

313 233 Physical Chemistry II

Photochemistry ผศ. อัจฉรา (15 ชม.)

คะแนนเก็บ 10 %

สอบ final (= 40 %)

วันพุธ ที่ 29 กุมภาพันธ์ 2555 เวลา 13.00-16.00 น.

บอนด์สอนชุดเขย

วันเสาร์ที่ 21 มกราคม 2555

เวลา 09.00-11.00 น.

ห้อง SC. 8304

Photochemistry

เนื้อหาสำหรับ 15 ชั่วโมง

- บทนำ และทฤษฎีพื้นฐานทางโฟโตเคมี
- การเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนและพลังงาน
- Jablonski Diagram และกระบวนการโฟโตเคมีแบบต่าง ๆ
- โครงสร้างทางอิเล็กตรอนและชนิดของการแทนที่ชั้น
- สมบัติสถิติและสมบัติพลวัตของสถานะกระตุ้น

เอกสารประกอบการสอน

อจธรา ศิริมั่งคะลา โฟโตเคมี พิมพ์ครั้งที่ 2 ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น (2539).

ประวิทย์ สุดแก้ว โฟโตเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น (2528).

พิเชษฐ์ วิริยะจิตรา โฟโตเคมีอินทรีย์ ภาควิชาเคมี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, อักษรเจริญทัศน์ (2526).

Barltrop, J.A., Coyle, J.D. *Prinsciples of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (**1975**).

Turro, N.J. *Molecular Photochemistry*,
W.A. Benjamin, Inc. New York (**1967**).

Turro, N.J. *Modern Molecular Photochemistry*,
Benjamin/Cummings Puclishing California (**1967**).

Wayne, R.P. *Photochemistry*, **1**st. Ed.

Butterworth&Co (publishers), London (**1970**).

Rohatgi-Mukherjee *Fundamentals of Photochemistry*,

Wiley Eastern Limited, New York (**1978**).

Turro, N.J. *Modern Molecular Photochemistry*,

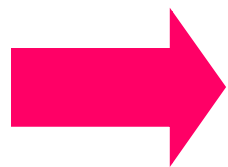
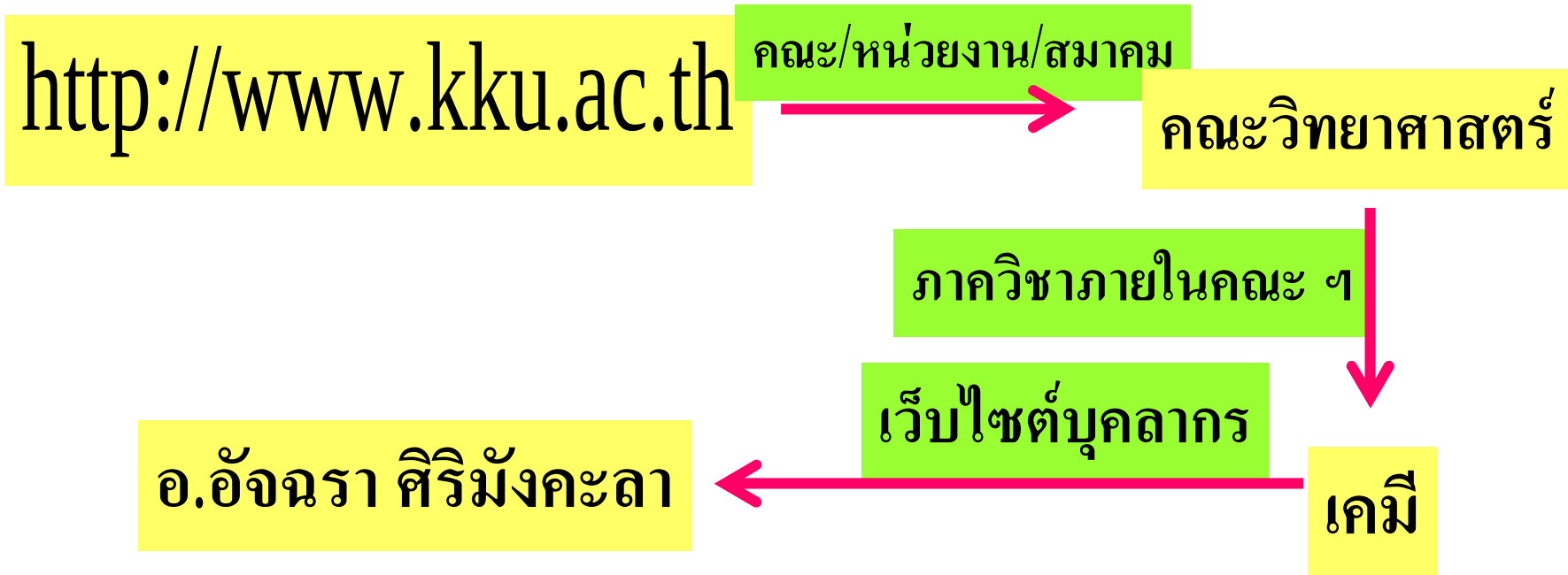
Benjamin/Cummings Publishing California (**1967**).

Ashmore, P.G., Dainton, F.S., sugden, T.M. (eds.)
Photochemistry and Reaction Kinetics, Cambridge
University Press, London (**1967**).

Barrow, G.M. *Introduction to Molecular Spectroscopy*,
John Wiley & Sons, Chichester (**1975**).

Barrow, G.M. *Physical Chemistry*, 4eds., McGraw
Hill International Book Company, Singapore (**1985**).

การเข้าสู่ Web วิชา 313 233



<http://chemsci.kku.ac.th/atchara/>

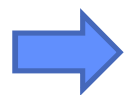
E-Learning

สำนักนวัตกรรมการเรียนการสอน มหาวิทยาลัยขอนแก่น

http://ilti.kku.ac.th/ilti_news/index.php

ระบบบริการต่าง ๆ

e-Learning



Services



Course categories

→ Science

→ ภาควิชาเคมี

→ 313 233

บทนำ และทฤษฎีพื้นฐานทางโฟโตเคมี

Thermochemistry



ปฏิกิริยาเกิดที่สถานะพื้น (ground states)

ทุกระบบได้รับพลังงานพร้อมกัน

เกิดปฏิกิริยาได้กับทุกโมเลกุลที่เกิดการชนกัน

เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิด

Photochemistry:



$h\nu$: UV - VIS (200 - 800 nm)

ปฏิกิริยาเกิดที่สภาวะกระตุ้น (excited state)

มีเพียงบางโมเลกุลเท่านั้นที่ได้รับพลังงาน

ปฏิกิริยาจะเกิดเฉพาะกับโมเลกุลที่ได้รับแสง

เกิดสารผลิตภัณฑ์เฉพาะชนิดที่เกี่ยวข้อง

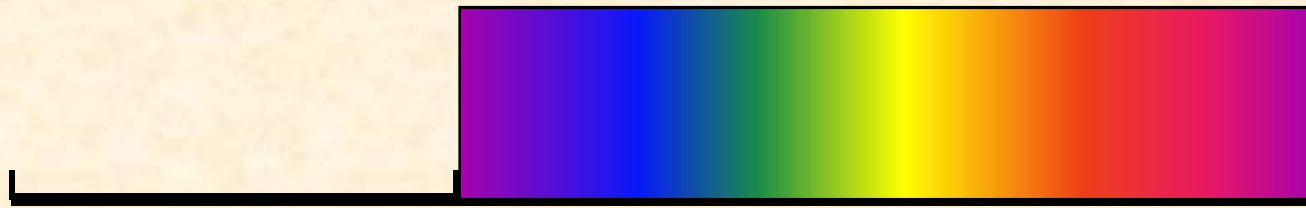
อะตอมหรือโมเลกุลได้รับแสง
ในช่วงUltraviolet (UV) หรือ
ในช่วงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า
(VISIBLE) แล้วเกิดการเปลี่ยนแปลง
เช่น เกิดการคายแสง หรือ
เกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น

Wavelength

200

400

800 nm



UV

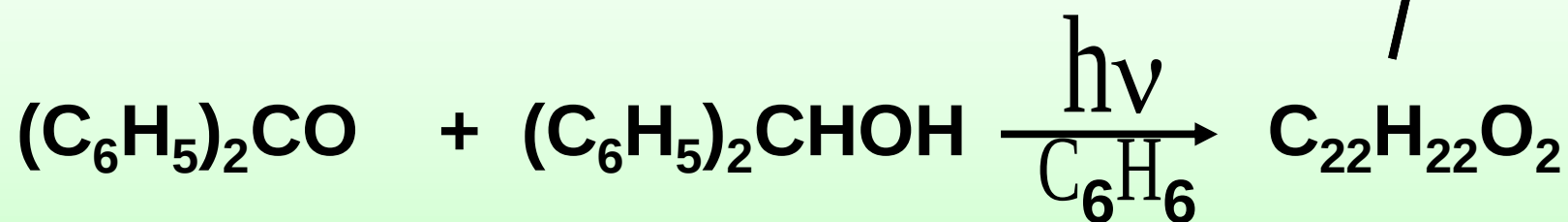
VIS

Ultraviolet

Visible

- การสังเคราะห์แสง (Synthesis)
- การสลายตัว (Decomposition)
- การเปลี่ยนไอโซเมอร์ (Isomeric Change)
- ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Reaction)
- ปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชัน (Polymerization)

Synthesis :

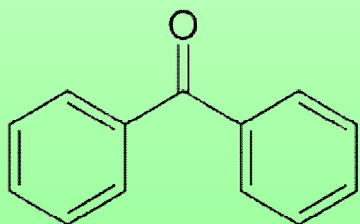


benzophenone

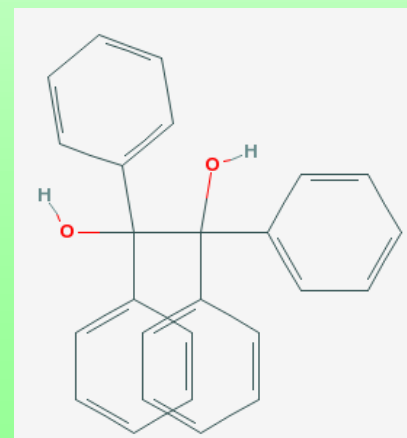
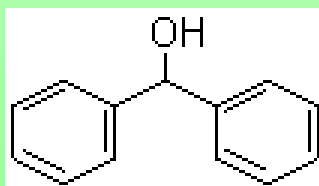
benzhydrol

benzpinacol
or benzopinacol

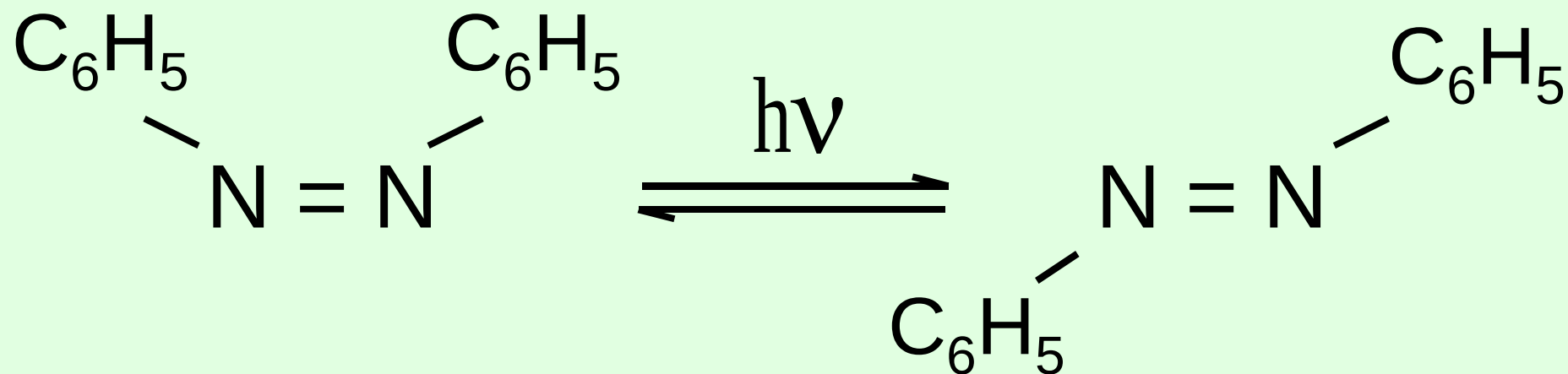
IUPAC Name: 1,1,2,2-
tetraphenylethane-1,2-diol



Synonyms: Diphenylcarbinol;
Diphenylmethanol



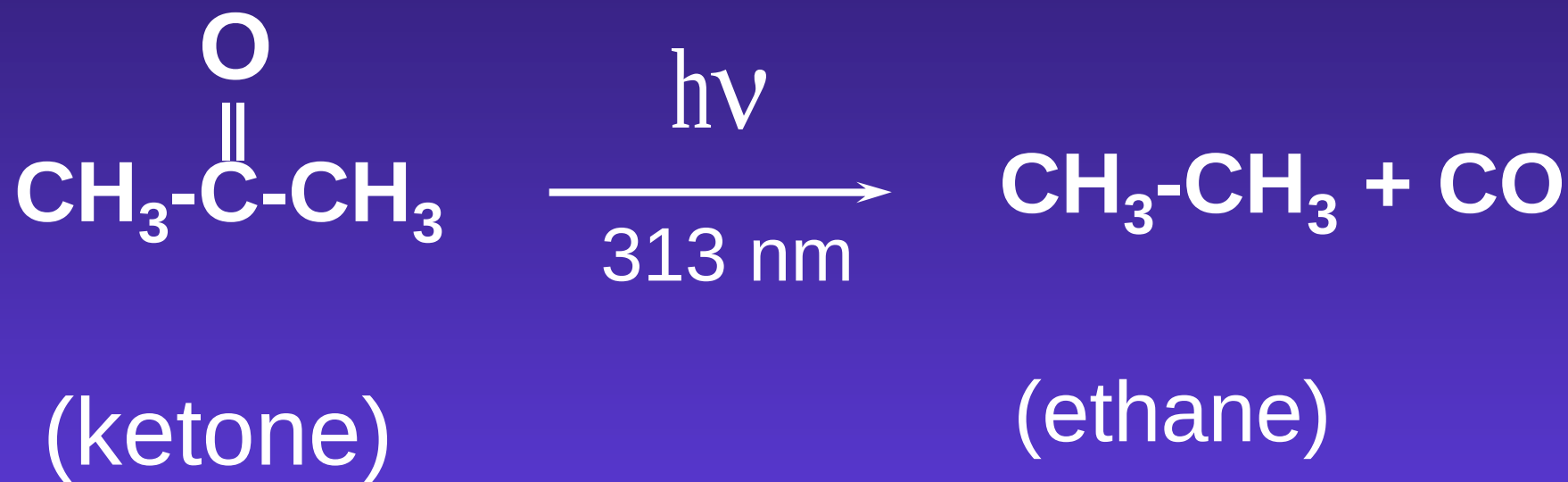
Isomeric :

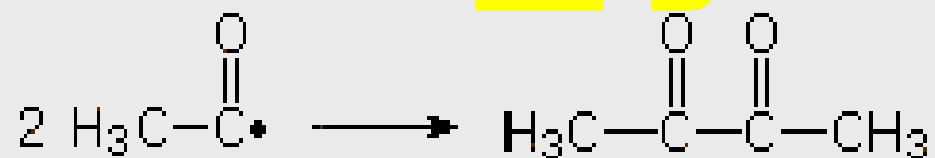
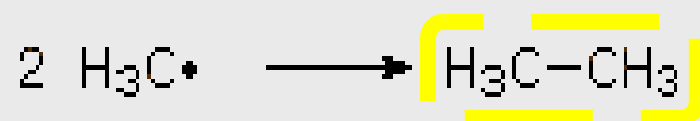
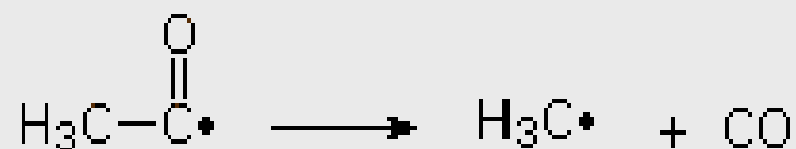
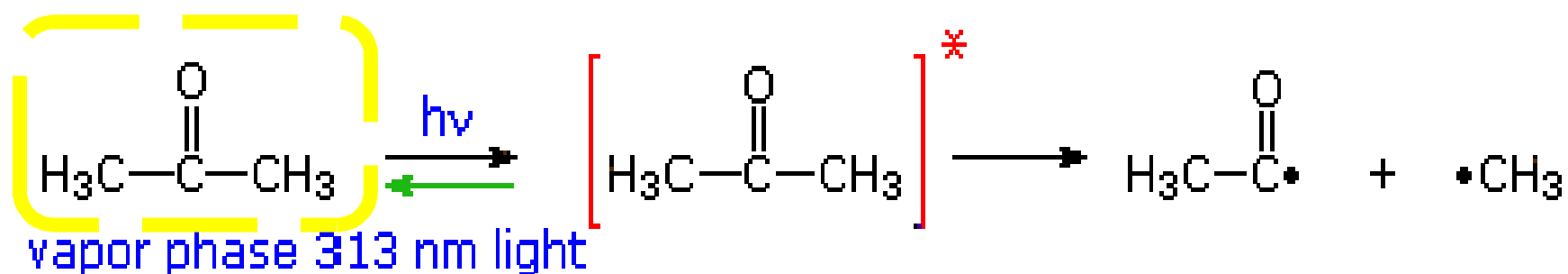


(cis - azobenzene)

(tran - azobenzene)

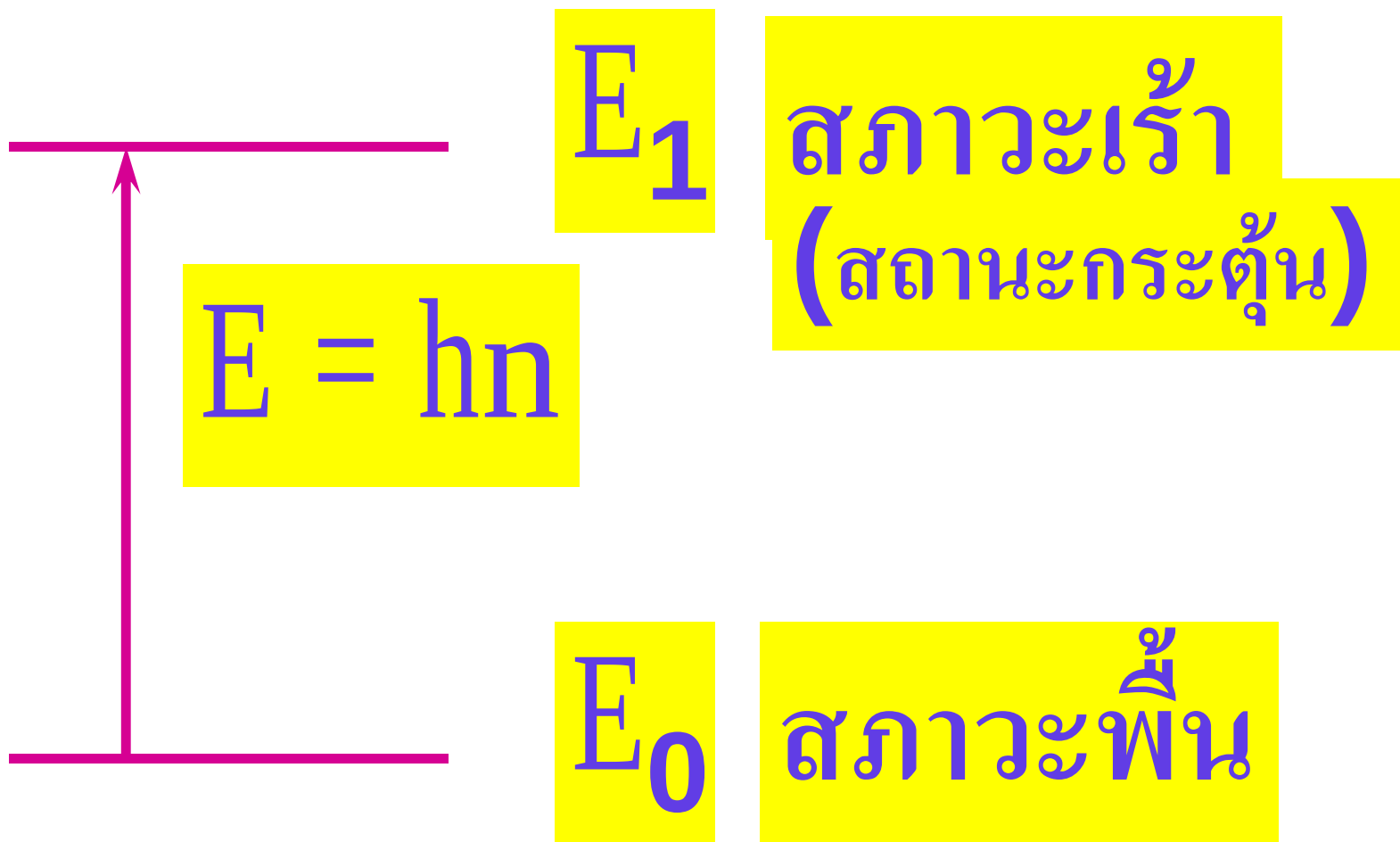
Decomposition:

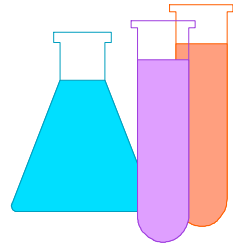
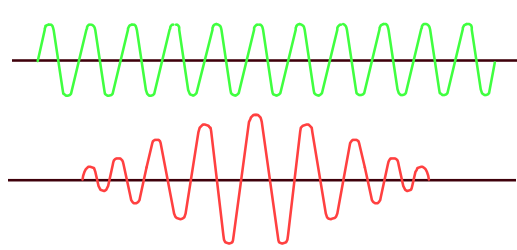




<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/photchem.htm>

PHOTOCHEMISTRY



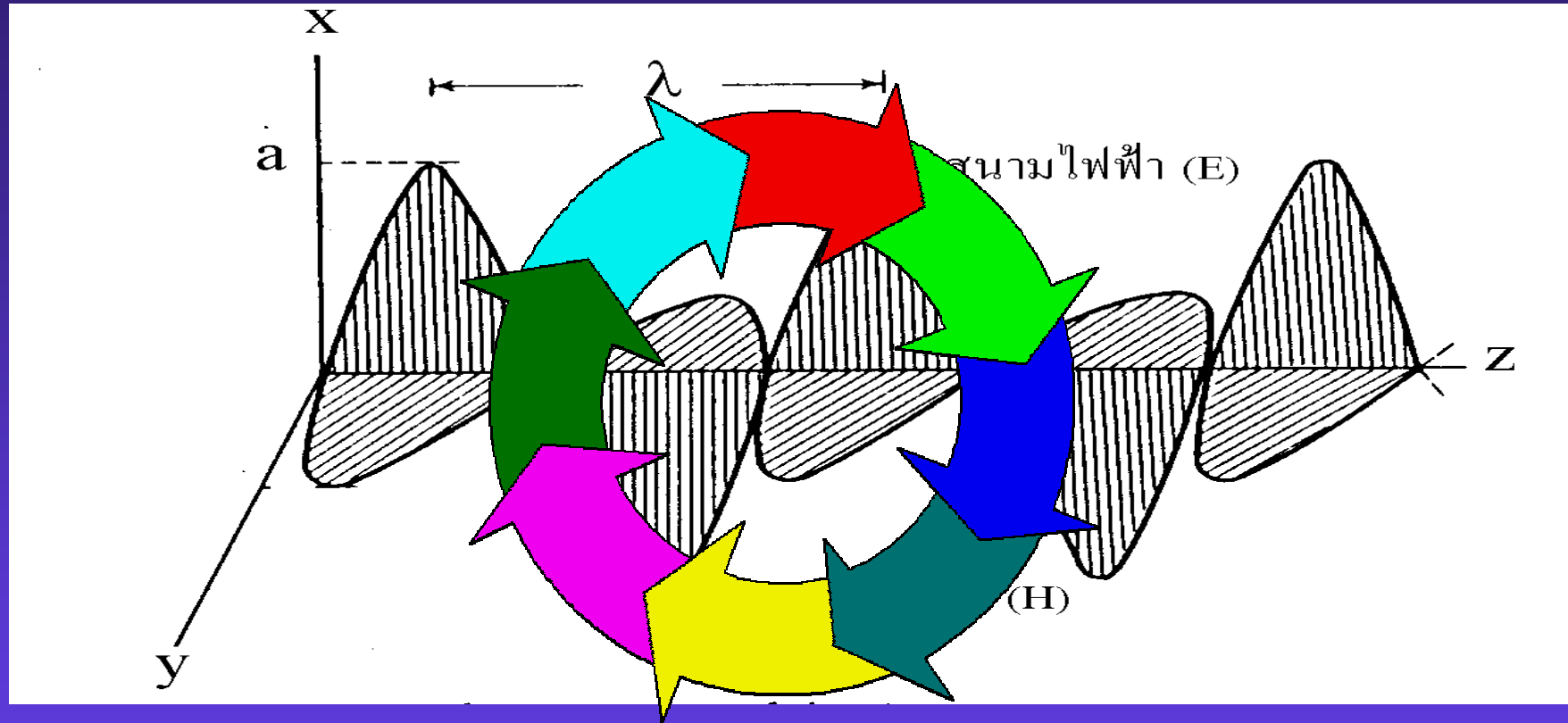


“Spectroscopy”

“Spectrophotometry”

เป็นวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาร่วมระหว่าง
คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electronic wave) หรือคลื่นแสง
กับ สสาร (อะตอม โมเลกุล อิออน หรืออนุภาคมูลฐาน)

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า



แสดง plane-polarized ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
ที่ประกอบด้วยสนามไฟฟ้า และ สนามแม่เหล็ก

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า : เป็นพลังงานรูปหนึ่งที่แสดงสมบัติ

สำคัญ **2** ประการ คือ

1. เป็นคลื่น (wave)

2. เป็นอนุภาค (particle)

คลื่น : การหักเห การสะท้อนกลับ การเสริม
หรือหักล้างของคลื่นการกระจาย เป็นต้น

อนุภาค : *Photoelectric effect*

ปี ค.ศ. 1905 : *Albert Einstein*

อธิบายปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก โดย

เสนอว่า แสง เป็นอนุภาค

ที่เรียกว่า โฟตอน “*Photon*”

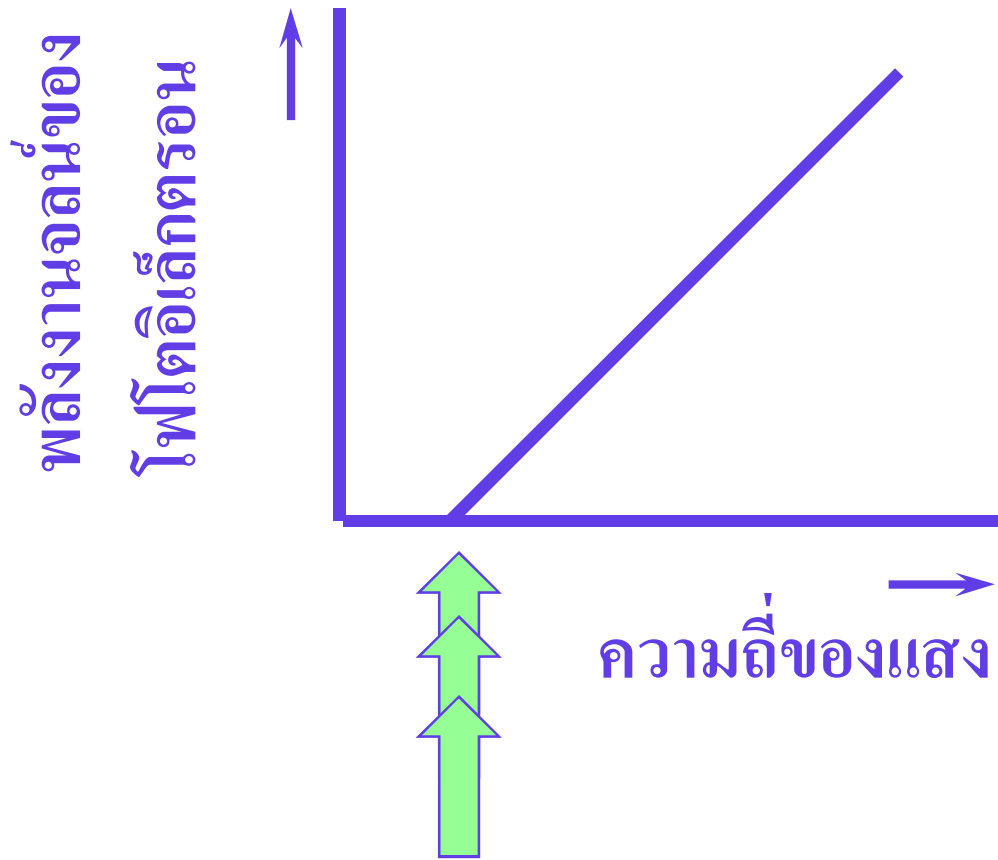
และใช้ทฤษฎีของ *Planck*

เพื่อกำหนดค่าพลังงานของโฟตอน

อนุภาค **1** โฟตอน
ที่มีความถี่ เท่ากับ ν
มีพลังงานเท่ากับ $h\nu$
คิดเป็น **1** ควอนตัม (quantum)

$$E = h\nu$$

h คือ ค่าคงที่ของ *Planck*
 $= 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$

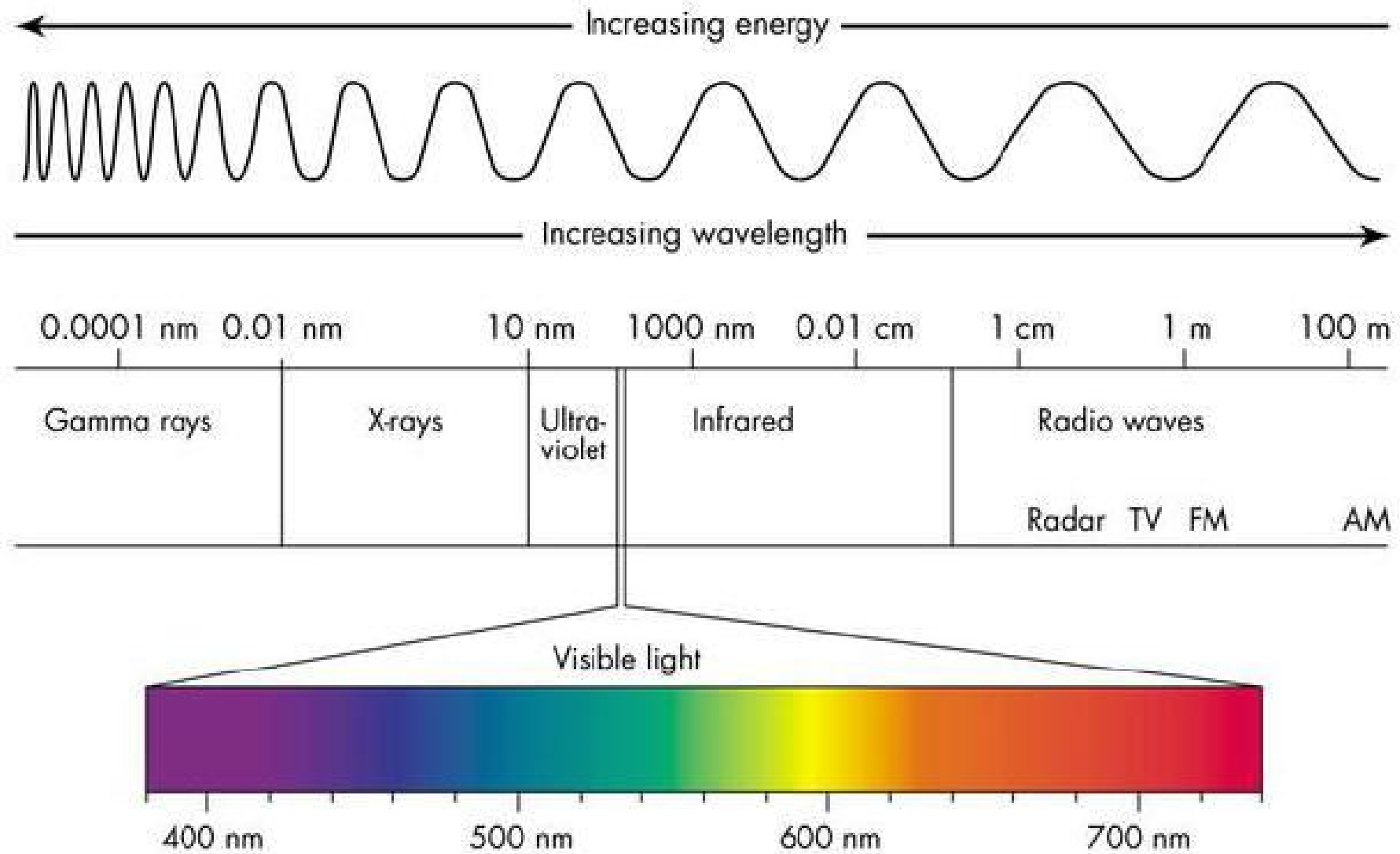


เมื่อแสงที่มีความถี่เหมาะสม
ตกกระทบผิวหน้าของโลหะ
จะทำให้อิเล็กตรอนที่เรียกว่า
“โฟโตอิเล็กตรอน”
หลุดออกมา

ความถี่ขีดเริ่ม (threshold frequency)
ความถี่ต่ำที่สุดที่ทำให้เกิดกระบวนการ
โฟโตอิเล็กตรอน

Electromagnetic spectrum

ช่วงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูก
นำมาใช้ประโยชน์ในวิชาเคมี มีช่วงคลื่นกว้าง ๆ
ในช่วงตั้งแต่รังสีแกมมา (g-rays) ที่มีพลังงาน
สูงสุด(ความยาวคลื่นสั้นที่สุด) ไปจนถึง
คลื่นวิทยุ (radio wave) ซึ่งมีพลังงานต่ำสุด
(ความยาวคลื่นมากที่สุด)



$$E = hn$$

ความถี่ เท่ากับ n

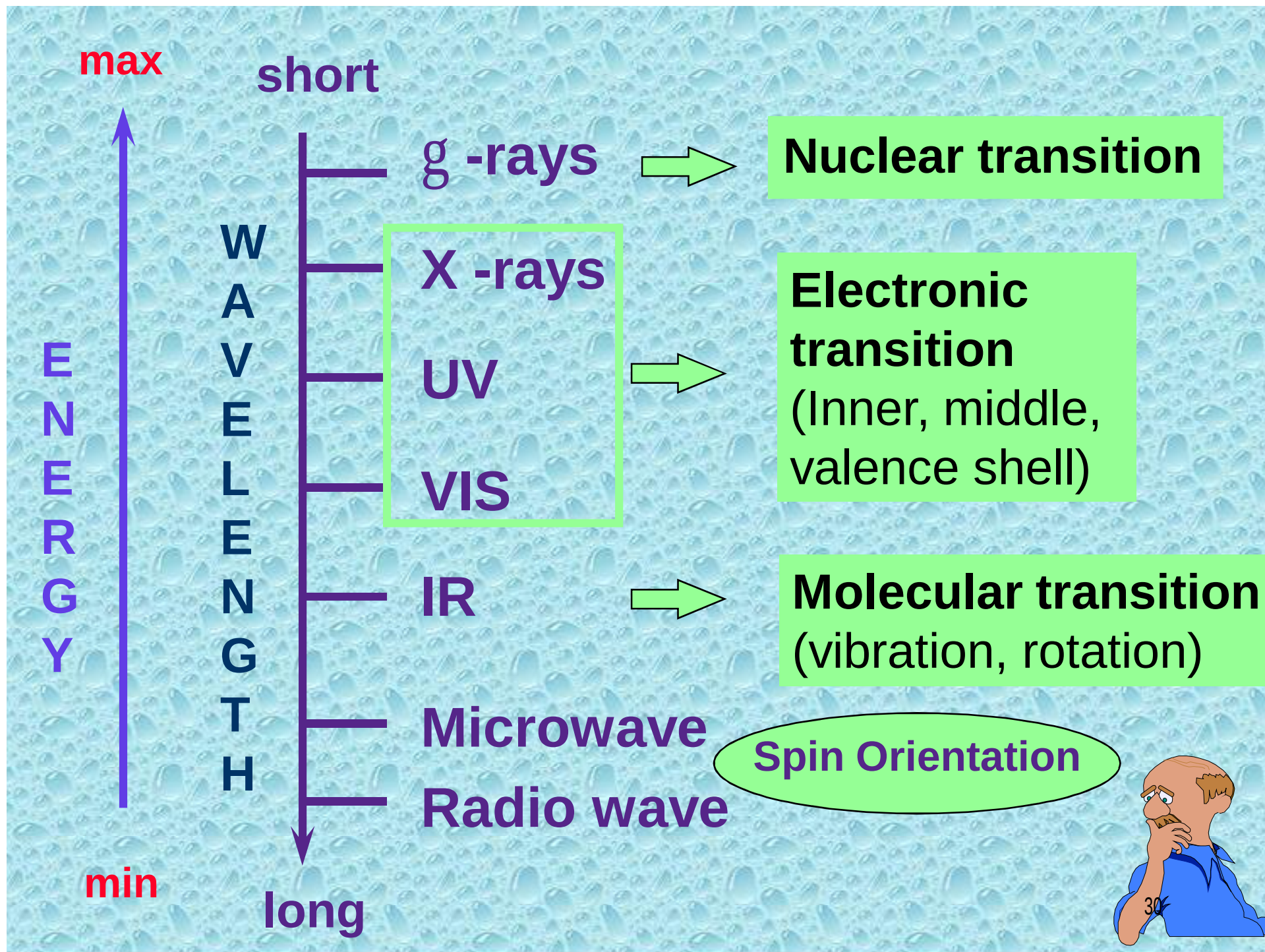
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

ความเร็วแสง = c

ความยาวคลื่น = λ

$$E = hc\bar{n}$$

จำนวนคลื่น = $\bar{n}$



Law of Photochemistry

First Law: “Grotthuss-Draper Law”

Theodor Grotthuss and John W. Draper

also called “Principle of Photochemical Activation”

“Only that light which is absorbed
by a molecule could produce
photochemical change in the
molecule”

First Law: “Grotthuss-Draper Law”

โดยตรง: $A \xrightarrow{h\nu} A^* \longrightarrow \text{Products}$

โดยอ้อม: $A \xrightarrow{h\nu} A^*$

$B \xrightarrow{h\nu} B^*$

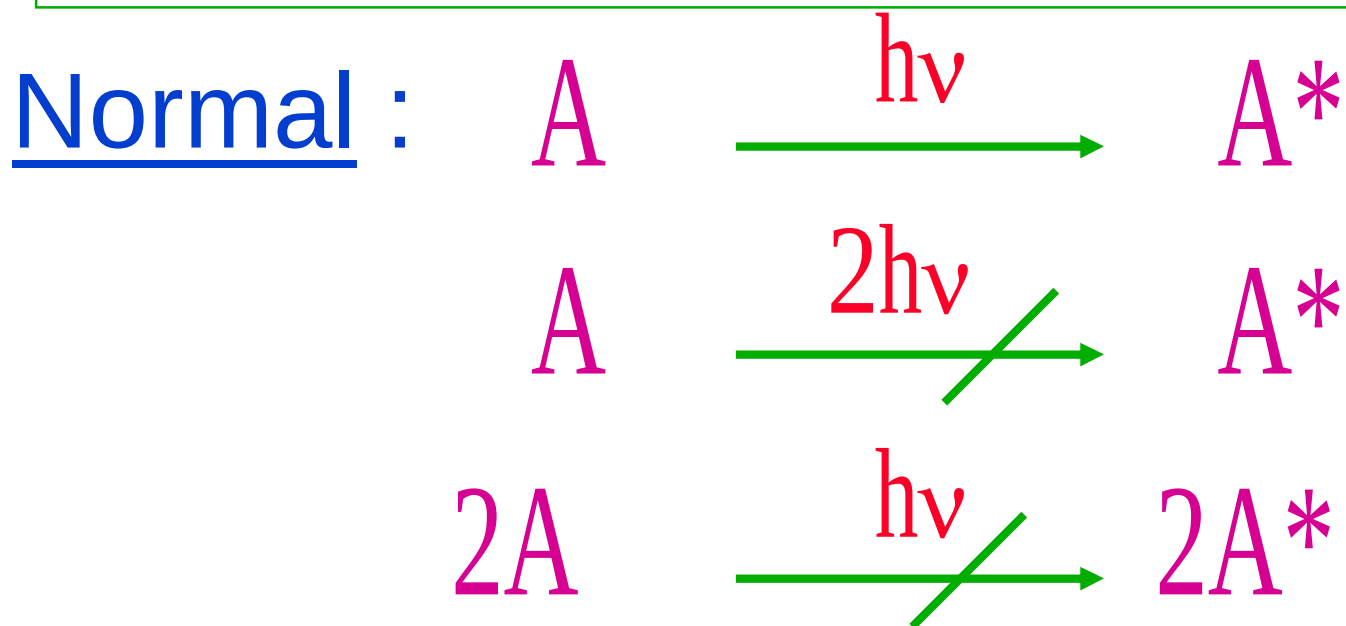
$A + B \xrightarrow{h\nu} A^* + B \xrightarrow{\text{ET}} A + B^* \longrightarrow \text{Products}$

Second Law: “Stark-Einstein Law”

Johannes Stark and Albert Einstein

Photochemical Equivalence Law or Photoequivalence Law.

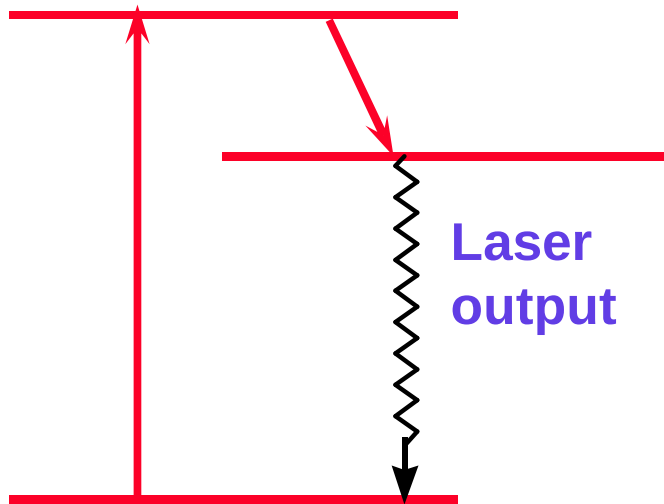
“One molecule absorbs a single quantum or photon of light is becoming activated”



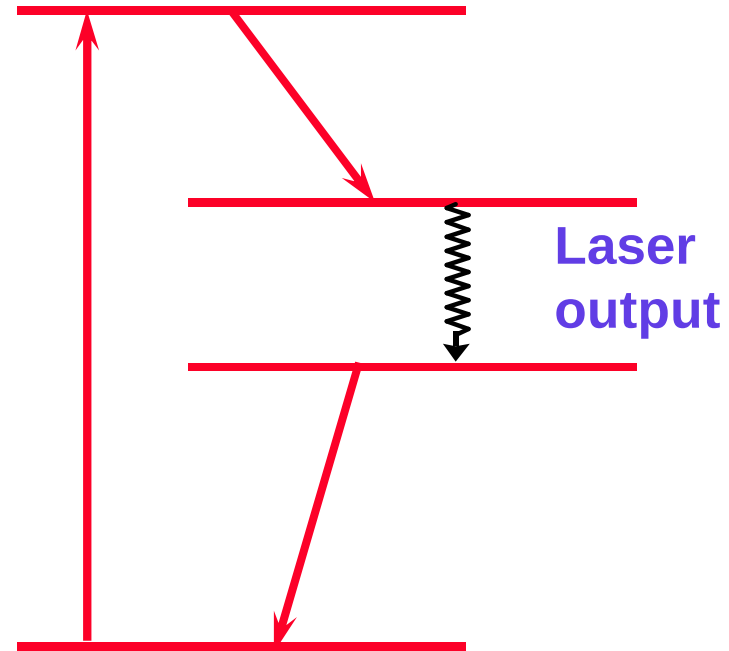
LASERS



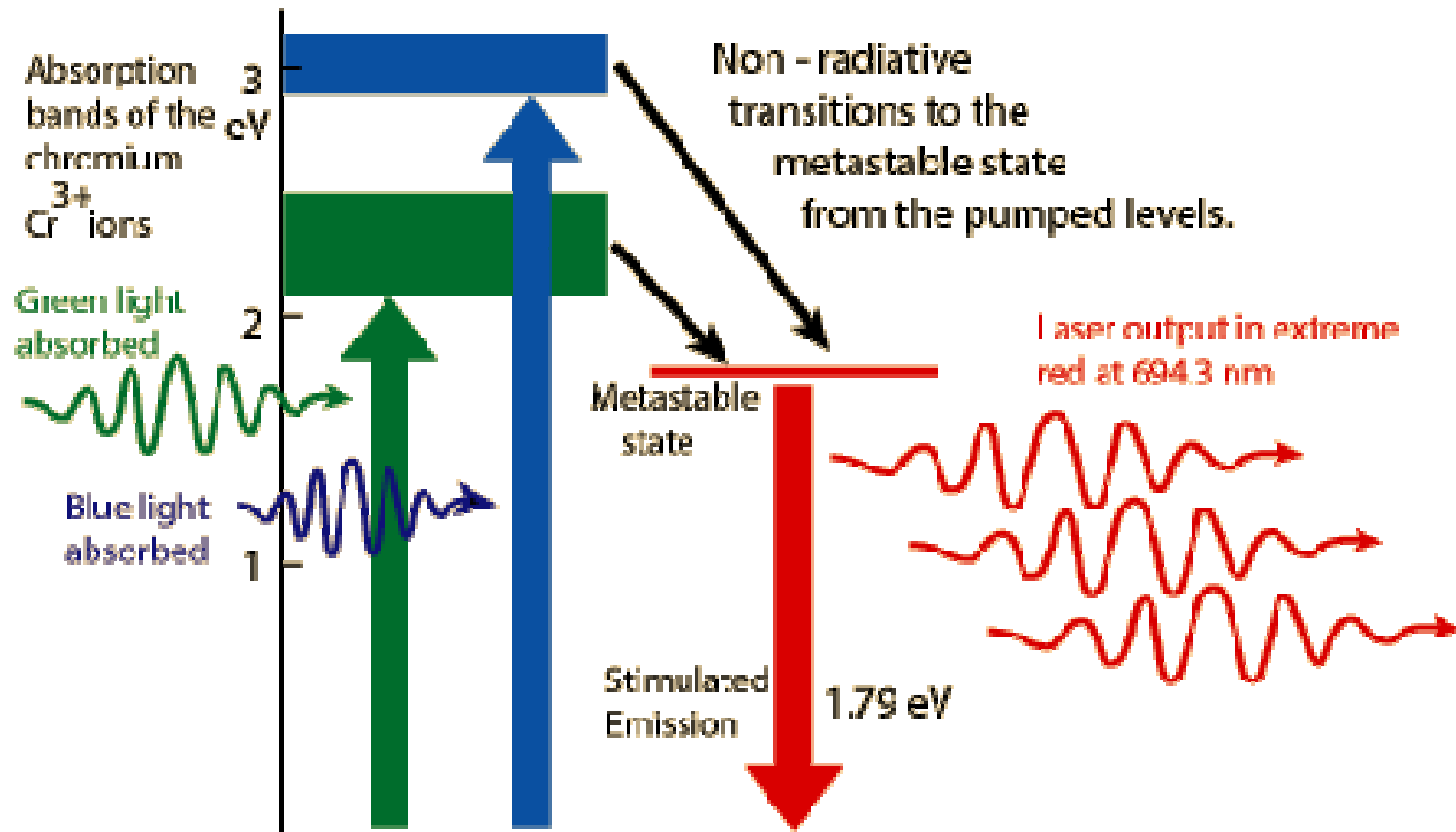
Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation



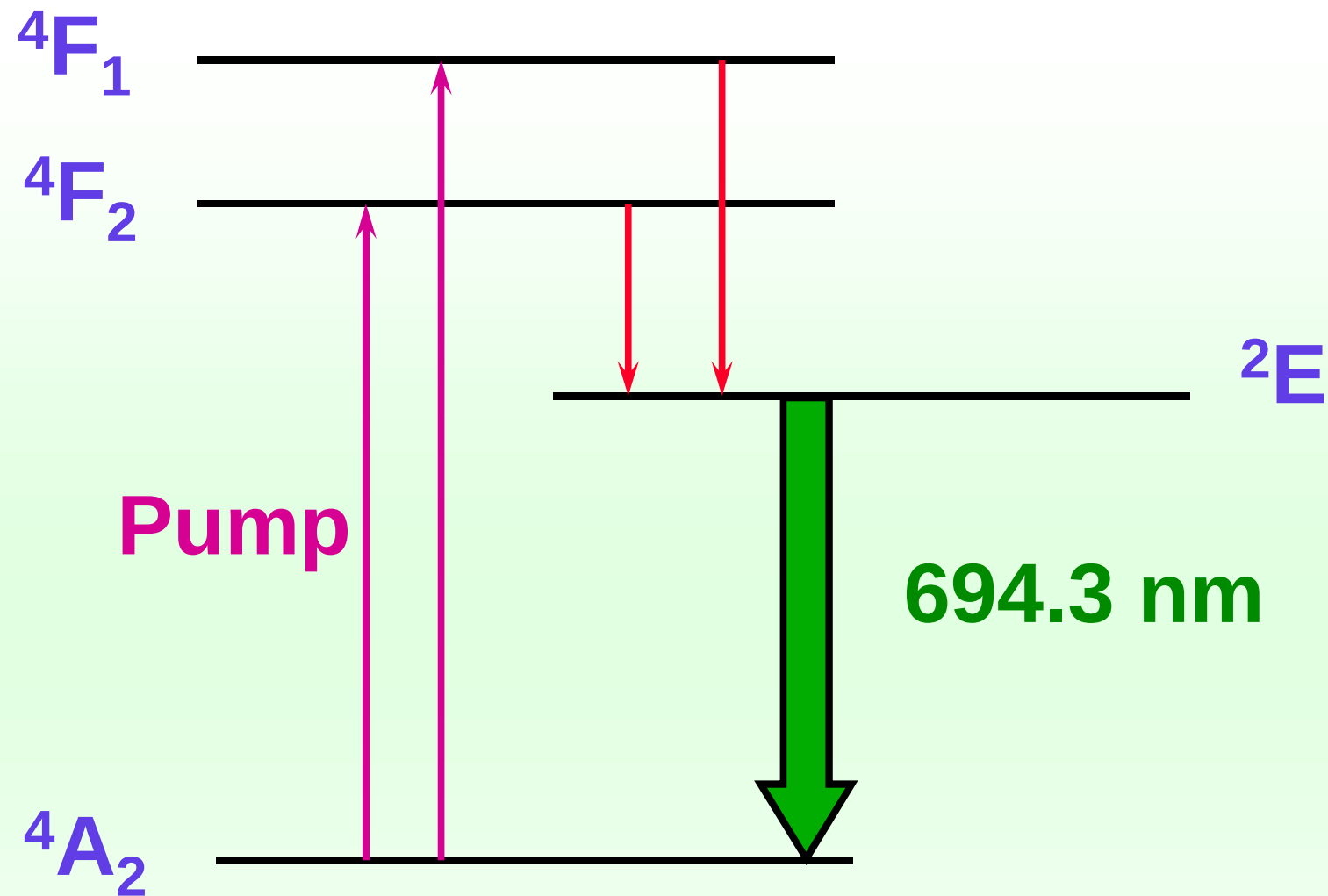
two level



three level laser system



Ruby Laser

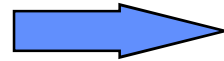


Ruby Laser

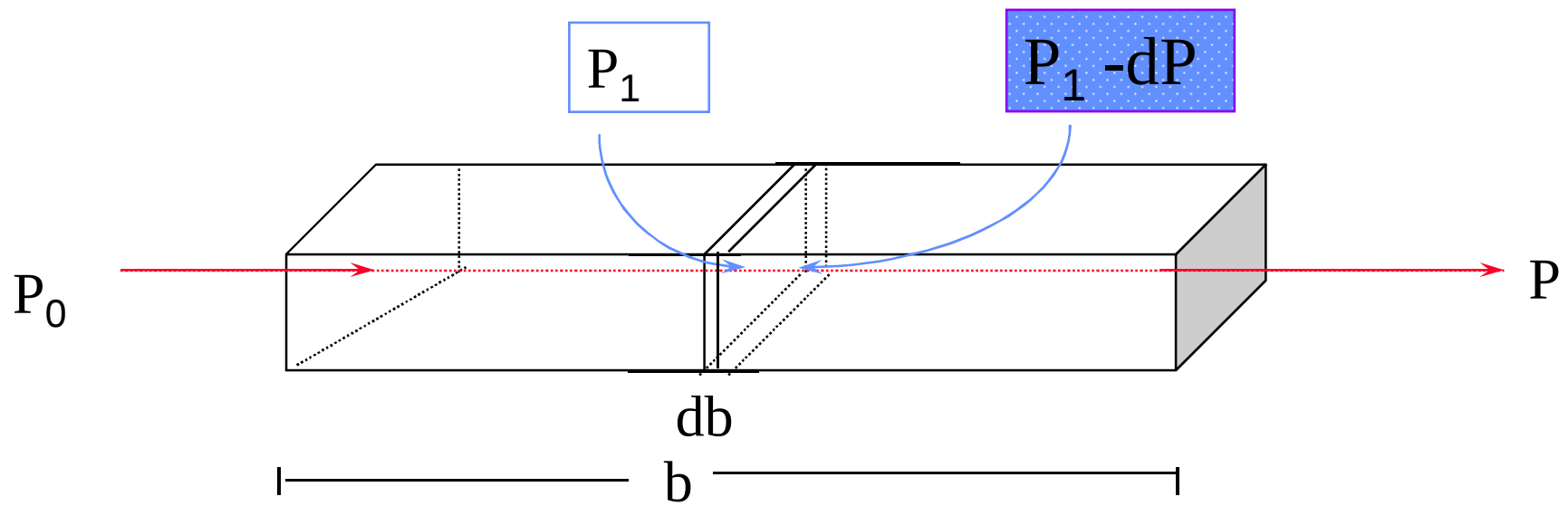
(AlO_3 doped with Cr^{3+})

Lambert's Law

เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
ผ่านเข้าไปในเนื้อสาร
แต่ละหน่วยความยาว
ของสารที่เท่ากัน



จะมีการดูดกลืน
พลังงานแสง
ได้เท่ากัน



$$- \frac{dP}{P} = k db$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -k \int_0^b db$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -kb$$

Lambert's
law

$$\log \frac{P}{P_0} = \frac{-kb}{2.303}$$

Beer's Law

อัตราการลดลงของ
ความเข้มของแสง
ที่ถูกดูดกลืน

$\propto$

ความเข้มข้น
ของสาร

$$\log \frac{P_0}{P} = abc$$

Lambert-Beer's Law

$$\log \frac{P_0}{P} = abc$$

a = Proportionality constant หรือ

Absorptivity : หน่วยเป็น $\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{g}^{-1}$

b = ความหนาของเซลล์บรรจุสาร : หน่วยเป็น cm

c = ความเข้มข้น : หน่วยเป็น g dm^{-3}

Transmittance : $T = \frac{P}{P_0}$

Absorbance : $A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T$

$$A = -\log T = a b c$$

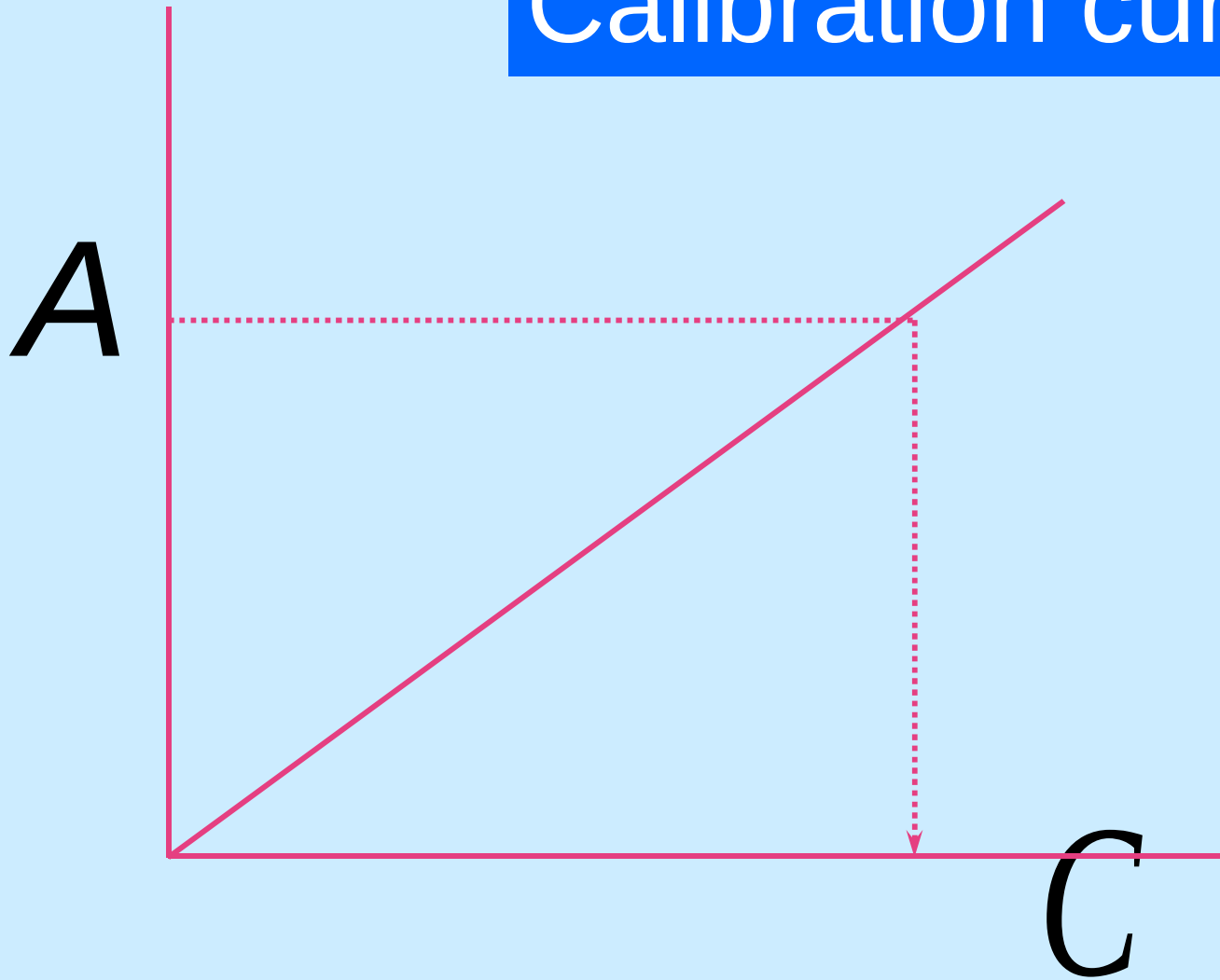
หรือ

$$A = -\log T = e b C$$

เมื่อ e = molar absorbtivity ในหน่วย $\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$

C = ความเข้มข้น ในหน่วย Molar

Calibration curve



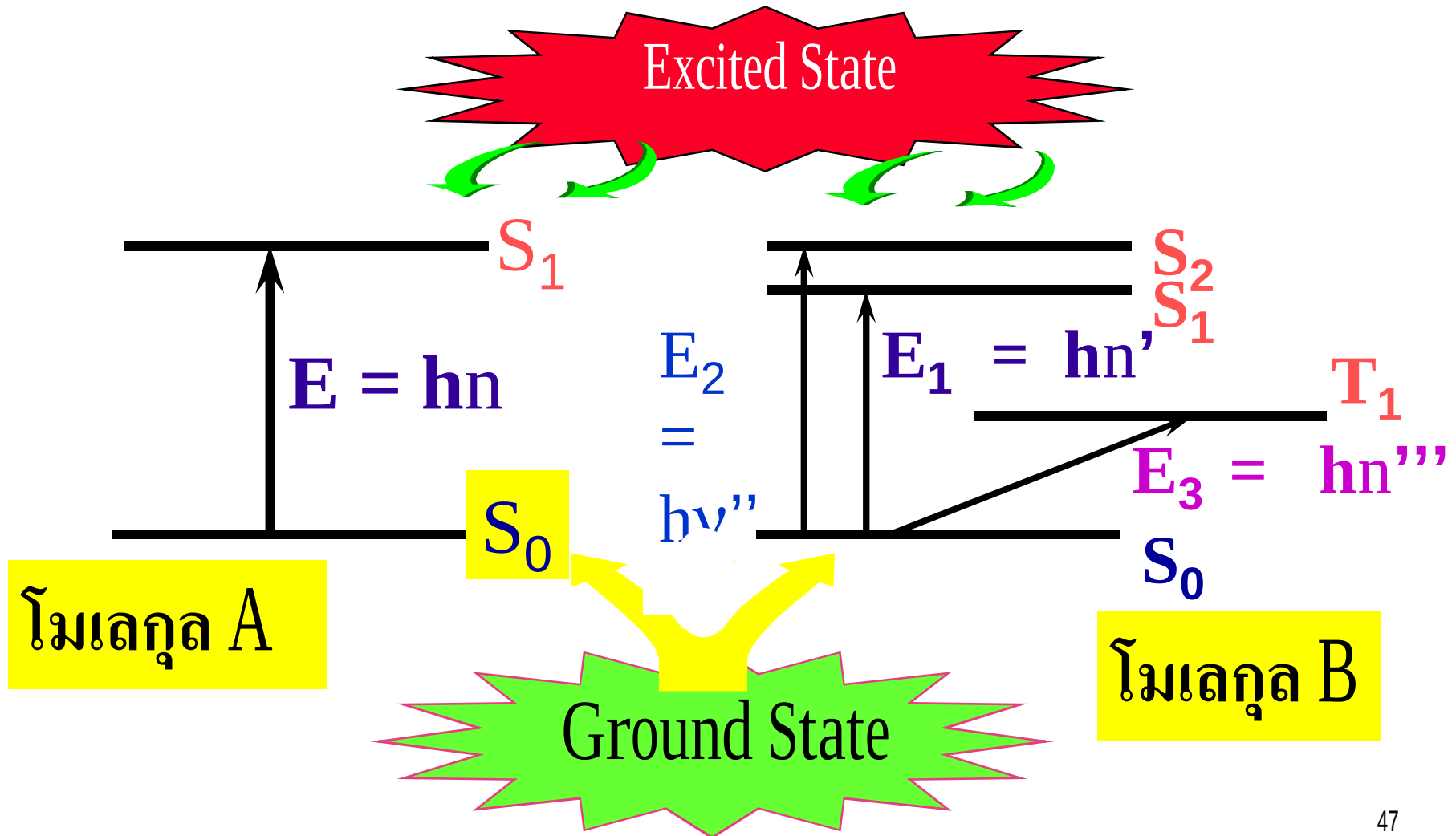
การใช้กฎของเบียร์

1. คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เป็นคลื่นเดี่ยว
2. สารที่ดูดกลืนแสงต้องมีพฤติกรรมเป็นอิสระต่อกัน
3. การดูดกลืนแสง เกิดขึ้นที่เซลล์ที่มีหน้าตัดคงที่
4. การลดลงของพลังงานเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว
(และไม่มี fluorescence เกิดขึ้น)
5. ดัชนีหักเหของสาร ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสาร
(นั่นคือ สารละลายมีความเจือจางมาก ๆ)

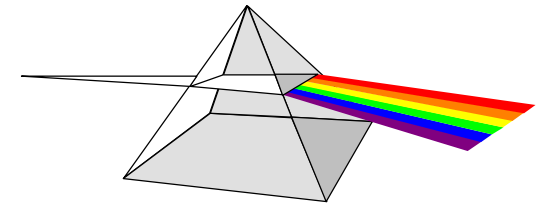
ในทางปฏิบัติ :

$$A = \log \frac{P_{\text{solvent}}}{P_{\text{solution}}} \sim \log \frac{P_0}{P}$$

Ground State & Excited State



Internal Energy



$$E_{\text{internal}} =$$

$$E_{\text{electronic}} + E_{\text{vibrational}} \\ + E_{\text{rotational}} + E_{\text{nuclear}}$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอยู่ในช่วงพลังงานแสง

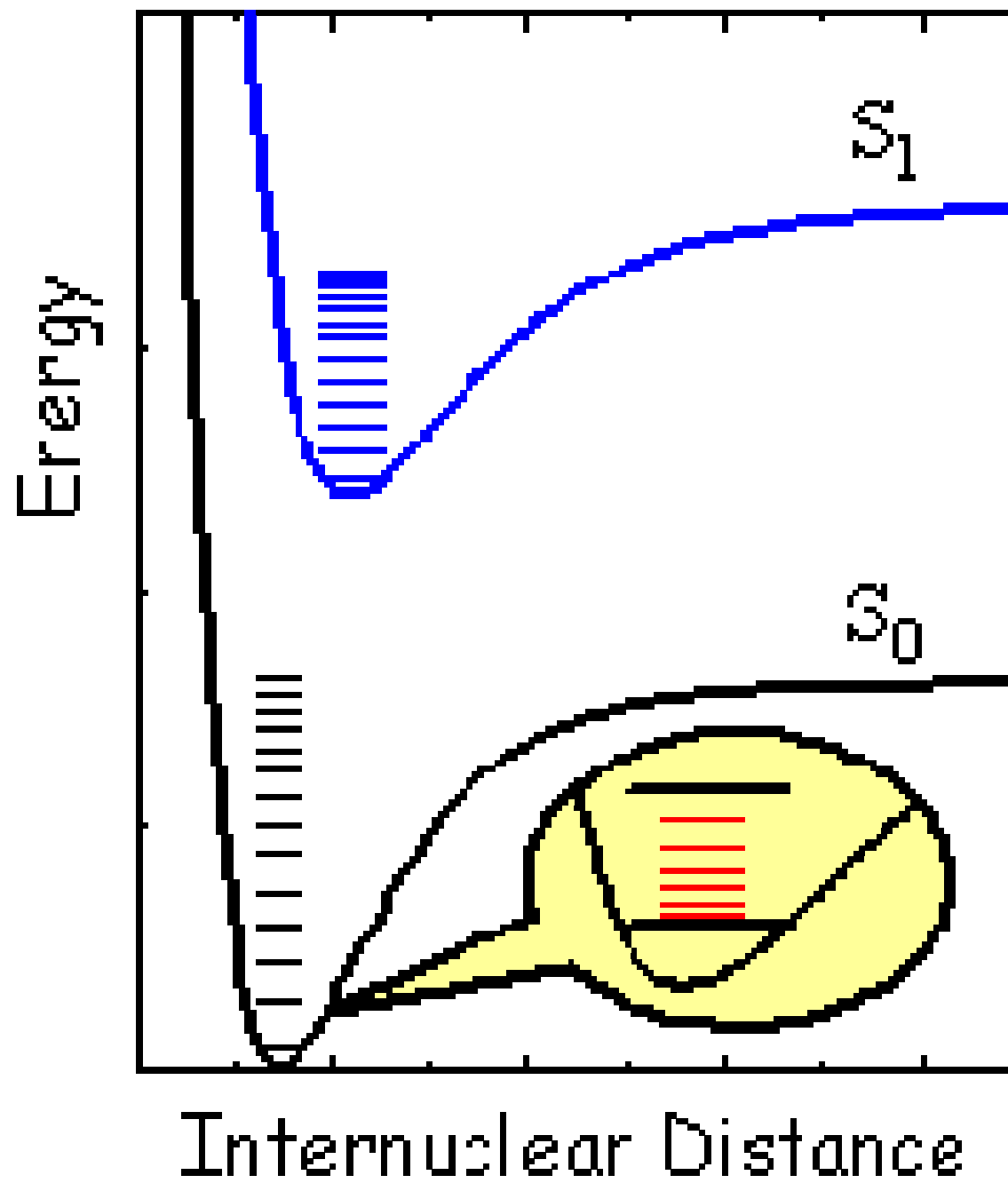
เมื่อ โมเลกุลดูดกลืน โฟตอน
จะเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานใน โมเลกุล ดังนี้

$$\Delta E = h\nu = (E'_{\text{elec}} - E_{\text{elec}}) + [(E'_{\text{vib}} - E_{\text{vib}}) + (E'_{\text{rot}} - E_{\text{rot}})]$$

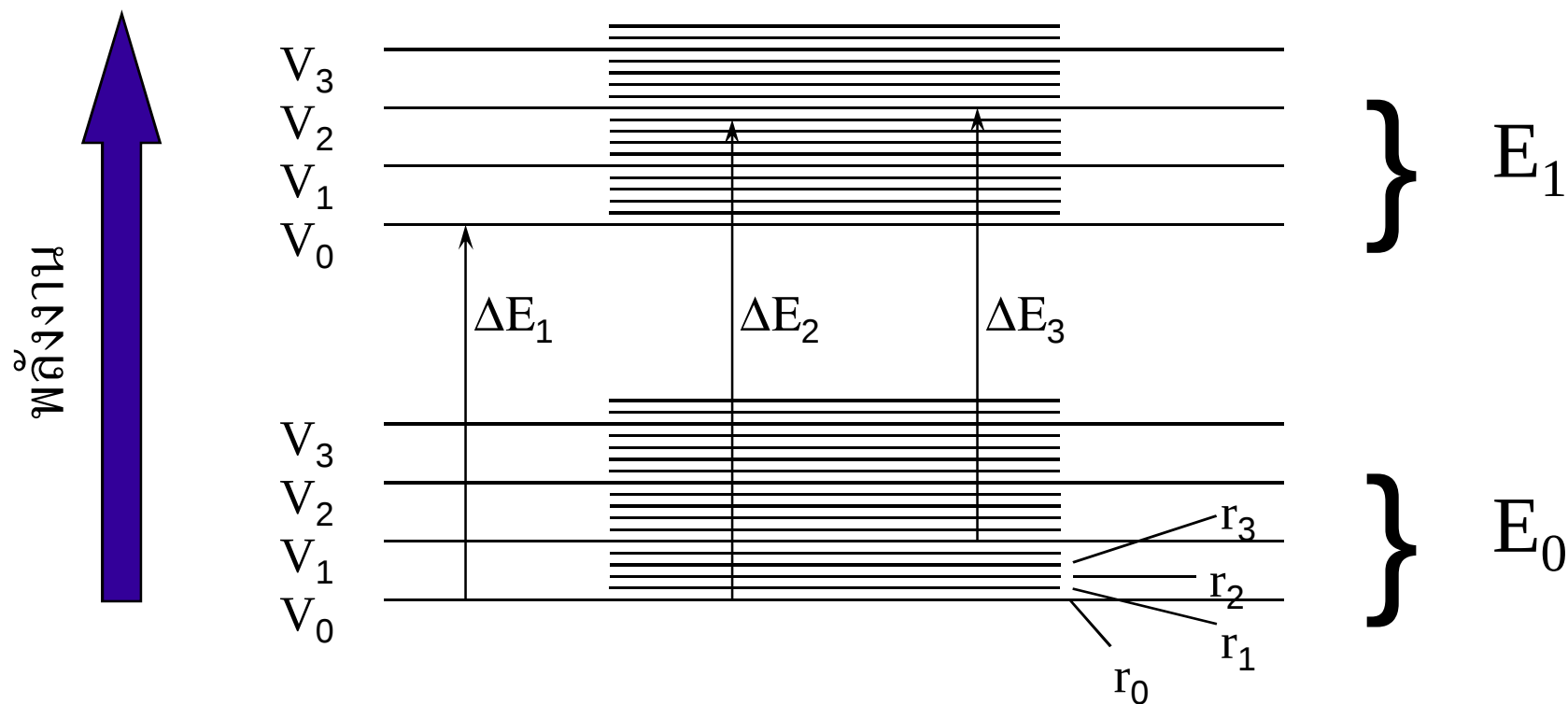


มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ $(E'_{\text{elec}} - E_{\text{elec}})$

$$(E'_{\text{elec}} - E_{\text{elec}}) \gg [(E'_{\text{vib}} - E_{\text{vib}}) \gg (E'_{\text{rot}} - E_{\text{rot}})]$$



$$E_{\text{total}} = E_{\text{elect}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงระดับพลังงานสัมพัทธ์แบบ electronic, vibrational, และ rotational ของโมเลกุล