

Fotoquímica

Aula 2

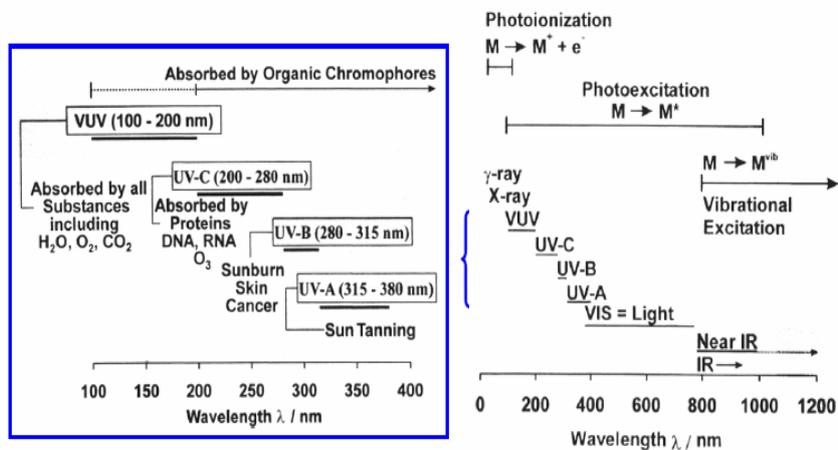
Introdução aos Mecanismos de Absorção de Energia

Prof. Amilcar Machulek Junior
IQ/USP - CEPEMA

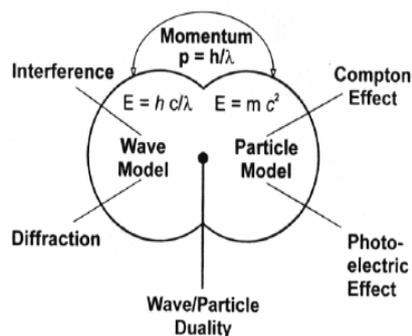
1

Espectro eletromagnético

Fotoquímica: ~200-700 nm (Braun et al., 1991)
ou ~170-800 nm (Oppenländer, 2003)



Fluxo fotônico e equação de Plank



Lei de Planck da Radiação

$$Q_{\lambda} = h\nu = hc_0/\lambda = hc_0\bar{\nu} \quad [\text{J}]$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c_0 = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

um fóton representa um *quantum* de energia eletromagnética a uma dada frequência ν

Exercício 2:

2) Calcule a energia radiante Q_{λ} de 1 mol de fótons em 172 nm.

$$\begin{aligned} Q_{172\text{nm}} &= h\nu = 6,02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times \\ &6,62606876 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1} \times 299792458 \text{ ms}^{-1} = 695503,3 \\ &\text{Jmol}^{-1} = 695,5033 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

Absorção de fótons

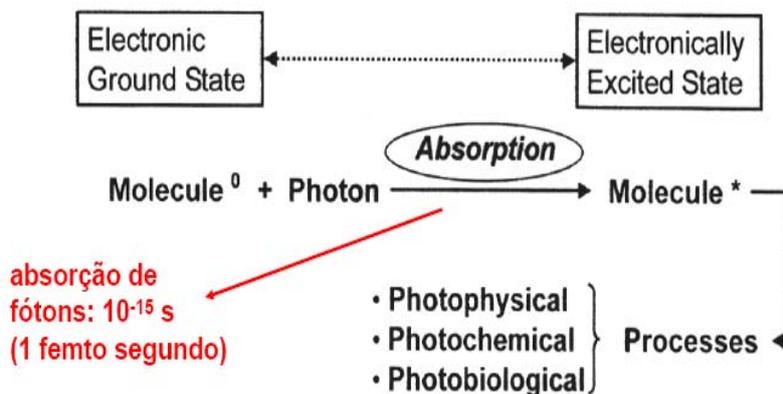


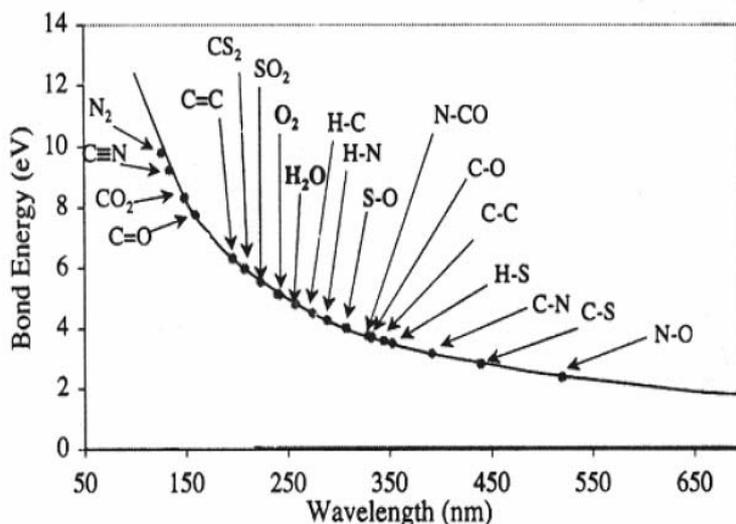
Fig. 3.7 Photoexcitation of a molecule by absorption of a photon: the primary process in photophysics followed by secondary processes.

Absorção de fótons



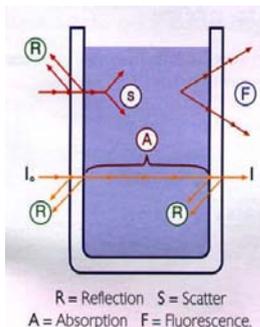
Comparação em escala de tempo de eventos de interesse fotoquímico (de ~10⁻¹⁵ s até ~1 s) com eventos macroscópicos (de ~1 s até 10¹⁵ s)

Energia de fótons e energia de dissociação de ligações atômicas



1ª Lei da Fotoquímica

Quando um sistema é irradiado, a radiação UV/VIS pode ser transmitida, refletida, espalhada, refratada ou absorvida. A chamada "1ª Lei da Fotoquímica" ou "Lei de Grotthus (1817) - Draper (1843)" afirma que somente a radiação eletromagnética absorvida por uma molécula é efetiva em produzir uma reação que modifica a molécula e gerar um fotoproduto, ou, *uma reação fotoquímica requer a absorção, pela molécula, de radiação eletromagnética de comprimento de onda apropriado.*



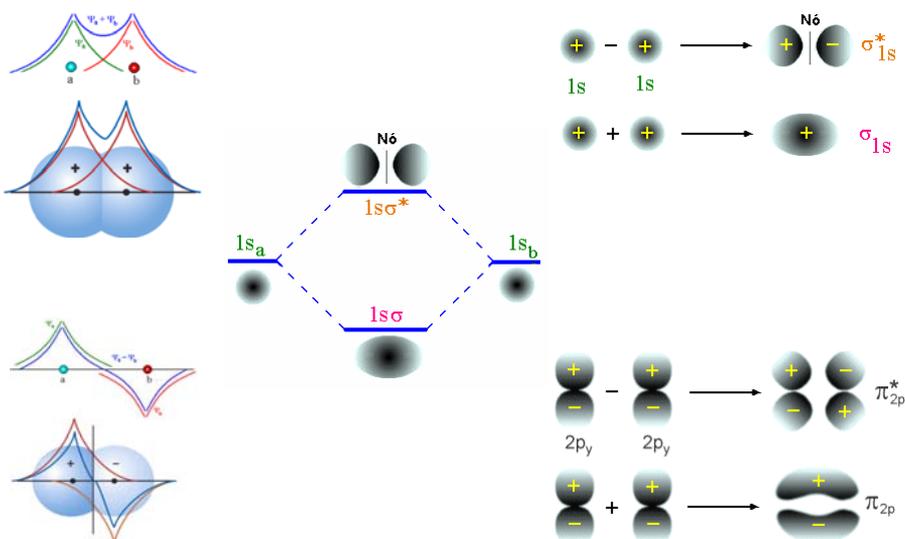
2ª Lei da Fotoquímica

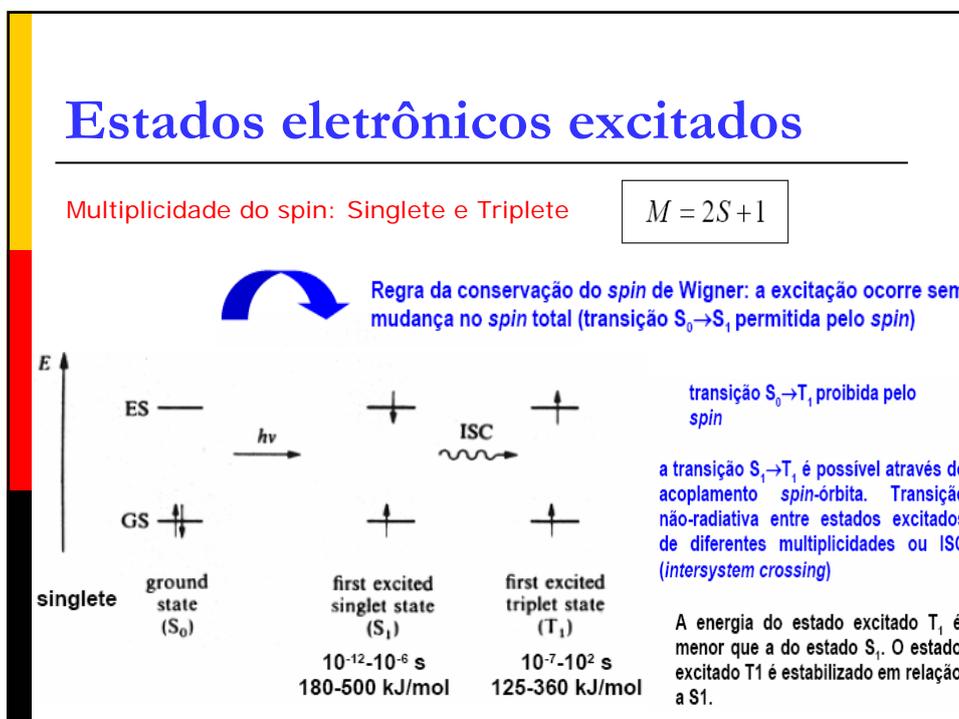
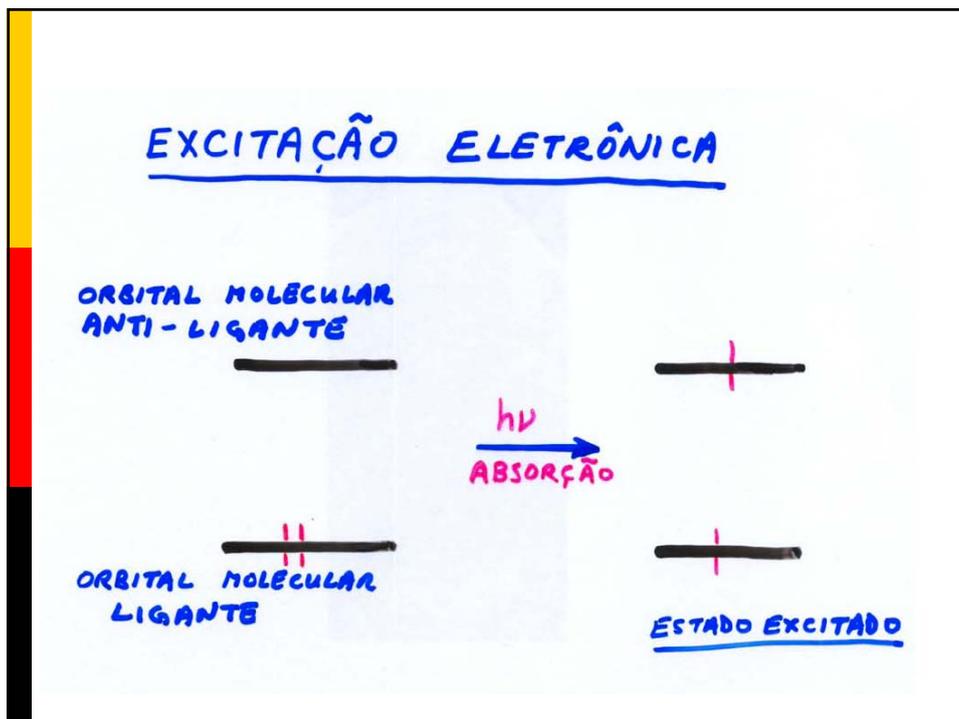
A “2ª Lei da Fotoquímica”, ou “Lei de Stark-Einstein” afirma que a absorção de radiação UV/VIS por uma molécula é um processo uni-quântico, isto é, cada quantum de radiação eletromagnética absorvido provoca um equivalente de uma reação fotoquímica. Em outras palavras, a soma de todos os rendimentos quânticos dos processos primários é menor ou igual à unidade.

Exceções à “1ª e 2ª Leis da Fotoquímica”: processo de excitação química e a absorção multi-fotônica (simultânea ou sucessiva) por molécula absorvedora, por meio de radiação *laser* ou *flash photolysis* (pulso luminoso de alta intensidade é usado para gerar espécies transientes), respectivamente (Kopecky, 1992).

<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/MOs/N2/2px2px-pi/index.html>

Orbitais Moleculares

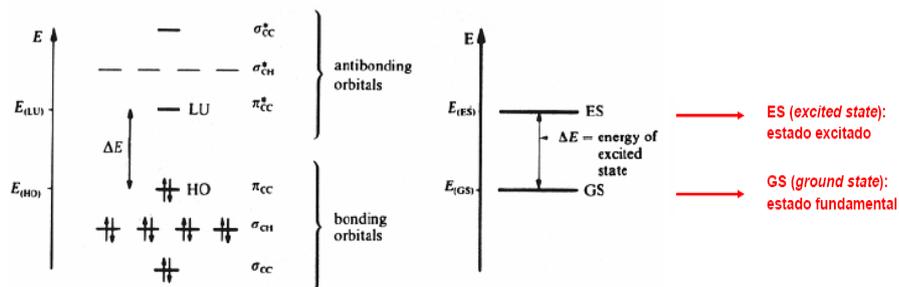




Estados eletrônicos excitados



Cada OM contém 2 elétrons com spins opostos (Princípio da exclusão de Pauli)

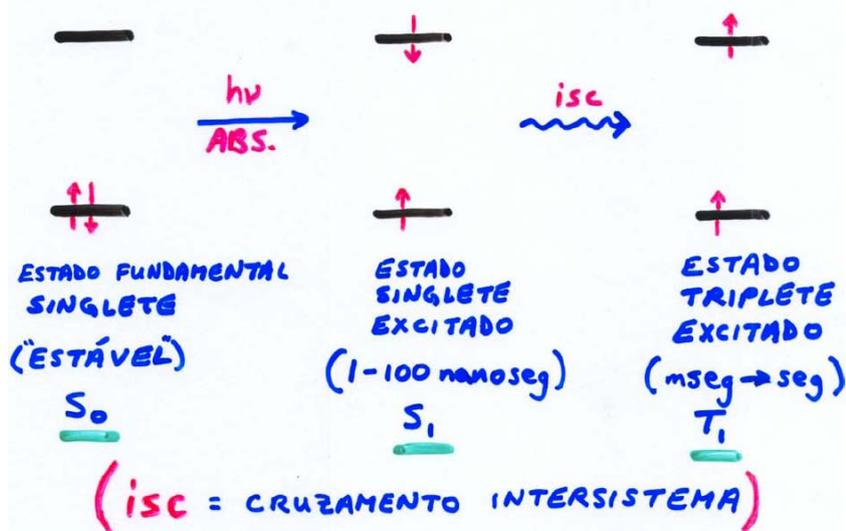


A energia do estado eletronicamente excitado é definida como a diferença de energia entre os níveis vibracionais de número quântico zero dos dois estados.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = h\nu \quad \text{ou} \quad \Delta E = E_{ES} - E_{GS}$$

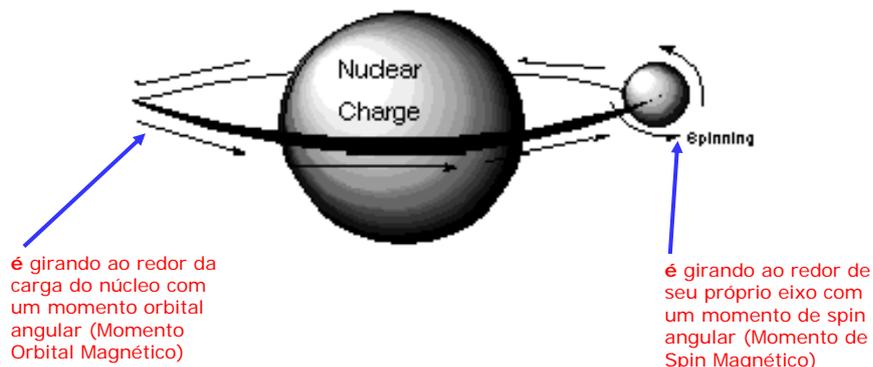
13

SINGLETES E TRIPLETES (SPIN)



Acoplamento spin-órbita (z)

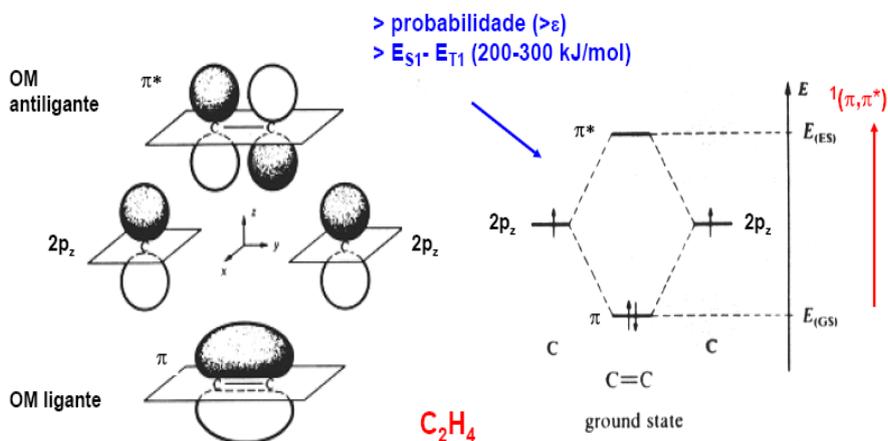
Z ↑ com o número atômico (efeito metal pesado)



15

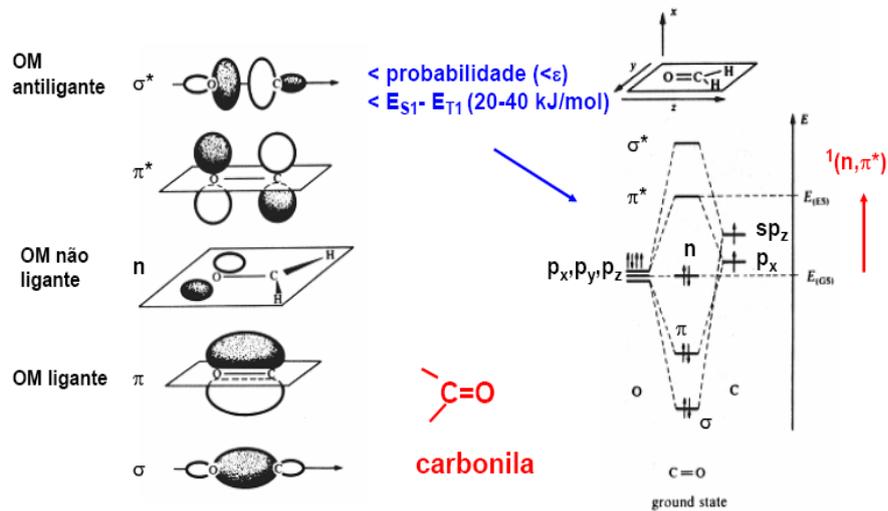
Transições eletrônicas

transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (ex.: olefinas, aromáticos)

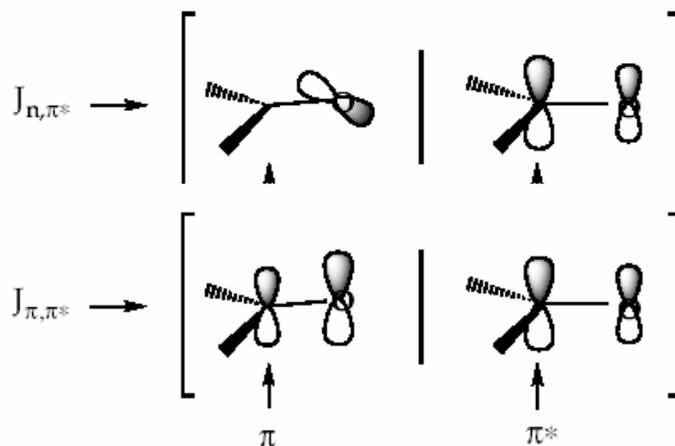


Transições eletrônicas

transição $n \rightarrow \pi^*$ (ex.: cetonas, aminas aromáticas, NOS)



Transições eletrônicas: $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$



Transições eletrônicas

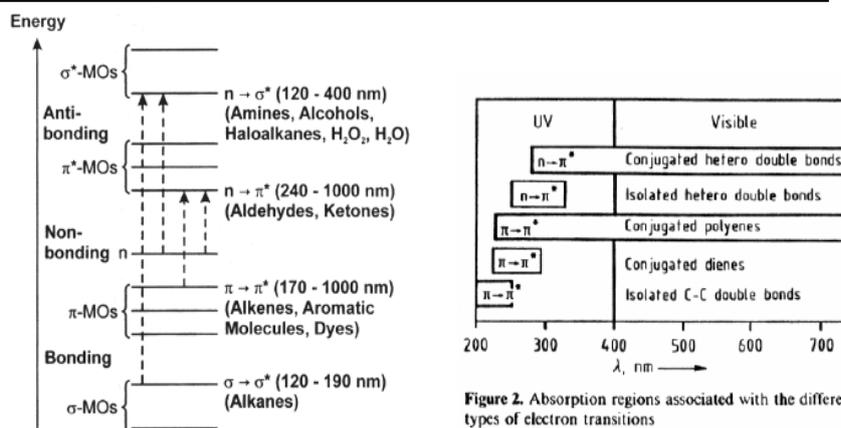


Fig. 3.14 Generalized molecular orbital diagram: possible electronic transitions in organic molecules, associated absorption regions and examples of common chromophores (modified according to Böttcher, 1991); n, non-bonding MO; antibonding MOs are indicated by *.

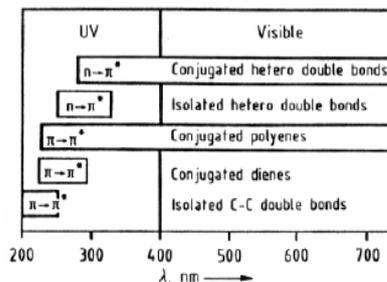


Figure 2. Absorption regions associated with the different types of electron transitions

Absorção de radiação UV/VIS

A interação da radiação UV/VIS com a matéria envolve fenômenos físicos, foto-físicos e fotoquímicos, que dependem também do comprimento de onda da radiação incidente.

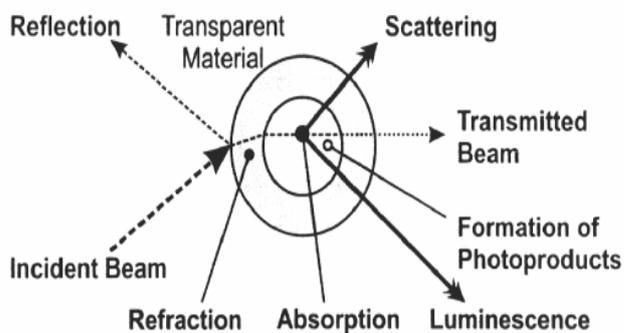


Fig. 3.11 Schematic representation of physical, photophysical and photochemical phenomena and processes observed during interaction of UV/VIS radiation with matter.