

LQCAPF.

Fotoquímica



2 de fevereiro de 2022

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas – UFMG

Sumário

LQCAPF.

1. Processos fotoquímicos
2. Rendimento quântico
3. Mecanismo de decaimento do estado excitado simpleto
4. Extinção

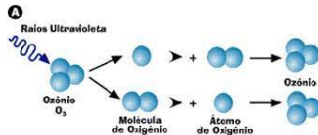
PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

- Fotoquímica: é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria resultando em uma alteração física ou em uma reação química.

Fotoquímica

LQCAPF.

- Fotoquímica: é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria resultando em uma alteração física ou em uma reação química.
- Processos:
 - Primários – Produtos formados diretamente dos estados excitados de reagentes. Ex. Fluorescência
 - Secundários – Produtos se formam a partir de intermediários formados a partir do estado excitado de um reagente. Ex. Oxigênio na fotodissociação do O_3 .



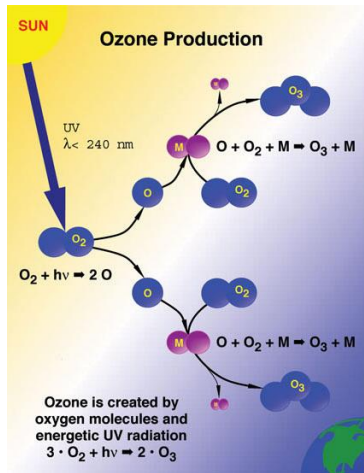
Processos fotoquímicos

LQCAPF.

- Visão: As primeiras teorias da luz foram teorias envolvendo o mecanismo da visão
- Fotossíntese: A vida no planeta requer a captura, armazenagem e liberação da energia do Sol.

Processos fotoquímicos

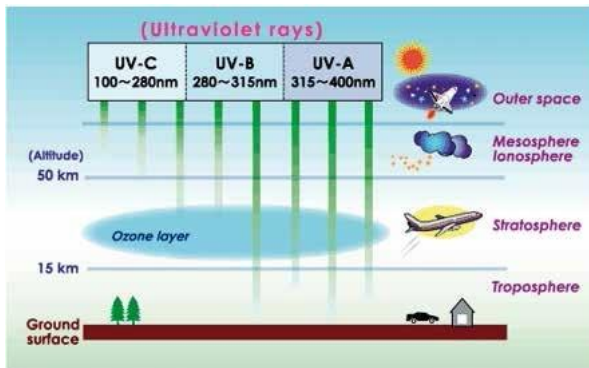
LQCAPF.



Fonte: Gabriella Fabbrocini et al., Epidemiology of Skin Cancer: Role of Some Environmental Factors, Cancers, 2, 2010 (Available via license: CC BY 3.0).

Processos fotoquímicos

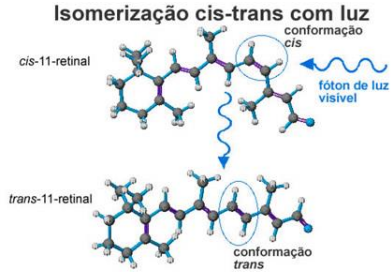
LQCAPF.



Fonte: Supre.nee / CC BY-AS (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>)

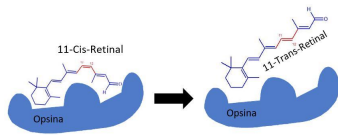
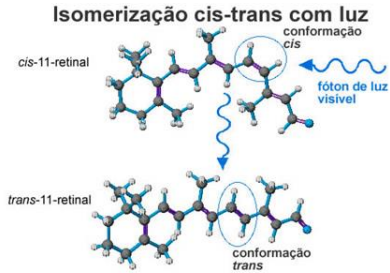
Processos fotoquímicos

LQCAPF.



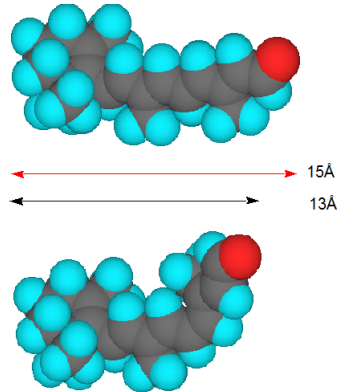
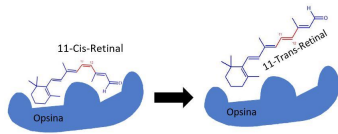
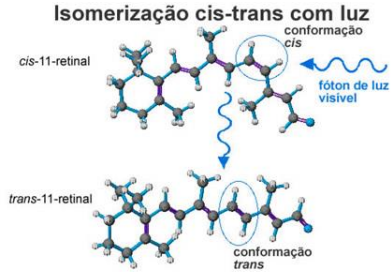
Processos fotoquímicos

LQCAPF.



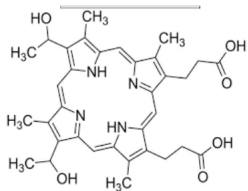
Processos fotoquímicos

LQCAPF.

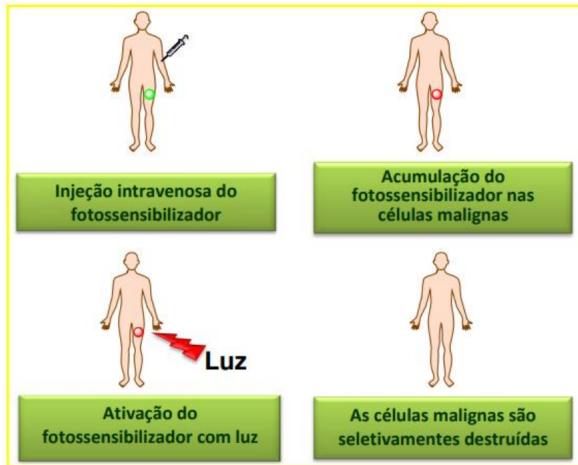
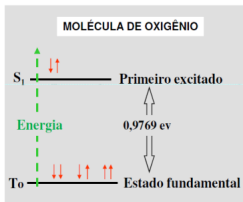


Processos fotoquímicos

LQCAPF.



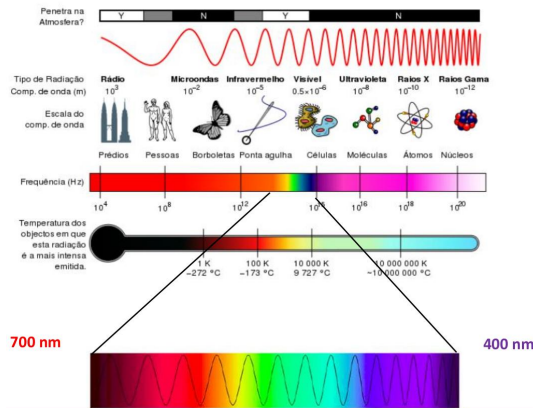
(Abs 390 - 450 nm)



Fases de tratamento de células malignas por TFD

Espectro eletromagnetico

LQCAPF.



Fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Espectro_Eletromagn%C3%A9tico.png

Espectro eletromagnético

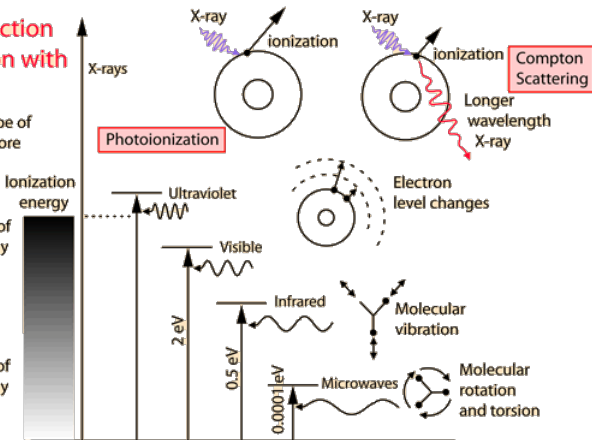
LQCAPF.

The interaction of radiation with matter.

Click on any type of radiation for more information.

Large number of available energy states, strongly absorbed.

Small number of available energy states, almost transparent.



Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod3.html#c3>

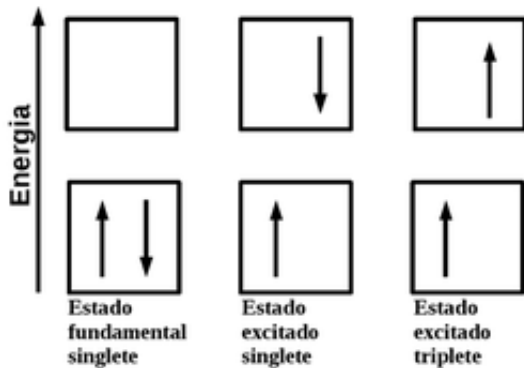
Processos fotoquímicos

LQCAPF.

Processo	Forma geral	Exemplo
Ionização	$A^* \longrightarrow A + e^-$	$NO^* \xrightarrow{134\text{ nm}} NO^+ + e^-$
Transferência de elétrons	$A^* + B \longrightarrow A^+ + B^- \text{ ou } A^- + B^+$	$[Ru(bipy)^{2+}]_3^* + Fe^{3+} \xrightarrow{452\text{ nm}} Ru(bipy)_3^{3+} + Fe^{2+}$
Dissociação	$A^* \longrightarrow B + C$ $A^* + B-C \longrightarrow A + B + C$	$O_3^* \xrightarrow{1180\text{ nm}} O_2 + O$ $Hg^* + CH_4 \xrightarrow{254\text{ nm}} Hg + CH_3 + H$
Adição	$2 A^* \longrightarrow B$ $A^* + B \longrightarrow AB$	$2 \left(\text{vinil} \right)^* \xrightarrow{230\text{ nm}} \text{ciclohexeno}$
Abstração	$A^* + B-C \longrightarrow A-B + C$	$Hg^* + H_2 \xrightarrow{254\text{ nm}} HgH + H$
Isomerização ou rearranjo	$A^* \longrightarrow A'$	$\text{retinal} \xrightarrow{380\text{ nm}} \text{isomerizado}$

Processos fotofísicos comuns

LQCAPF.



Processos fotofísicos comuns

LQCAPF.

Absorção primária	$S + h\nu \longrightarrow S^*$
Absorção do estado excitado	$S^* + h\nu \longrightarrow S^{**}$
Fluorescência	$S^* \longrightarrow S + h\nu$
Emissão estimulada	$S^* + h\nu \longrightarrow S + 2 h\nu$
Cruzamento intersistemas (CIS)	$S^* \longrightarrow T^*$
Fosforescência	$T^* \longrightarrow S + h\nu$
Conversão interna	$S^* \longrightarrow S$
Emissão induzida por uma colisão	$S^* + M \longrightarrow S + M + h\nu$
Desativação por colisão	$S^* + M \longrightarrow S + M$
	$T^* + M \longrightarrow S + M$

Processos fotofísicos comuns

LQCAPF.

Transferência de energia eletrônica

Singleto-singleto



Tripleto-Tripleto



Formação de excímero



Acúmulo de energia

Singleto-singleto

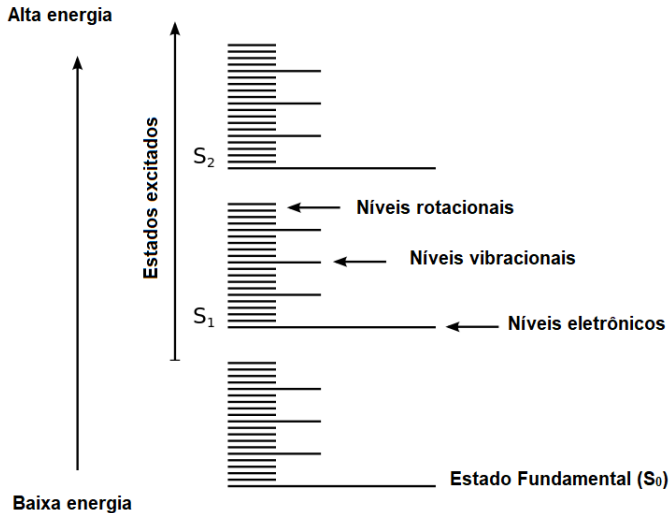


Tripleto-Tripleto



Transições eletrônicas

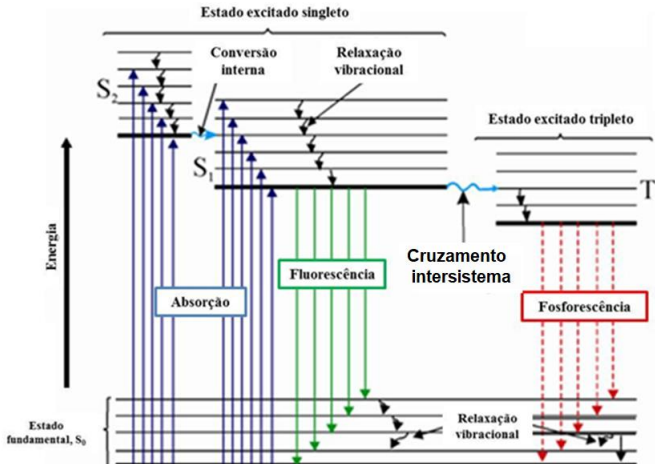
LQCAPF.



Transições eletrônicas

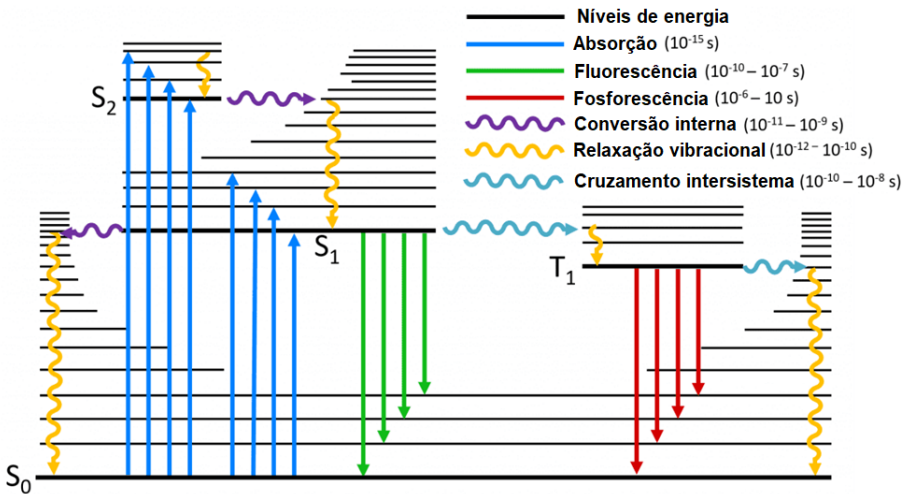
LQCAPF.

Diagrama de Jablonski



Transições eletrônicas

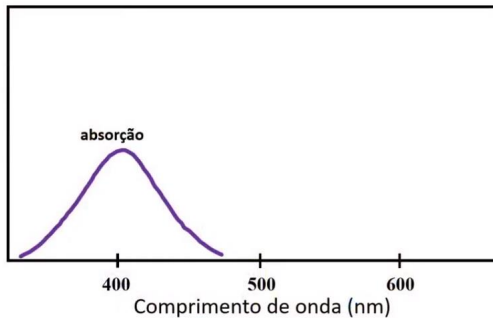
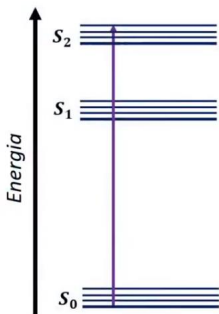
LQCAPF.



Transições eletrônicas

LQCAPF.

Fluorescência

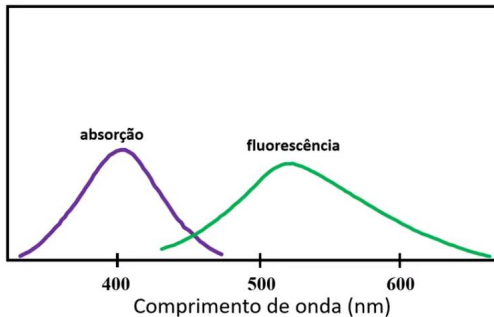
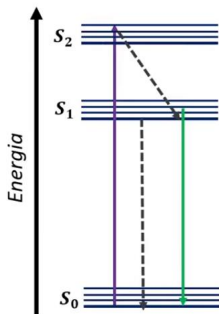


Fluorescência: Transição radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de *spin*.

Transições eletrônicas

LQCAPF.

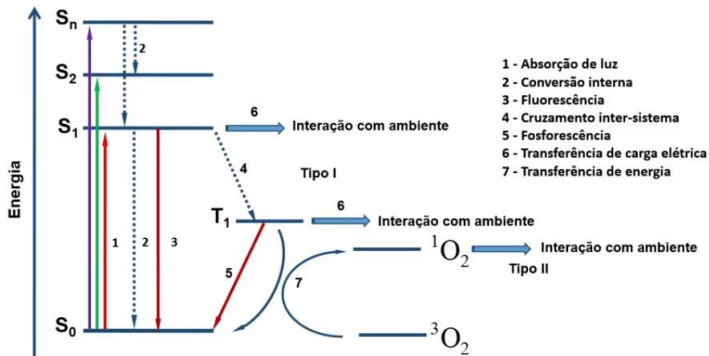
Fluorescência



Fluorescência: Transição radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de *spin*.

Transições eletrônicas

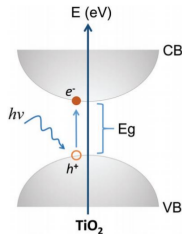
LQCAPF.



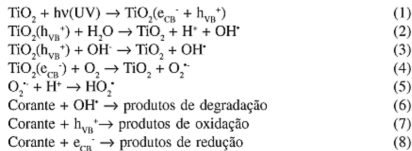
Transições eletrônicas

LQCAPF.

Ex. TiO_2



Fotocatálise



Fonte: Qing Guo et al., Fundamentals of TiO_2 Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, Advanced Materials, 2019

RENDIMENTO QUÂNTICO

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- O **rendimento quântico primário**, ϕ , é definido como o número de processos fotofísicos ou fotoquímicos que levam ao produto primário dividido pelo número de fótons absorvidos pela molécula no mesmo intervalo:

$$\phi = \frac{\text{número de eventos}}{\text{número de fótons absorvidos}}$$

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- O **rendimento quântico primário**, ϕ , é definido como o número de processos fotofísicos ou fotoquímicos que levam ao produto primário dividido pelo número de fótons absorvidos pela molécula no mesmo intervalo:

$$\phi = \frac{\text{número de eventos}}{\text{número de fótons absorvidos}}$$

- Se dividirmos o numerador e o denominador da equação anterior pelo tempo, obtemos a expressão em termos das velocidades dos processos

Rendimento quântico primário

LQCAPF.

- O **rendimento quântico primário**, ϕ , é definido como o número de processos fotofísicos ou fotoquímicos que levam ao produto primário dividido pelo número de fótons absorvidos pela molécula no mesmo intervalo:

$$\phi = \frac{\text{número de eventos}}{\text{número de fótons absorvidos}}$$

- Se dividirmos o numerador e o denominador da equação anterior pelo tempo, obtemos a expressão em termos das velocidades dos processos

$$\phi = \frac{\text{velocidade do processo}}{\text{velocidade de absorção dos fótons}}$$

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- O **rendimento quântico primário**, ϕ , é definido como o número de processos fotofísicos ou fotoquímicos que levam ao produto primário dividido pelo número de fótons absorvidos pela molécula no mesmo intervalo:

$$\phi = \frac{\text{número de eventos}}{\text{número de fótons absorvidos}}$$

- Se dividirmos o numerador e o denominador da equação anterior pelo tempo, obtemos a expressão em termos das velocidades dos processos

$$\phi = \frac{\text{velocidade do processo}}{\text{velocidade de absorção dos fótons}}$$

- Para uma reação fotoquímica:

$$\phi = \frac{N_{decompostas}}{N_{abs}}$$

Redimento quântico primário

LQCAPF.

Exemplo: Em uma experiência para a determinação do rendimento quântico de uma reação fotoquímica, a substância absorvedora foi exposta por 2700 s à luz de 490 nm de uma fonte de 100 W. A absorção da luz incidente foi de 60%. Em virtude da irradiação, houve a decomposição de 0,344 mol da substância absorvedora. Determine o rendimento quântico.

Redimento quântico primário

LQCAPF.

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- Com base no exemplo anterior podemos deduzir a seguinte equação:

$$\phi = \frac{N_{decompostas}}{N_{abs}} = \frac{N_{decompostas}hc}{fPt\lambda}$$

- em que h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, f é a fração de radiação absorvida, P é a potência da fonte de radiação e t é o tempo de radiação.

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- A soma dos rendimentos quânticos primários ϕ_i de todos os eventos fotofísicos e fotoquímicos, i , deve ser igual a 1, independentemente do número de reações que envolvem o estado excitado. Segue então que:

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{abs}} = 1$$

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- A soma dos rendimentos quânticos primários ϕ_i de todos os eventos fotofísicos e fotoquímicos, i , deve ser igual a 1, independentemente do número de reações que envolvem o estado excitado. Segue então que:

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{abs}} = 1$$

- Logo, para um estado excitado simpleto que decai para o estado fundamental somente através de processos fotofísicos (e sem reação), temos:

$$\phi_F + \phi_{CI} + \phi_P = 1$$

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- A soma dos rendimentos quânticos primários ϕ_i de todos os eventos fotofísicos e fotoquímicos, i , deve ser igual a 1, independentemente do número de reações que envolvem o estado excitado. Segue então que:

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{abs}} = 1$$

- Logo, para um estado excitado simpleto que decai para o estado fundamental somente através de processos fotofísicos (e sem reação), temos:

$$\phi_F + \phi_{CI} + \phi_P = 1$$

- Se o estado excitado simpleto também participa em uma reação fotoquímica:

$$\phi_F + \phi_{CI} + \phi_P + \phi_r = 1$$

Redimento quântico primário

LQCAPF.

- O rendimento quântico primário pode ser determinado diretamente da velocidade experimental de todos os processos fotofísicos e fotoquímicos que desativam o estado excitado.

$$I_{abs} = \sum_i v_i$$

- Para cada evento

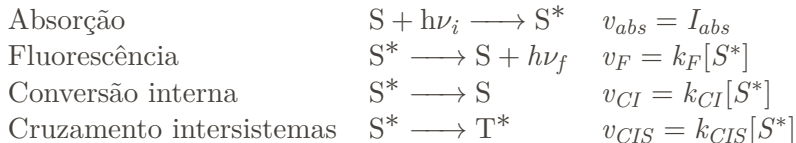
$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum_j v_j}$$

MECANISMO

Mecanismo de decaimento do estado excitado simpleto

LQCAPF.

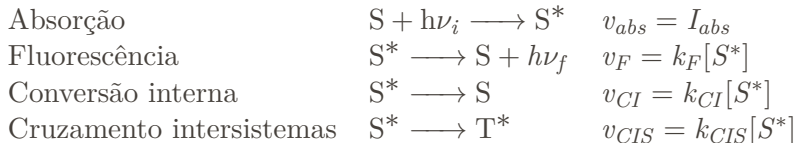
- Considere a formação e o decaimento de um estado excitado simpleto na ausência de uma reação química:



Mecanismo de decaimento do estado excitado simpleto

LQCAPF.

- Considere a formação e o decaimento de um estado excitado simpleto na ausência de uma reação química:

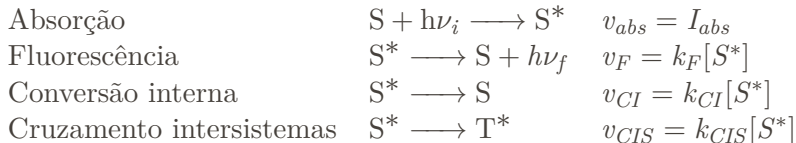


- Velocidade de formação de $S^* = I_{abs}$

Mecanismo de decaimento do estado excitado simpleto

LQCAPF.

- Considere a formação e o decaimento de um estado excitado simpleto na ausência de uma reação química:



- Velocidade de formação de $S^* = I_{abs}$
- Velocidade de decaimento de

$$S^* = k_F[S^*] + k_{CI}[S^*] + k_{CIS}[S^*] = (k_F + k_{CI} + k_{CIS})[S^*]$$

Mecanismo de decaimento do estado excitado simples

LQCAPF.

- Segue que o estado excitado decai por um processo de primeira ordem, logo:

$$[S^*](t) = [S^*]_0 e^{-t/\tau_0}$$

- em que

$$\tau_0 = \frac{1}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}$$

- τ_0 é o tempo de vida observado do estado excitado singlete.

Mecanismo de decaimento do estado excitado simples

LQCAPF.

- Aplicando a aproximação do estado estacionário para $[S^*]$ temos

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_F + k_{CI} + k_{CIS})[S^*] = 0$$

- Logo

$$I_{abs} = (k_F + k_{CI} + k_{CIS})[S^*]$$

Mecanismo de decaimento do estado excitado simples

LQCAPF.

- Aplicando a aproximação do estado estacionário para $[S^*]$ temos

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_F + k_{CI} + k_{CIS})[S^*] = 0$$

- Logo

$$I_{abs} = (k_F + k_{CI} + k_{CIS})[S^*]$$

- Assim, por exemplo, a expressão para o rendimento quântico de fluorescência nesse processo é dada por

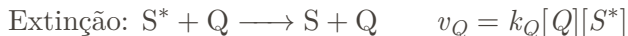
$$\phi_{F,0} = \frac{v_F}{I_{abs}} = \frac{k_F[S^*]}{(k_F + k_{CI} + k_{CIS})[S^*]}$$
$$\phi_{F,0} = \frac{k_F}{(k_F + k_{CI} + k_{CIS})}$$

EXTINÇÃO

Extinção

LQCAPF.

- A diminuição do tempo de vida do estado excitado devido à presença de outras espécies é chamada de extinção.
- A adição de um agente de extinção, Q, abre um canal adicional para a desativação de S*:



Extinção

LQCAPF.

- A diminuição do tempo de vida do estado excitado devido à presença de outras espécies é chamada de extinção.
- A adição de um agente de extinção, Q, abre um canal adicional para a desativação de S*:



- São três os mecanismos mais comuns para a extinção bimolecular de um estado excitado singlete (ou tripleto):

Extinção

- A diminuição do tempo de vida do estado excitado devido à presença de outras espécies é chamada de extinção.
- A adição de um agente de extinção, Q, abre um canal adicional para a desativação de S*:



- São três os mecanismos mais comuns para a extinção bimolecular de um estado excitado singlete (ou tripleto):

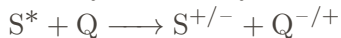
Desativação por colisão:



Transferência de energia ressonante:



Transferência de elétron:



Extinção

- Com a adição do agente de extinção, a aproximação de estado estacionário para $[S^*]$ pode ser reescrita como:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q])[S^*] = 0$$

Extinção

- Com a adição do agente de extinção, a aproximação de estado estacionário para $[S^*]$ pode ser reescrita como:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q])[S^*] = 0$$

- O rendimento quântico de fluorescência, na presença do agente de extinção, é:

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}$$

Extinção

- Com a adição do agente de extinção, a aproximação de estado estacionário para $[S^*]$ pode ser reescrita como:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q])[S^*] = 0$$

- O rendimento quântico de fluorescência, na presença do agente de extinção, é:

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}$$

- Dividindo a equação anterior pela equação do rendimento quântico na ausência do agente de extinção temos

$$\frac{\phi_F}{\phi_{F,0}} = \frac{k_F}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]} \times \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}{k_F}$$

Extinção

LQCAPF.

$$\frac{\phi_F}{\phi_{F,0}} = \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}$$

Extinção

LQCAPF.

$$\frac{\phi_F}{\phi_{F,0}} = \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}$$

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}$$

Extinção

LQCAPF.

$$\frac{\phi_F}{\phi_{F,0}} = \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}$$

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}$$

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \frac{k_Q}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}[Q]$$

Extinção

LQCAPF.

$$\frac{\phi_F}{\phi_{F,0}} = \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}$$

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = \frac{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}$$

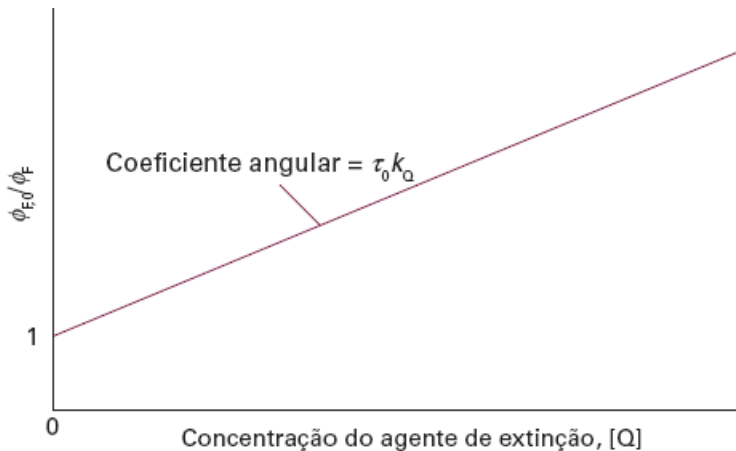
$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \frac{k_Q}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}}[Q]$$

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q[Q]$$

- A equação anterior é chamada de **equação de Stern-Volmer**

Extinção

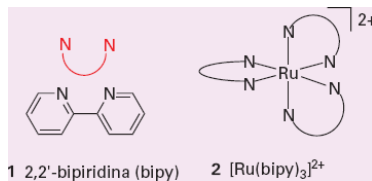
LQCAPF.



Extinção

LQCAPF.

- Uma vez que a intensidade e o tempo de vida da fluorescência são ambos proporcionais ao rendimento quântico de fluorescência , gráficos de $I_{F,0}/I_F$ e de τ_0/τ contra $[Q]$ também devem ser lineares.
- Exemplo: A molécula de 2,2 -bipiridina (1, bipy) forma um complexo com o íon Ru^{2+} . O rutênio(II) tri-(2,2 -bipiridila), $Ru(bipy)_3^{2+}$ (2) tem uma transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT na sigla em inglês) intensa em 450 nm.



Extinção

LQCAPF.

- A extinção do estado excitado $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]^*$ pelo Fe^{3+} (presente na forma do íon complexo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) em solução ácida foi acompanhada medindo-se os tempos de vida de emissão de fluorescência a 600 nm. Determine a constante de velocidade de extinção para essa reação dispondo dos seguintes dados:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]/10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	0	1,6	4,7	7	9,4
$\tau/(10 \times 10^{-7} \text{ s})$	6	4,05	3,37	2,96	2,17

- Determine a constante de extinção para esse processo.