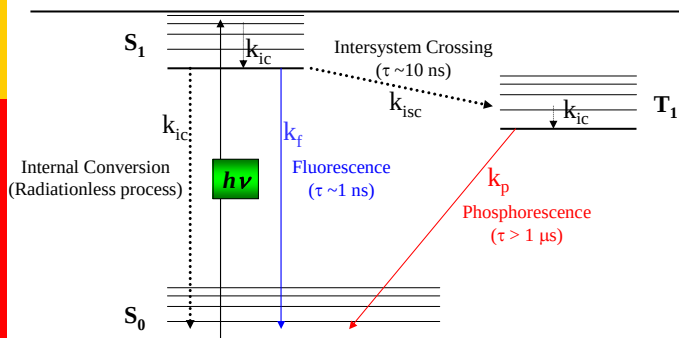
Cinética Fotofísica



$$\tau_r = 1/A_{ba} \text{ (tempo de vida radiativo)} \xrightarrow{\text{taxa de emiss\~ao espont\~anea}} k_f = A_{ba} = 1/\tau_r$$

A_{ba} = taxa de desativação

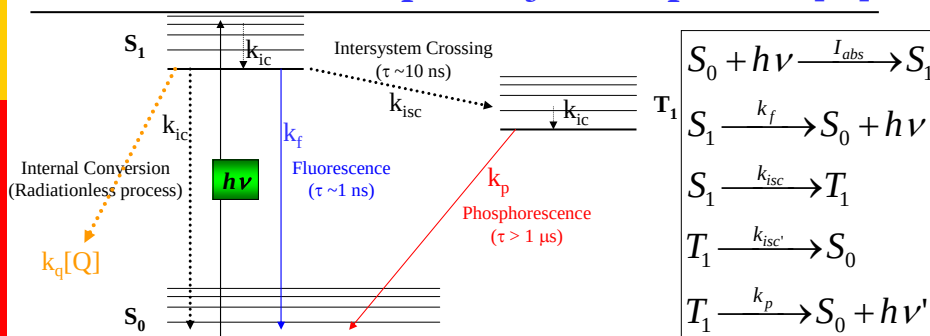
Cinética Fotofísica



$$\Phi_F = k_f / (k_f + k_{ic} + k_{isc})$$

$$\Phi_F = 1$$

Cinética Fotofísica: presença de supressor [Q]



Intensidade de fluorescência é:

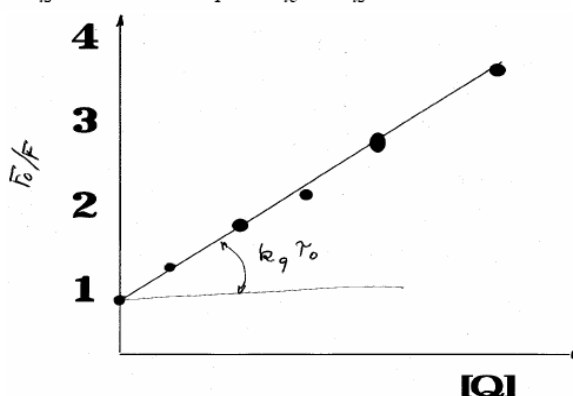
$$F \propto \Phi = \frac{k_F}{k_F + k_{ic} + k_{is} + k_q [Q]}$$

Cinética Fotofísica: presença de supressor [Q]

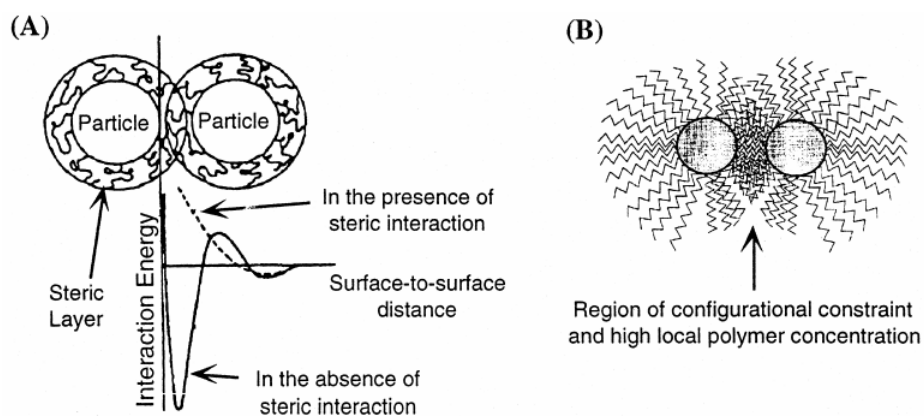
A razão da intensidade de fluorescência com e sem o supressor é:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{k_F + k_{ic} + k_{is} + k_q [Q]}{k_F + k_{ic} + k_{is}} = 1 + \frac{k_q [Q]}{k_F + k_{ic} + k_{is}} = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

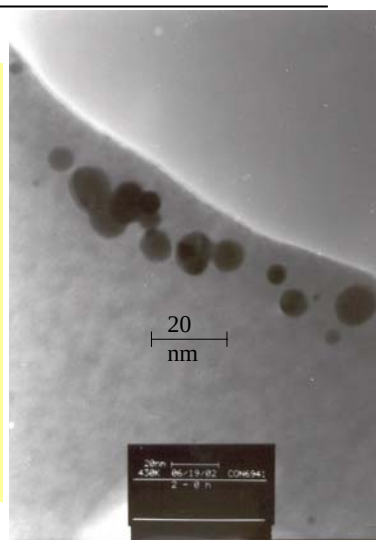
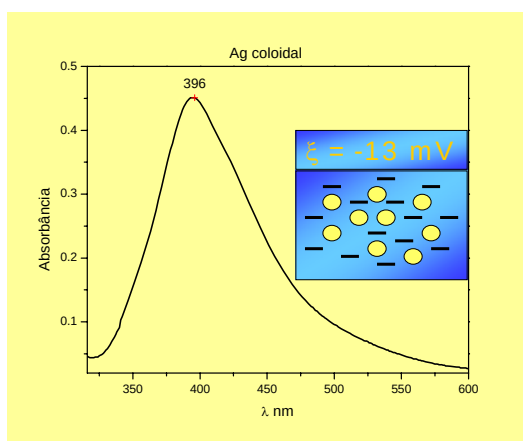
Esta é a equação de Stern-Volmer. A taxa de supressão colisional k_q pode ser obtida graficando F_0/F versus $[Q]$.



Nanopartículas metálicas: estabilidade



Nanopartículas metálicas: absorção de energia



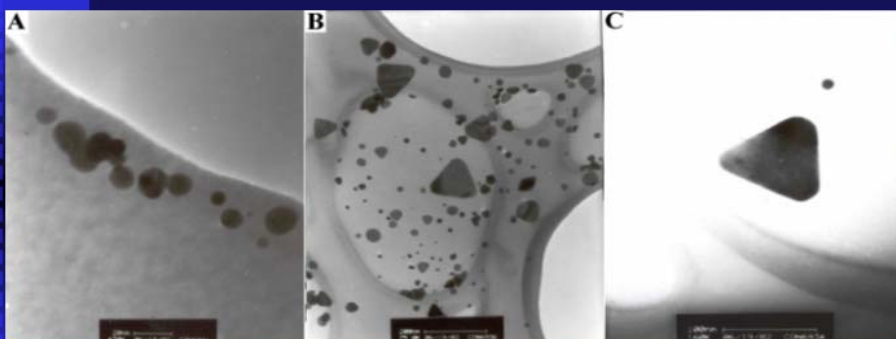
Absorção de energia por nanopartículas metálicas

Fotoconversão de nanoesferas em nanoprismas



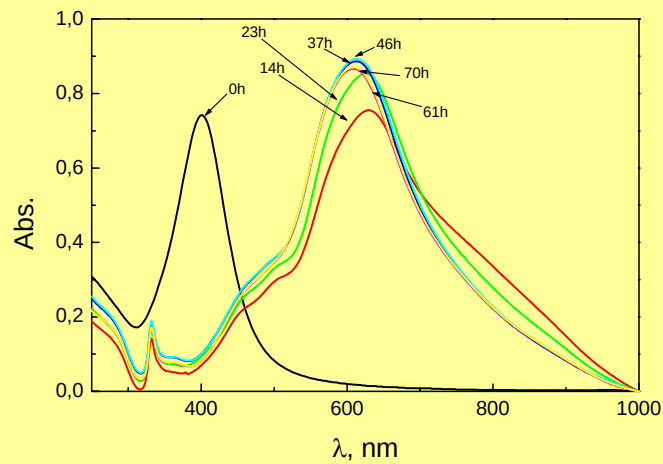
Absorção de energia por nanopartículas metálicas

Micrografias da Fotoconversão



Imagens do TEM mostrando a mudança na morfologia das partículas de Ag antes da irradiação (A) e depois de 70 horas de irradiação (B e C). As barras de escala são 20, 200 e 100 nm respectivamente.

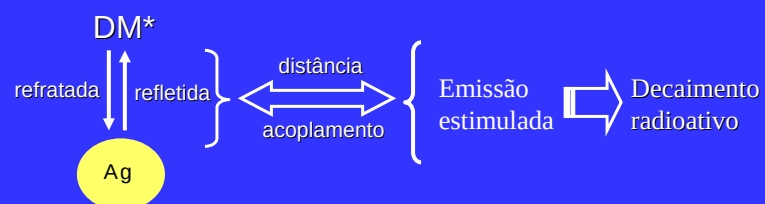
Absorção de energia por nanopartículas metálicas



Intensificação X Supressão de Fluorescência

■ Mecanismo de SEF

- Emissão↑:

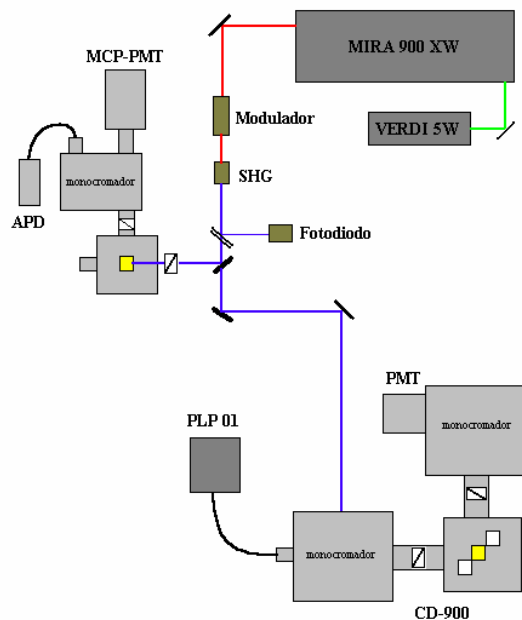


■ Mecanismo de Supressão

- Emissão↓:



Espectrômetro de Fluorescência a Laser



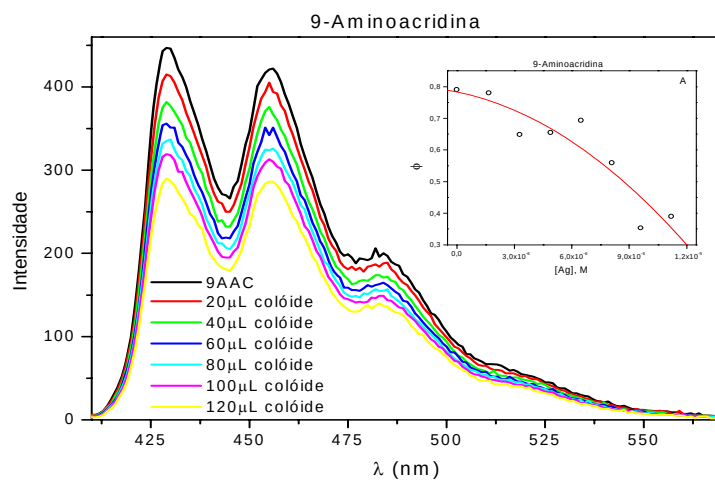
1º) CD900 lâmpada ns H_2 , fotomultiplicadora resfriada com sistema Peltier.

2º) Detectores mais rápidos, APD (SPCM-AQ-161-FC, EG&G) ou MCP-PMT (R3809U-50, Hamamatsu).

Fontes excitação:

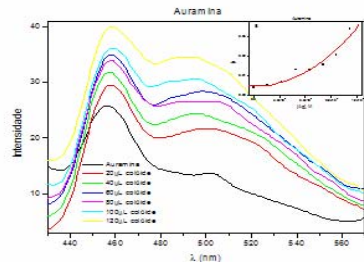
- Diodo laser (Hamamtsu PLP01) 633 nm/100 ps.
- Laser Verdi/Coherent 5W-Ti-Safira 700-900 nm/200 fs SHG 350-450 nm.

Supressão de Fluorescência



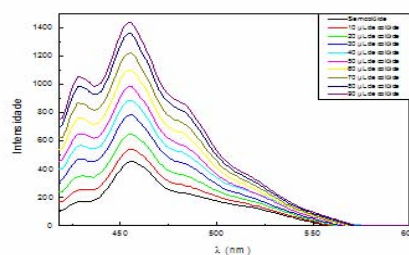
Intensificação de Fluorescência (SEF)

Auramina/Colóide



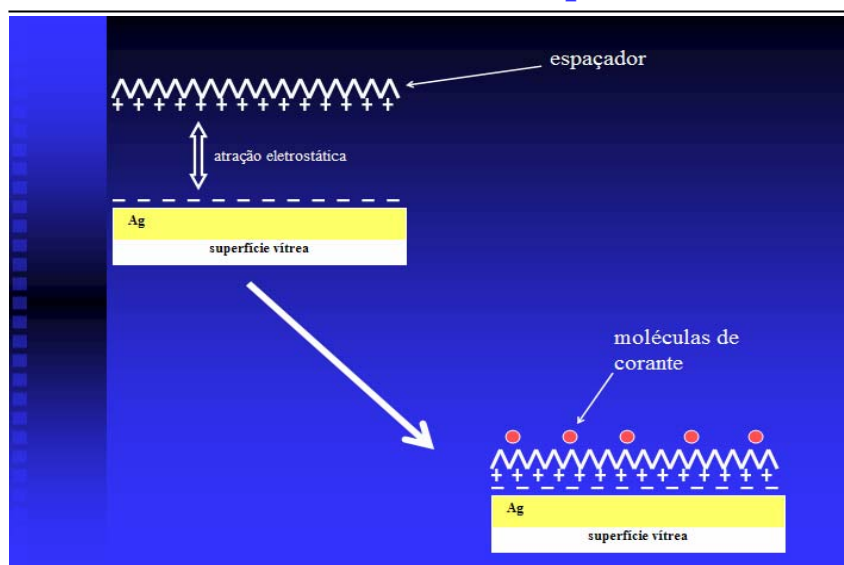
Intensidade
↑ 1,5 X

Auramina/PVP/Colóide



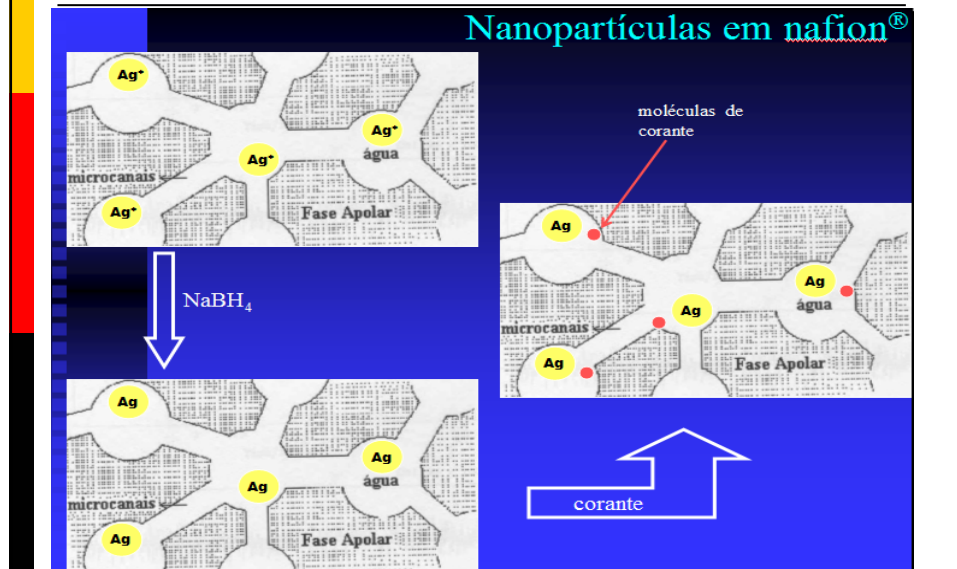
Intensidade
↑ 3,0 X

Engenharia Fotofísica: Camadas automontadas de nanopartículas metálicas



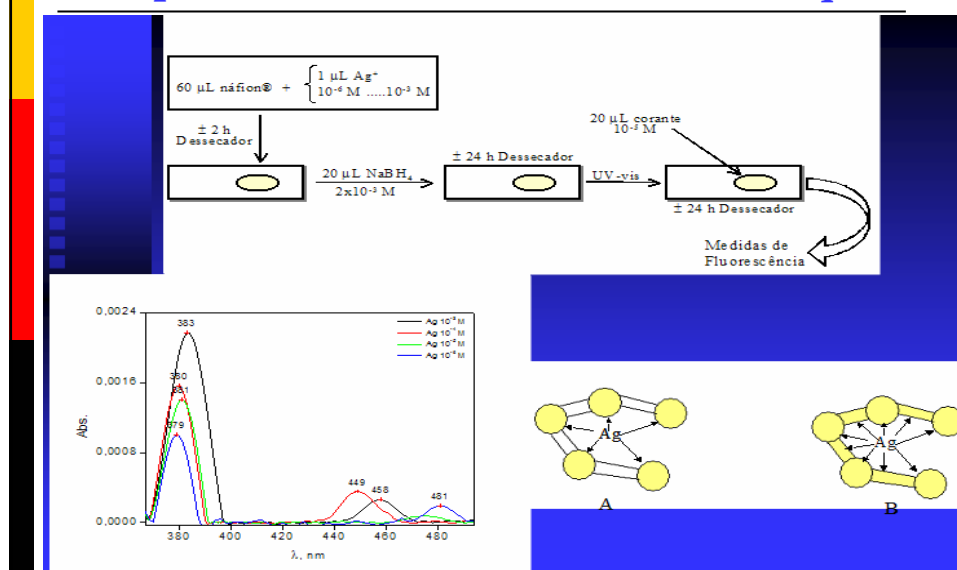
Engenharia Fotofísica:

Nanopartículas metálicas em membranas de Nafion®

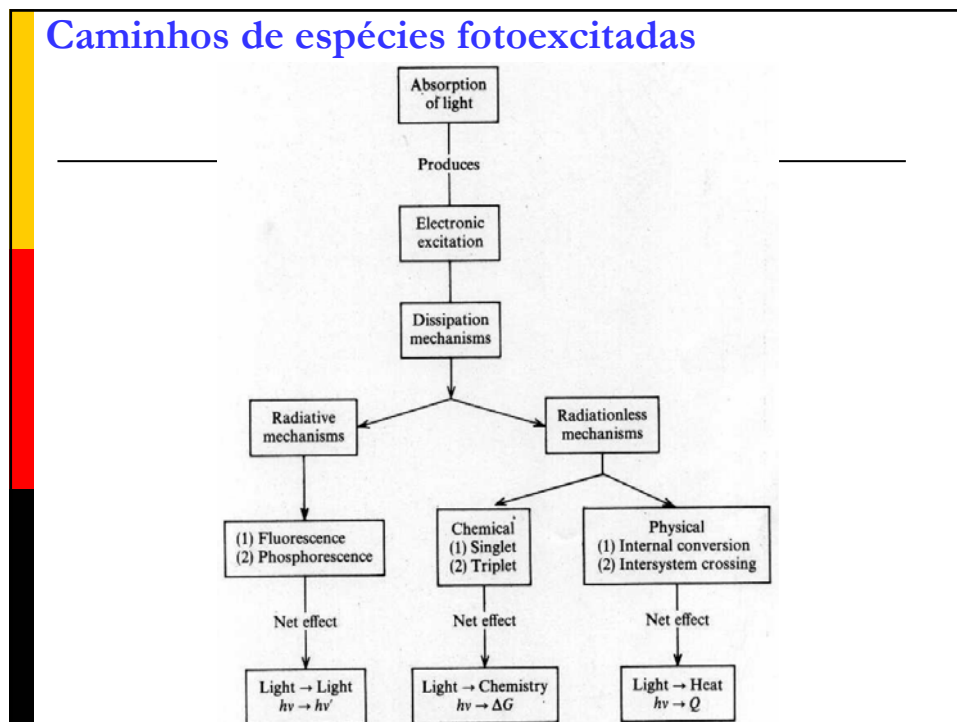


Engenharia Fotofísica:

Nanopartículas metálicas em Nafion® líquido



Caminhos de espécies fotoexcitadas



Exercício 2:

Uma radiação de comprimento de onda de 256 nm atravessou 1,0 mm de uma solução, que continha benzeno numa concentração de 0,050 mol L⁻¹, e a intensidade da radiação foi reduzida para 16% do seu valor inicial. Calcule a absorbância e o coeficiente de absorção molar da amostra. Qual seria a transmitância através de uma célula com espessura de 2,0 mm?

Exercício 2:

$$\log T = -\varepsilon[\text{benz.}]l \quad T = I/I_0$$

$$\varepsilon = -(\log T / [\text{benz.}]l)$$

$$A = \varepsilon[\text{benz.}]l = -\log T$$

$$\varepsilon = -\{(\log 0,16) / (0,05 \text{ mol} / \text{L}) \times (1,0 \text{ mm})\} = 16 \text{ L} / \text{mol} \cdot \text{mm}$$

$$A = -\log 0,16 = 0,80$$

Para uma amostra de 2,0 mm a absorvância é :

$$A = \{(16 \text{ L} / \text{mol} \cdot \text{mm}) \times (0,05 \text{ mol} / \text{L}) \times (2,0 \text{ mm})\} = 1,6$$

Segue então que a transmitância é :

$$T = 10^{-A} = 10^{-1,6} = 0,025$$

A luz emergente é reduzida para 2,5% de sua intensidade incidente.