



Fotofizikai folyamatok jellemzése

A fotofizikai folyamatok

- **Fotofizikai folyamatok:**
 - amelyek során a fényelnyelést követően a reaktív molekula létrejön, és/vagy
 - kémiai változás nélkül tűnik el.
- **Amit mérni kell:**
 - az alapállapotú molekula elnyelési színeke,
 - a gerjesztett molekula elnyelési és kisugárzási színeke,
 - a gerjesztett molekula élettartama ($= 1/k_1$),
 - kioltási, érzékenyítési és fotokémiai kísérletek.

A fotofizikai folyamatok

- **Elnyelési színekép:**
 - Ez alapján megállapíthatjuk a különböző gerjesztett állapotok és az alapállapot közötti ΔE -t.
 - Megszerkeszthetjük az **energiaszint-diagramot**.
- **Lumineszcenciás színekép:**
 - További energiaszinteket meghatározása.
 - Megszerkeszthetjük a **Jablonski-diagramokat**.
 - Ez tartalmazza valamely molekula különböző elektronállapotaihoz tartozó energiaszintek és átmenetek).
 - Az azonos spinmultiplicitású állapotok egymás felett helyezkednek el.

A fotofizikai folyamatok

- **Foton elnyelés**
- **Sugárzásmentes fotofizikai folyamatok:**
 - Belső konverzió (IC, Internal Conversion)
 - Spinváltó átmenetek (ISC, InterSystem Crossing)
 - Vibrációs relaxáció
- **Fotonkisugárzás, lumineszcencia:**
 - **Fluoreszcencia:** a kezdeti- és végállapot azonos spinmultiplicitású
 - **Foszforeszcencia:** a kezdeti- és végállapot különböző spinmultiplicitású

A fotofizikai folyamatok

Absorption 10^{-17} seconds
 Vibrational Relaxation and Internal Conversion 10^{-12} seconds
 Fluorescence 10^{-9} seconds
 Phosphorescence $>10^{-1}$ seconds

Gerjesztett molekulák lehetséges fotofizikai és fotokémiai folyamatai (áttekintés)

Fotofizika **Fotokémia**

Unimolekuláris

- $AB + kT$ → **Dezaktiválódás**
- $AB + h\nu$ → **Lumineszcencia**
- $AB + Q^*$ → **Energiaátadás**
- $AB + M$ → **Fizikai kioltás**

Bimolekuláris

- Izomerizáció** BA
- Disszociáció** B + A
- Ionizáció** $AB^+ + e^-$
- Addíció** ABC
- Elektronátadás** $AB^+ + Q^-$

AB*

I. Sugárzásmentes fotofizikai folyamatok

7

- Valamely gerjesztett molekula a többletenergiáját sugárzás (fénykibocsátás) nélkül is leadhatja:
 - **Vibrációs relaxáció:** A gerjesztett elektronállapotú molekula általában nem egyensúlyi geometriájú, azaz a vibrációs kvantumszáma $v \neq 0$. Egyensúlyban $v = 0$.
 - Kondenzált fázisban nagyon gyors ($10^{-13} - 10^{-11}$ s) a gerjesztett részecske és az azt körülvevő molekulák közötti kölcsönhatás miatt.
 - A $v = 0$ részecske a környezetével termikus egyensúlyban van.
 - Folyadékfázisban a vibrációs relaxáció során kialakul az új szolvátburok is.
 - **„Thexi” molekula:** a környezetével termikus egyensúlyban lévő gerjesztett elektronállapotú molekula. Ennek jól definiált energiája, entrópiája, szabadentalpiája, szerkezete és kémiai tulajdonságai vannak.

I. Sugárzásmentes fotofizikai folyamatok

8

- A thexi állapot két lehetséges unimolekuláris fotofizikai átalakulása:
 - **Belső konverzió (IC):** ${}^n A_j \xrightarrow{k_{ic}} {}^n A_i$ (a spinkvantumszám megmarad)
 - A folyamat spin-megengedett, így nagyon gyors ($k_{ic} > 10^9 \text{ s}^{-1}$)
 - Az elektrongerjesztési energia vibrációs energiává alakul át
 - Kisebb energiájú elektronállapot nagy vibrációs kvantumszámú szintje képződik.

I. Sugárzásmentes fotofizikai folyamatok

9

- A thexi állapot két lehetséges unimolekuláris fotofizikai átalakulása:
 - **Spinváltó átmenet (ISC):** ${}^m A_j \xrightarrow{k_{isc}} {}^n A_i$ ahol $n = m \pm 2$
 - Az átmenet spin-tiltott
 - Sokkal lassabb folyamat (főleg kis rendszámú atomokból felépülő molekuláknál jellemző)
 - Sebességét döntően a spin-pálya csatolás mértéke határozza meg
 - Nehéz atomokat tartalmazó molekulák és aromás vegyületek esetében viszonylag gyors és nagy határfokú lehet ($\phi_{isc} \approx 1$)
 - Ha az ${}^m A_j$ és ${}^n A_i$, $v = 0$ vibrációs szintjeinek energiája közel van, akkor a fordított folyamat is lejátszódik és a két állapot között egyensúly alakul ki.

II. Sugárzásos fotofizikai folyamatok

10

- Kasha részletesen tanulmányozta a lumineszcencia jelenségét szerves molekulákon. Az 1S_1 állapot fluoreszkál, a 3T_1 foszforeszkál.
- Az újabb (nagyobb időfelbontású) spektroszkópiai vizsgálatok további kisugárzást észleltek (koordinációs vegyületeknél, azulénnél).
 - **Kasha-szabály:** az adott multiplicitású gerjesztett állapotok között a legkisebb energiájú a domináns sugárzó állapot.
 - **Demas-Crosby-szabály:** A nagyobb energiájú gerjesztett állapotokból lejátszódó kémiai reakciók hiányában, valamely nem teljesen feltöltött d alhéjú komplex emissziója a legkisebb E gerjesztett, vagy az azzal összemérhető Boltzmann betöltöttségű állapotokról következik be.
- Folyadékfázisban a thexi állapot kialakulása sokkal gyorsabb, mint a sugárzás, így a lumineszcencia általában a $v = 0$ vibrációs szintről megy végbe (**Vavilov-szabály**).

II. Sugárzásos fotofizikai folyamatok

Fluoreszcencia

11

- Gázhalmazállapotú atomok vagy egyszerű molekulák:
 - Kis nyomáson (ahol az ütközés valószínűsége kicsi) a kibocsátott fény E-ja azonos a gerjesztő fényével (**rezonancia fluoreszcencia**).
 - Legismertebbek:
 - * $\text{Na}({}^2P_{1/2}) \xrightarrow{489,6\text{nm}} \text{Na}({}^2S)$ } dublet rezonancia
 - * $\text{Na}({}^2P_{3/2}) \xrightarrow{489,0\text{nm}} \text{Na}({}^2S)$ } lumineszcencia
 - * $\text{Hg}({}^1P) \xrightarrow{253,7\text{nm}} \text{Hg}({}^1S)$ } Hg-gőzlámpa
- Többatomos molekulák, komplexek:
 - A kibocsátott fény E-ja kisebb, mint a gerjesztő fényé.
 - A két színek általában tükröszimmetrikus.
 - *Cr(III)-komplexek:
 - Erős ligandumtér esetén a **Frank-Condon-átfedés** kicsi, így a **Stokes-féle eltolódás** nagy.

II. Sugárzásos fotofizikai folyamatok

Fluoreszcencia

Vegyület	Elyelési sáv max. (cm ⁻¹)	Kisugárzás max (cm ⁻¹)	Stokes-féle eltolódás (cm ⁻¹)
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺			4170
[CrF ₆ (H ₂ O) ₃]			3920
Rubin			3600
Berill			3300
CrBr ₃			2800
CrCl ₃	13900	11300	2600
(NH ₄) ₂ [CrF ₆]			2240

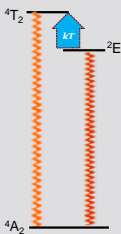
Ligandumtér erősség nő ↑

- Többatomos molekulák, komplexek:
 - A kibocsátott fény E-ja kisebb, mint a gerjesztő fényé.
 - A két színek általában tükröszimmetrikus.
 - *Cr(III)-komplexek: ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
 - Erős ligandumtér esetén a **Frank-Condon-átfedés** kicsi, így a **Stokes-féle eltolódás** nagy.

II. Sugárzásos fotofizikai folyamatok Fluoreszcencia és foszforeszcencia

13

- Számos Cr(III)-komplex ismert, ami **fluoreszkál** és **foszforeszkál** is.
- A kétféle emisszió hatásfoka a gerjesztett 4T_2 és 2E állapotok E -ja közötti különbségtől függ.
- [Cr(karbamid) $_6$] $^{3+}$: lumineszcencia színképe T -függést mutat:
 - ✦ Szobahőmérsékleten mindkettő kimutatható, a kétféle lumineszcencia élettartama megegyezik.
 - ✦ Kisebb hőmérsékleten a fluoreszcencia eltűnik.
 - ✦ A kisebb energiájú dublett gerjesztett állapotból a fluorezkáló kvartett gerjesztett állapot termikus aktiválással érhető el.
 - ✦ Ennek a mechanizmusnak a neve: **E -típusú késléttett fluoreszcencia.**



II. Sugárzásos fotofizikai folyamatok Foszforeszcencia

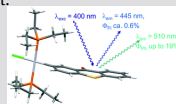
14

- Szeretlén vegyületek foszforeszcenciája a kibocsátási színképek jellemzői és a lumineszkáló állapotok sajátosságai alapján csoportosíthatóak:
 - Keskenysávú
 - Szélessávú
 - Finomszerkezetű
 - Ligandum foszforeszcencia
- Itt is érvényes a **Kasha-szabály** és a **Demas–Crosby-szabály**, így
 - a foszforeszkáló állapot gyakran azonos magkonfigurációjú az alapállapottal,
 - a két részecske elektronkonfigurációja csak a párosítatlan elektronok számában különbözik.

II. Sugárzásos fotofizikai folyamatok Foszforeszcencia

15

- Keskenysávú foszforeszcencia
 - ✦ A gerjesztett állapot és az alapállapot magkonfigurációja (egyensúlyi magtávolságai) nagyon hasonlóak.
- Szélessávú foszforeszcencia
 - ✦ Általában nagy Stokes-eltolódással jár együtt.
 - ✦ Kizárja a finomszerkezetű foszforeszcenciát
- Finomszerkezetű foszforeszcencia
 - ✦ Kizárja a szélessávú foszforeszcenciát
- Ligandum foszforeszcencia
 - ✦ A ligandumhoz rendelhető, nem a központi fémionhoz.
 - ✦ Fémion nélkül is menne, a fémion jelenléte csak módosítja.



III. Intramolekuláris energiaátadás

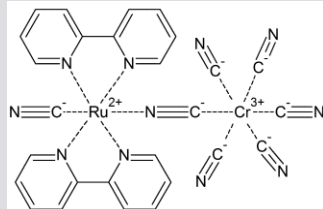
16

- Energiaátadás valamely molekulán belül akkor figyelhető meg, ha az legalább 2, egymástól több atommal elválasztott, külön-külön is gerjeszthető **kromofór (K)** csoportot vagy fématomot tartalmaz.
- A molekula egyik kromofór csoportjának gerjesztését követően az E a másik, **luminofór (L)** csoportra vándorol
- Az energiaátadás feltételei:
 - A L csoport E -ja kisebb vagy alig nagyobb legyen mint a K csoporté (az energiaátadás exoterm vagy gyengén endoterm).
 - A két csoport gerjesztett állapotának spinmultiplicitása korrelációban van. Az **elektronspin-korreláció lényege**, hogy a molekula E -átadás előtti és utáni lehetséges eredő spinkvantumszámait a két csoport spinkvantumszáma határozza meg. Azok lehetséges értékei:
 - ✦ $|{}^*S_K + S_L|, |{}^*S_K + S_{L-1}|, \dots, |{}^*S_K - S_L|$, illetve
 - ✦ $|S_K + {}^*S_L|, |S_K + {}^*S_{L-1}|, \dots, |S_K - {}^*S_L|$.
 - ✦ Az energiaátadás csak akkor valószínű, ha a két eredő spinkvantumszám-sorozatnak legalább egy közös eleme van.

III. Intramolekuláris energiaátadás

17

- [NC-Ru(bpy) $_2$ -NC-Cr(CN) $_5$] $^{2-}$ komplex DMF-es oldata:
 - ${}^*Cr(III) {}^2E$ állapotára jellemző lumineszcencia 750 és 900 nm között.
 - A gerjesztési színkép legkisebb E -jű sávja csaknem azonos a [Ru(bpy) $_2$ (CN) $_2$] komplexével.



IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok

18

- A gerjesztett molekula visszakerül alapállapotba, miközben a vele kölcsönhatásba lépő, attól alapállapotban is különböző molekula gerjesztődik:
 - legalább egy elektronja nagyobb E -jű molekulapályára jut,
 - vagy a molekula vibrációsán gerjesztetté válik.
- Az E -átadás
 - elsősorban ütközés során következik be, de
 - lejátszódhat úgy is, hogy a donor és az akceptor molekula közötti távolság kb. 10-szerese az ütközési távolságnak.
- A. **Ütközéses energiaátadás**
- B. **Nagy távolságú vagy rezonancia energiaátadás**
- C. **Excimerek és exciplexek képződése**

IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok
A. Ütközéses energiaátadás

19

- Csak akkor hatékony, ha
 - a reakciók ütközése nagy gyakorisággal következik be, és
 - a terméké alakulás adiabatikusan megy végbe, azaz a reakciók és a termékek energia-felületei egymást metszik és egymással az átmeneti állapoton keresztül vannak kapcsolatban.
 - A folyamatban részt vevő molekulákra az **elektronspin-korreláció** mellett az **energia feltétel**nek is teljesülnie kell (azaz a folyamat kisebb, vagy az eredetnél alig nagyobb energiájú állapothoz vezet).
- Atomok és kis molekulák esetében az **elektronspinnek**, a **pályamomentumnak** és a **paritásnak** kell korrelálni.
- Többatomos, kis szimmetriájú molekuláknál csak az **elektronspin-korreláció** érvényes.

IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok
A. Ütközéses energiaátadás

20

- Ütközési reakciók esetén az **elektronspin-korreláció**:
 - A reakciókból képződő átmeneti komplex spinkvantumszáma:
 - $|S_A + S_B|, |S_A + S_B - 1|, \dots, |S_A - S_B|$.
 - A termékek (C és D) spinkvantumszámával kifejezve:
 - $|S_C + S_D|, |S_C + S_D - 1|, \dots, |S_C - S_D|$.
 - A két sorozatnak legalább egy közös elemének kell lennie! *Pl.*

Reakciók (A és B) spinállapota	Átmeneti komplex (T) spinállapota
szingulett + szingulett ($S_A = S_B = 0$)	szingulett ($S_T = 0$)
szingulett + dublett ($S_A = 0, S_B = 1/2$)	dublett ($S_T = 1/2$)
szingulett + tripllett ($S_A = 0, S_B = 1$)	tripllett ($S_T = 1$)
dublett + dublett ($S_A = S_B = 1/2$)	szingulett, tripllett ($S_T = 0, 1$)
dublett + tripllett ($S_A = 1/2, S_B = 1$)	dublett, kvartett ($S_T = 1/2, 3/2, \dots$)
tripllett + tripllett ($S_A = S_B = 1$)	szingulett, tripllett, kvintett ($S_T = 0, 1, 2$)

IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok
A. Ütközéses energiaátadás

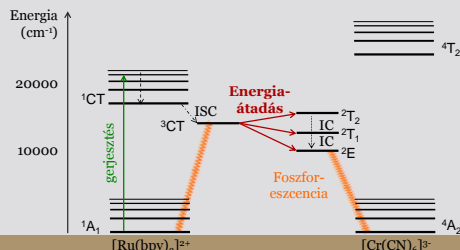
21

- Az adiabatikus reakciók általában nagy hatásfokkal mennek, és
 - gyorsak, ha $\Delta E = E_{*A} - E_{*D}$ negatív (exoterm folyamat: a diffúzió határozza meg a sebességet),
 - lassúak, ha ΔE pozitív (endoterm folyamat: a ΔE energiáját határozza meg a sebességet).
- A nem-adiabatikus folyamatok sokkal lassabbak, vagy nagyon kis hatásfokúak.
- **Hatékony energiaátadás** csak akkor következik be, ha az ütközés során felszabaduló kinetikus energia kicsi, azaz a donor és akceptor molekula megfelelő állapotainak energiaszintje csaknem azonos, valamint
- a gerjesztett elektronállapoton belül gyorsan kialakul a $v = 0$ vibrációs szint.

IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok
A. Ütközéses energiaátadás

22

- **Kioltás** (a Ru(III) szempontjából)
- **Érzékenyítés, szenzibilizáció** (a Cr(III) szempontjából)



IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok
B. Nagytávolságú vagy rezonancia energiaátadás

23

- Szeretlen fotokémiai rendszerekben viszonylag ritka
- Feltétele, hogy a donor molekula (D) lumineszcencia színeke és az akceptor molekula (A) elnyelési színeke között átfedés legyen
- Ha megfelelően nagy az átfedés és az ϵ_A is nagy, akkor 4 nm-nél (40 Å) nagyobb távolságról is bekövetkezhet az energiaátadás.
- Az 1940-es években Förster már részleteiben is tanulmányozta a folyamatot. Modelljét ma is érvényesnek tekintik.

IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok
C. Excimerok és exciplexek képződése

24

- Egy gerjesztett és egy alapállapotú molekula kölcsönhatása elvileg kétféle molekuláris képződeményt eredményezhet:
 - ha a két alkotórész alapállapotban azonos, akkor **excimer** (excited dimer, gerjesztett dimer) képződik,
 - ha a két alkotórész alapállapotban is különbözik, akkor **exciplex** (excited complex, gerjesztett komplex) keletkezik
- Mindkettő ugyanolyan dezaktiválódási folyamatokon mehet át, mint a szokványos gerjesztett állapotok:
 - Sugárzó vagy nem sugárzó
 - IC, ISC vagy kémiai reakció

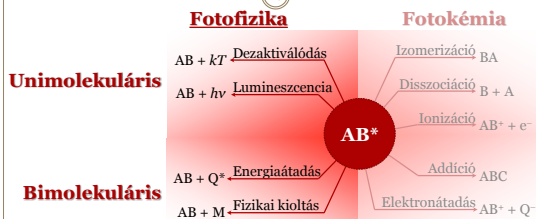
IV. Bimolekulás fotofizikai folyamatok
C. Excimerok és exciplexek képződése

25

- Csak meghatározott feltételek mellett jöhetnek létre excimerok és exciplexek:
 - a gerjesztett alkotórész élettartama viszonylag hosszú,
 - a komplexképződés termodinamikailag kedvezményezett (exoterm, mert az átmeneti komplex képződésekor általában csökken).
- Szerves vegyületek fotokémiájában gyakoribb.
- A gerjesztett átmenetifém-komplexekkel képzett exciplexek elnevezése: **TMCE** (Transition Metal Complex Exciplex)
 - belső szféra exciplexek,
 - külső szféra exciplexek.

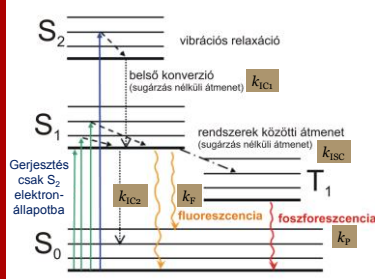
Fotofizikai folyamatok kinetikája

26



Fotofizikai folyamatok kinetikája

27



Fotofizikai folyamatok kinetikája

28

- Konzekutív elsőrendű folyamatok:
 - $\frac{d[S_2]}{dt} = -k_{IC1} \cdot [S_2] \Rightarrow [S_2] = [S_2]_0 \cdot e^{-k_{IC1}t}$
 - $\frac{d[S_1]}{dt} = k_{IC1} \cdot [S_2] - (k_{ISC} + k_F + k_{IC2}) [S_1] \Rightarrow [S_1] = \frac{[S_2]_0 k_{IC1}}{k_{IC1} - k_{IC2} - k_{ISC} - k_F} \cdot (e^{-(k_{IC2} + k_{ISC} + k_F)t} - e^{-k_{IC1}t}) \approx [S_2]_0 \cdot e^{-(k_{IC2} + k_{ISC} + k_F)t}$
 - $\frac{d[T_1]}{dt} = k_{ISC} [S_1] - k_P [T_1] \Rightarrow [T_1] = a_1 e^{-(k_{IC2} + k_{ISC} + k_F)t} + a_2 e^{-k_{IC1}t} - a_3 e^{-k_P t}$

Fluoreszcencia kinetikája

29

- A fluoreszcencia sebessége (intenzitása): $\frac{dF}{dt} = k_F \cdot [S_1]$
- A fluoreszcenciában összesen képződő foton: $F(\infty) = k_F \int_0^\infty [S_1] dt = \frac{k_F k_{IC1} [S_2]_0}{k_{IC1} - k_{IC2} - k_{ISC} - k_F} \int_0^\infty (e^{-(k_{IC2} + k_{ISC} + k_F)t} - e^{-k_{IC1}t}) dt = \frac{k_F [S_2]_0}{k_{IC2} + k_{ISC} + k_F}$
- Kvantumhasznosítási tényező: $\Phi_F = \frac{F(\infty)}{[S_2]_0} = \frac{k_F}{k_{IC2} + k_{ISC} + k_F}$

Foszforeszcencia kinetikája

30

- A foszforeszcencia sebessége (intenzitása): $\frac{dP}{dt} = k_P \cdot [T_1]$
- A foszforeszcenciában összesen képződő foton: $P(\infty) = k_P \int_0^\infty [T_1] dt = \dots = \frac{k_{ISC} [S_2]_0}{k_{IC2} + k_{ISC} + k_F}$
- Kvantumhasznosítási tényező: $\Phi_P = \frac{P(\infty)}{[S_2]_0} = \frac{k_{ISC}}{k_{IC2} + k_{ISC} + k_F}$

Sztatikus kioltás

31

- A kioltószer (Q) a lumineszkáló molekulával (D) adduktumot (DQ) képez. DQ nem lumineszkál.
- A kioltószer a lumineszkáló D részecske koncentrációját csökkenti.
- **A mechanizmus lépései:**
 - $D + Q \rightleftharpoons DQ$ (gyors előegyensúly)
 - $D + h\nu_a \rightarrow D^*$
 - $D^* \rightarrow D + h\nu_e$
- A kvantumhasznosítási tényezők nem változnak, de az elnyelt fotonok száma (a koncentráció-csökkenés miatt) igen.

Dinamikus kioltás

32

- A kioltószer (Q) a lumineszkáló molekula gerjesztett állapotával (D*) sugárzásmentes reakcióba lép.
- A kioltószer új utat jelent a D* energiavesztése számára.
- **A mechanizmus lépései:**
 - $D + h\nu_a \rightarrow D^*$
 - $D^* \rightarrow D + h\nu_e$
 - $D^* + Q \rightarrow D + \dots$ (nem-gerjesztett állapotok)
- A kvantumhasznosítási tényező(k) a kioltószer koncentrációjának növelésével csökken(nek).