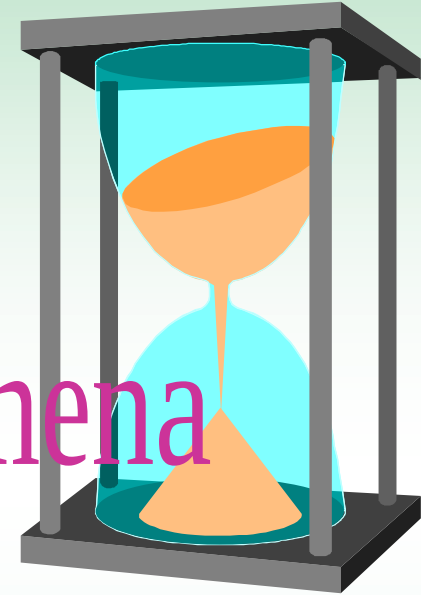


สมบัติของสถานะเรา

Dynamic Properties:
time dependent phenomena



Static Properties:
time independent phenomena

Static Properties:

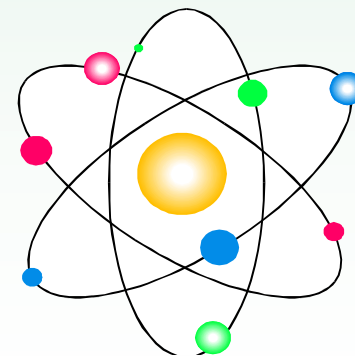
time independent phenomena

Geometry of Excited State

Acid-Base Properties

Dipole Moment

Solvent Effect

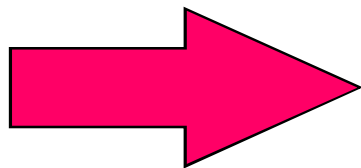


Geometry of Excited State

Acetylene

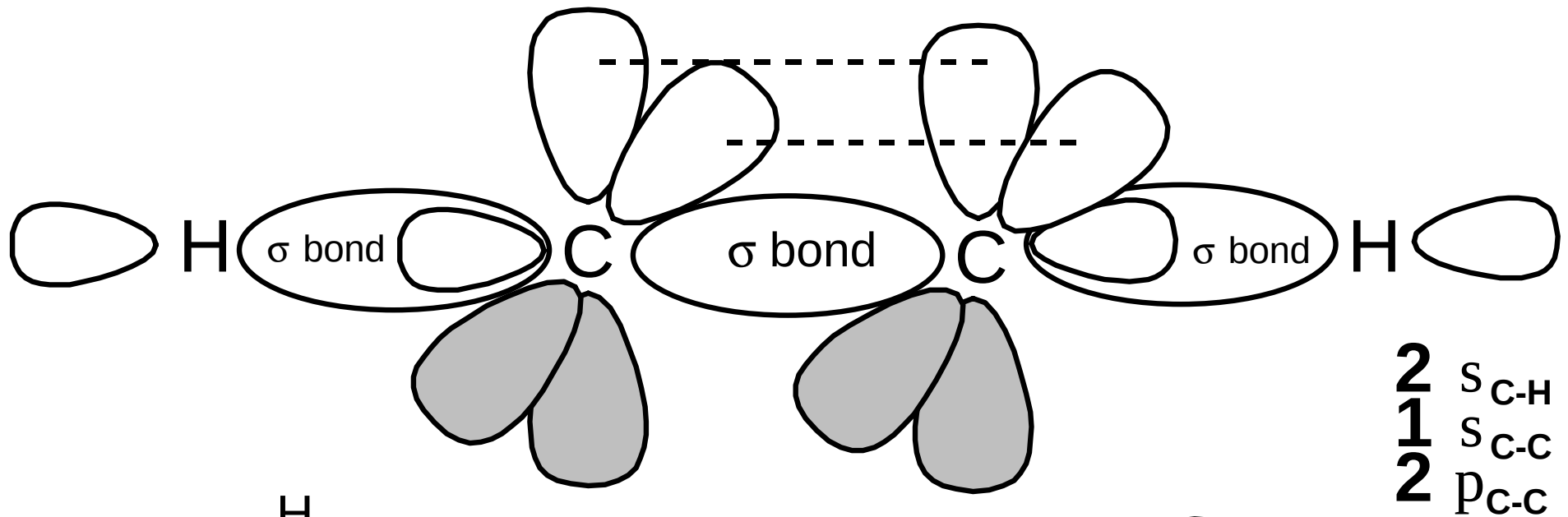


ground state



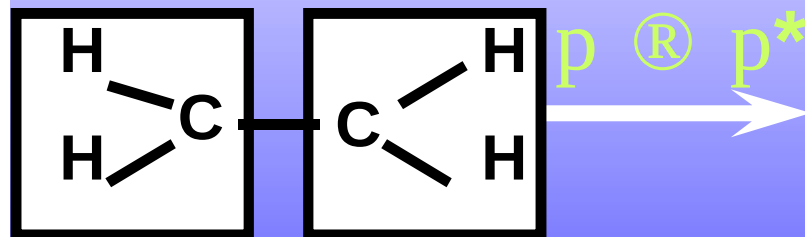
excited state

2π bond



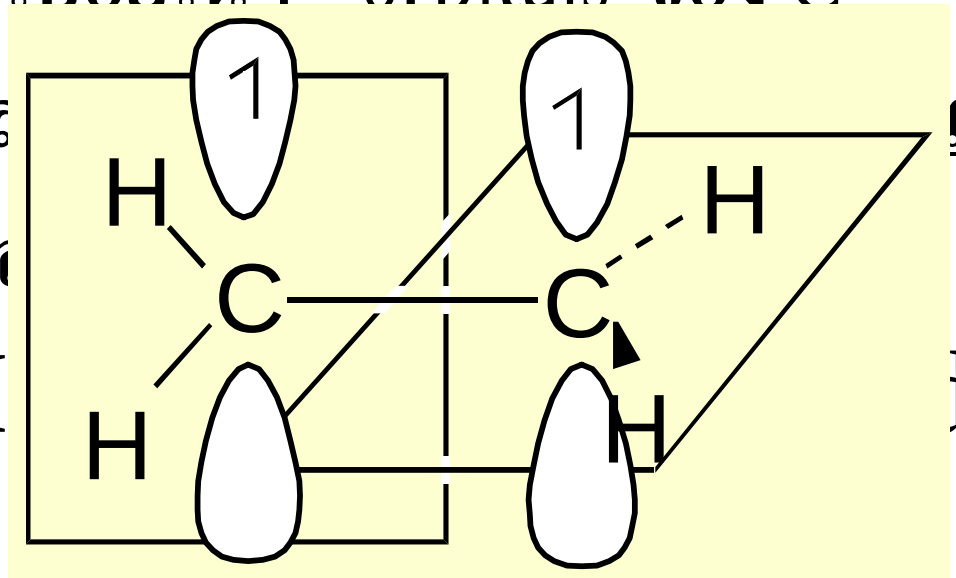
sp^2 hybridization

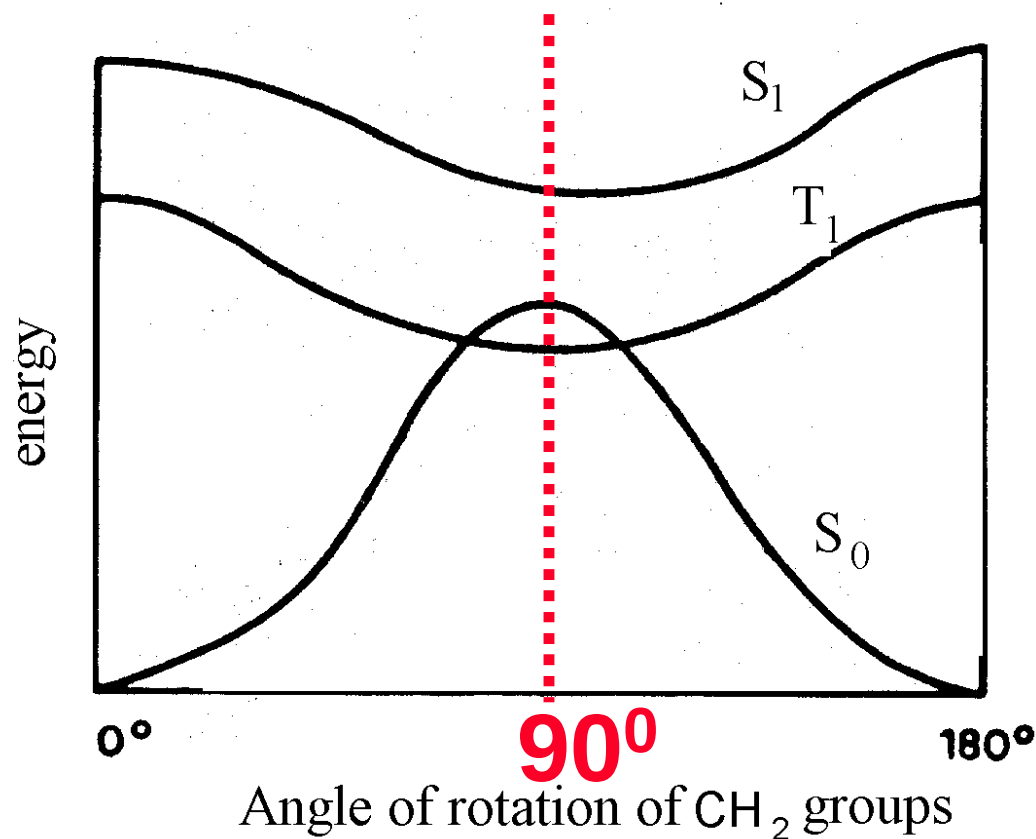
Ethylene



อิเล็กตรอนใน p และ p^* orbitals
เข้าไปอยู่ใน P-orbitals ของ C

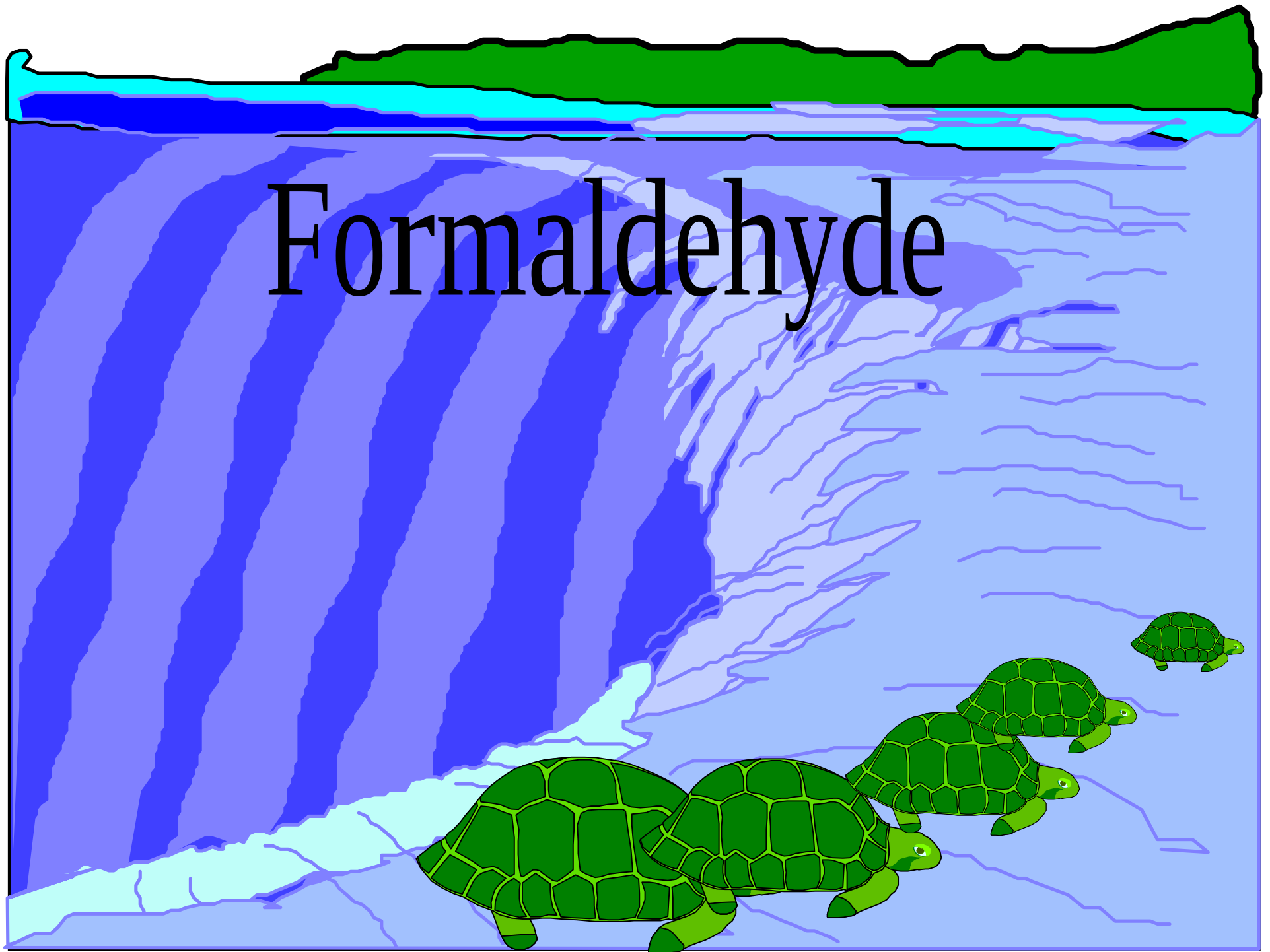
ทั้ง
มี
CH





การหมุนของ CH_2
ในโมเลกุล มักเกิดขึ้น
เมื่อโมเลกุลอยู่ที่
สถานะเร้าทำให้
เกิดปฏิกิริยา
cis - trans
Photoisomerization

Formaldehyde



Formaldehyde

$p \rightarrow p^*$ Transition

$n \rightarrow p^*$ Transition พบมากที่สุด

ไม่มีการทำลาย p-bond

มีผลทำให้ความยาวพันธะระหว่าง C-O atoms เพิ่มขึ้น

อิเล็กตรอนใน p^* -orbital

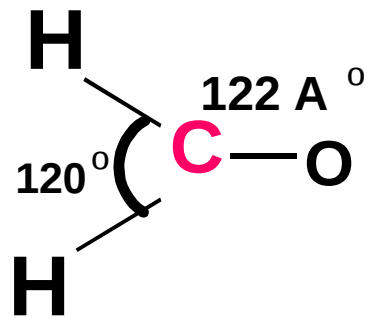
มีผลทำให้ความหนาแน่น

ของอิเล็กตรอนบริเวณ

C-atom สูงขึ้นกว่าเดิม

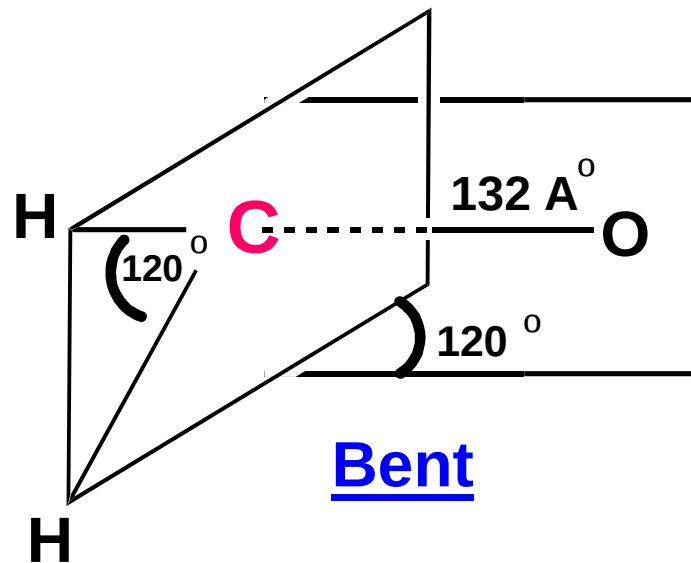
เกิดการ hybridization ใหม่ ($\sim sp^3$)

เพื่อเป็นที่อยู่ของอิเล็กตรอนนี้



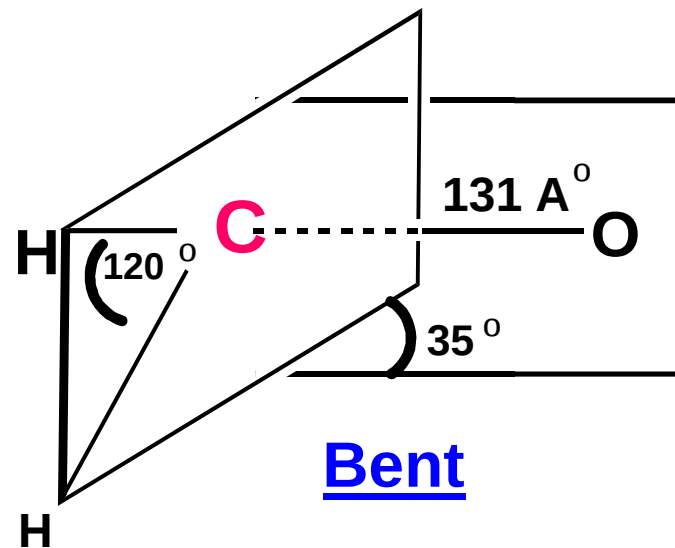
Planar

S_0



Bent

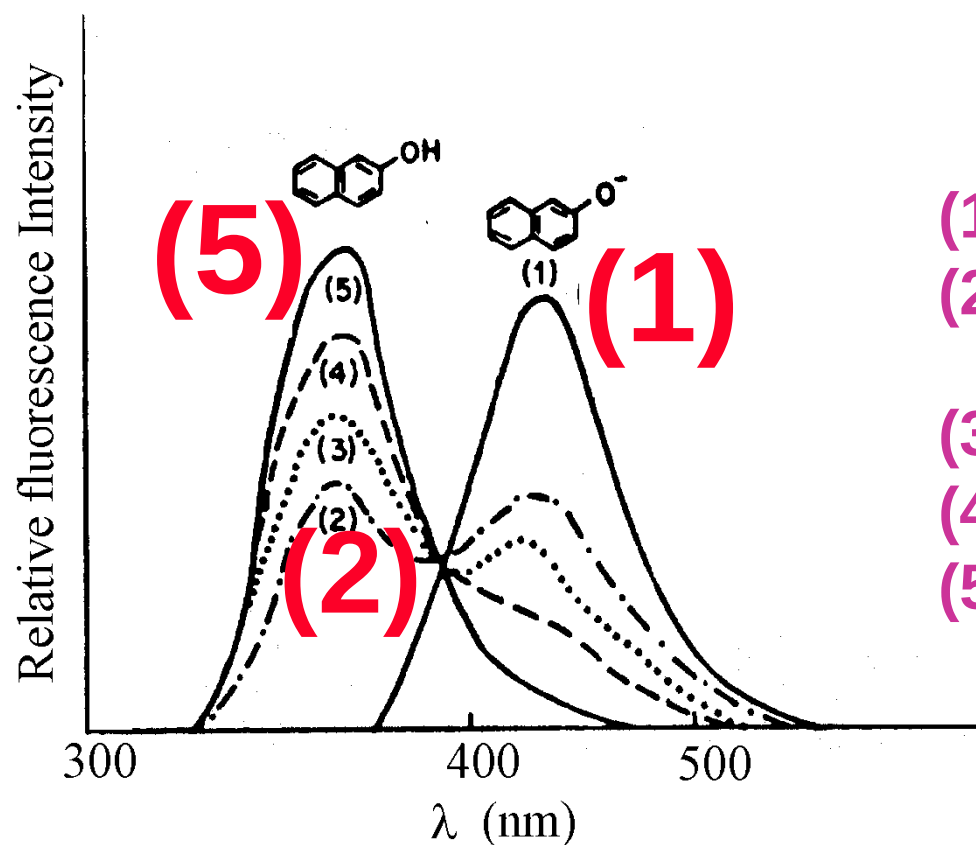
$S_1(n, p^*)$



Bent

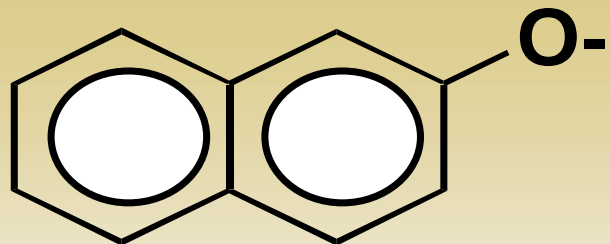
$T_1(n, p^*)$

Acid-Base Properties



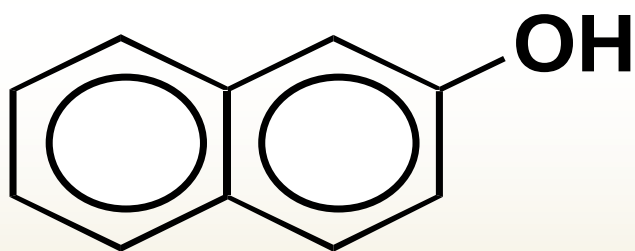
- (1) 0.02 M NaOH
- (2) 0.02 M Acetic acid + 0.02 M sodium acetate
- (3) pH = 5-6
- (4) 0.004 M HClO_4
- (5) 0.15 M HClO_4

Fluorescence Spectra ของ 2-Naphthol
ที่ pH ต่างๆ



2- naphthoxide

$\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}$ (spectrum 1)



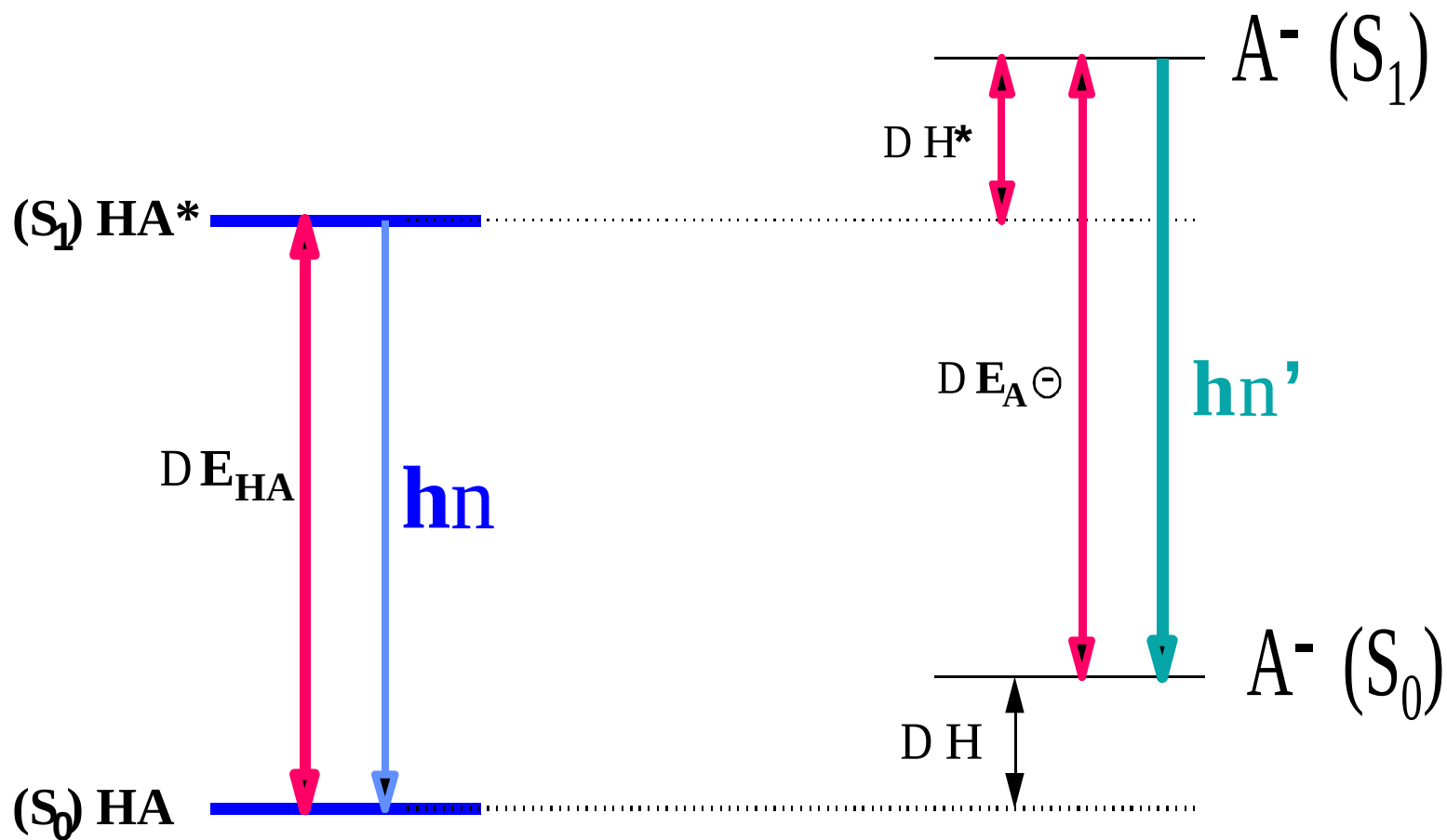
2- naphthol

$\lambda_{\text{max}} \approx 370 \text{ nm}$ (spectrum 5)

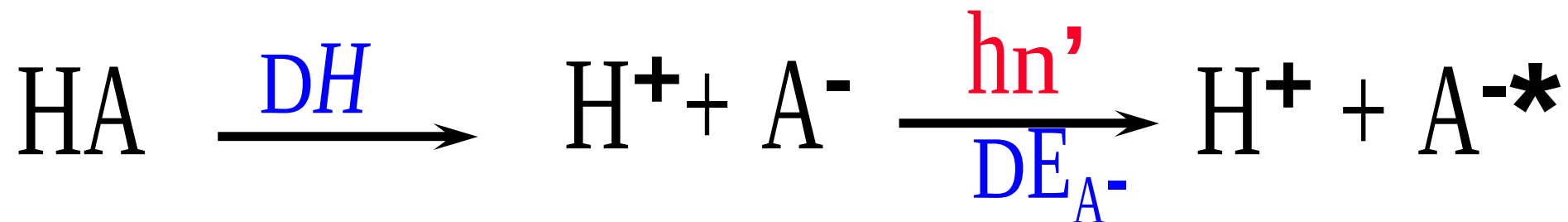
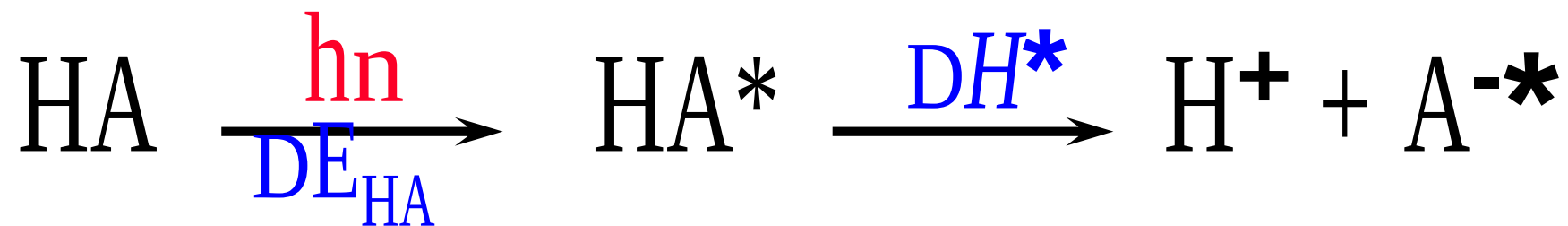
Spectra 2,3 และ 4
แสดงให้เห็นว่า
ที่สถานะเรา มี anion คือ
2-naphthoxide (ซึ่งเกิดจาก
การแตกตัวของ 2-naphthol)
เกิดขึ้น

“Fröster-Weller Cycle”

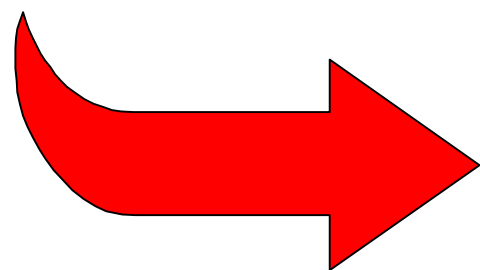
ใช้ในการหาค่า pK_a ของสภาวะเร้า



รูปที่ 5.8 Fröster - Weller cycle for deriving
 pK values for excited states.

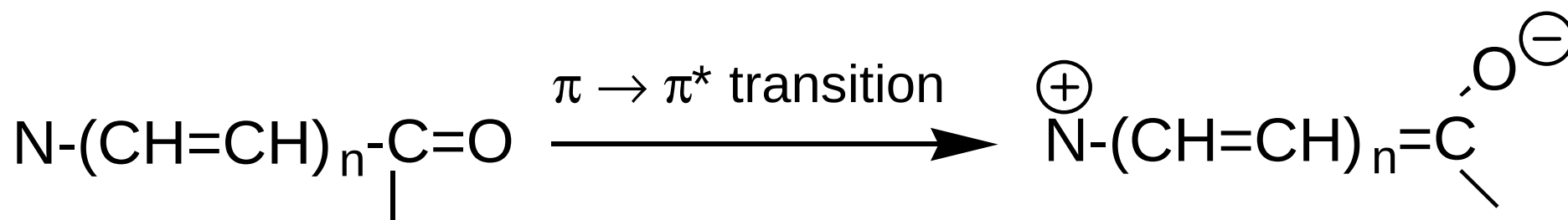


$$\text{DE}_{\text{HA}} + DH^* = DH + \text{DE}_{\text{A}^-}$$

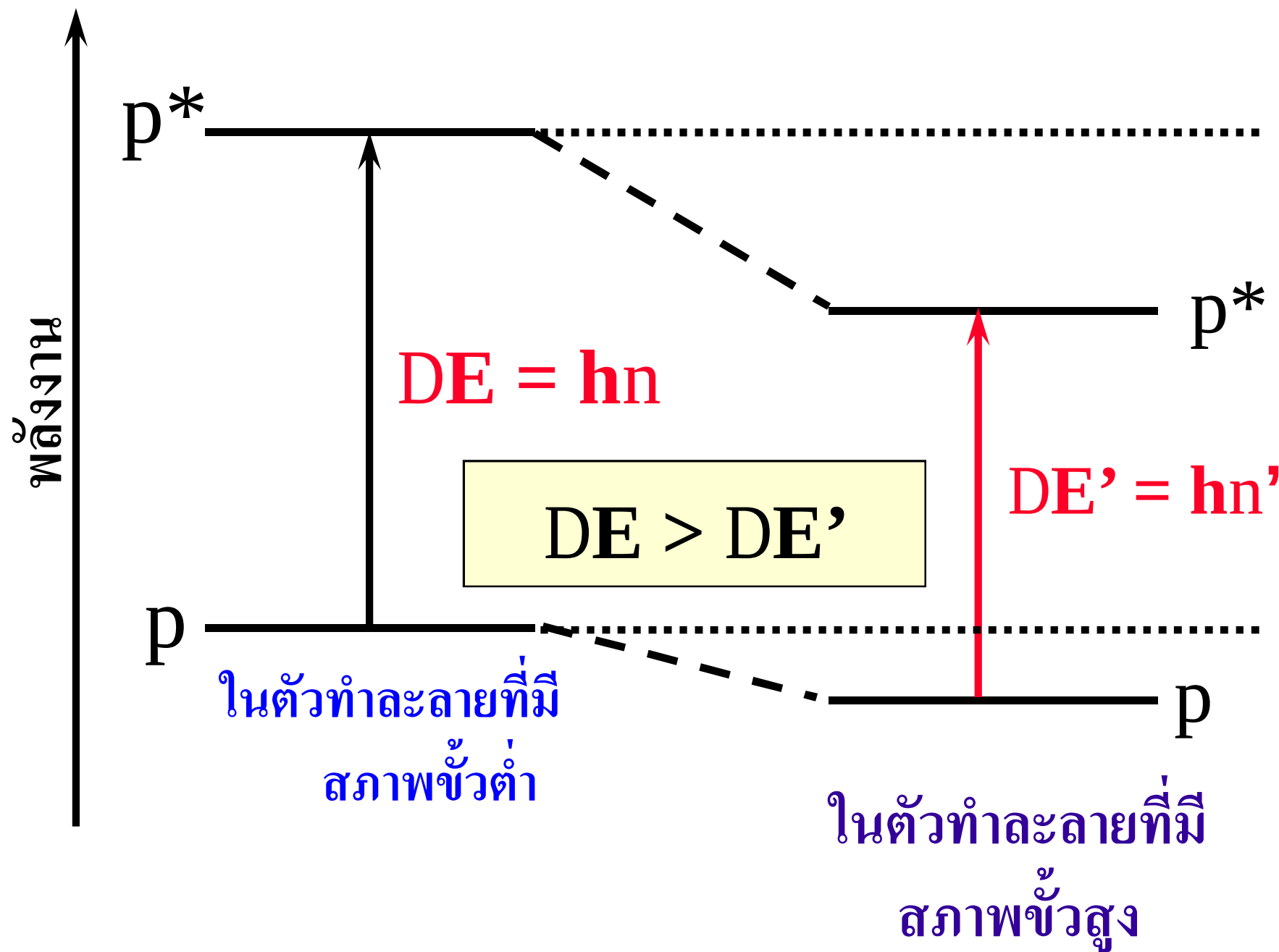


$$\ln \left(\frac{K_a^*}{K_a} \right) = \frac{hDn}{kT}$$

Solvent Effect



ที่สถานะเร้า โมเลกุลจะมี
ความเป็นขั้วมากขึ้น
(เพื่อให้เสถียรขึ้น)



เมื่อสภาพขั้วของ
สารละลายเพิ่มขึ้น

พลังงานที่ใช้ในการ
กระตุ้นลดลงเกิด
ปรากฏการณ์ ที่
เรียกว่า

“Bathochromic
shift” หรือ
“red shift”

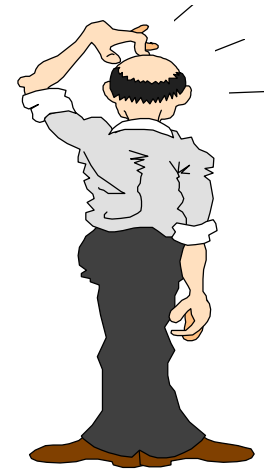
สรุป Polar solvent จะ
stabilized $p \rightarrow p^*$ transition



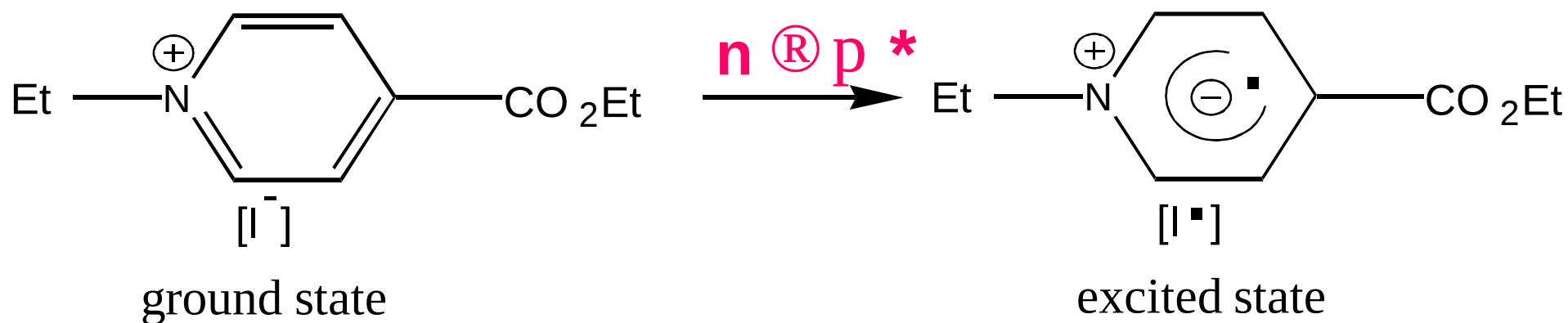
Blue shift ?

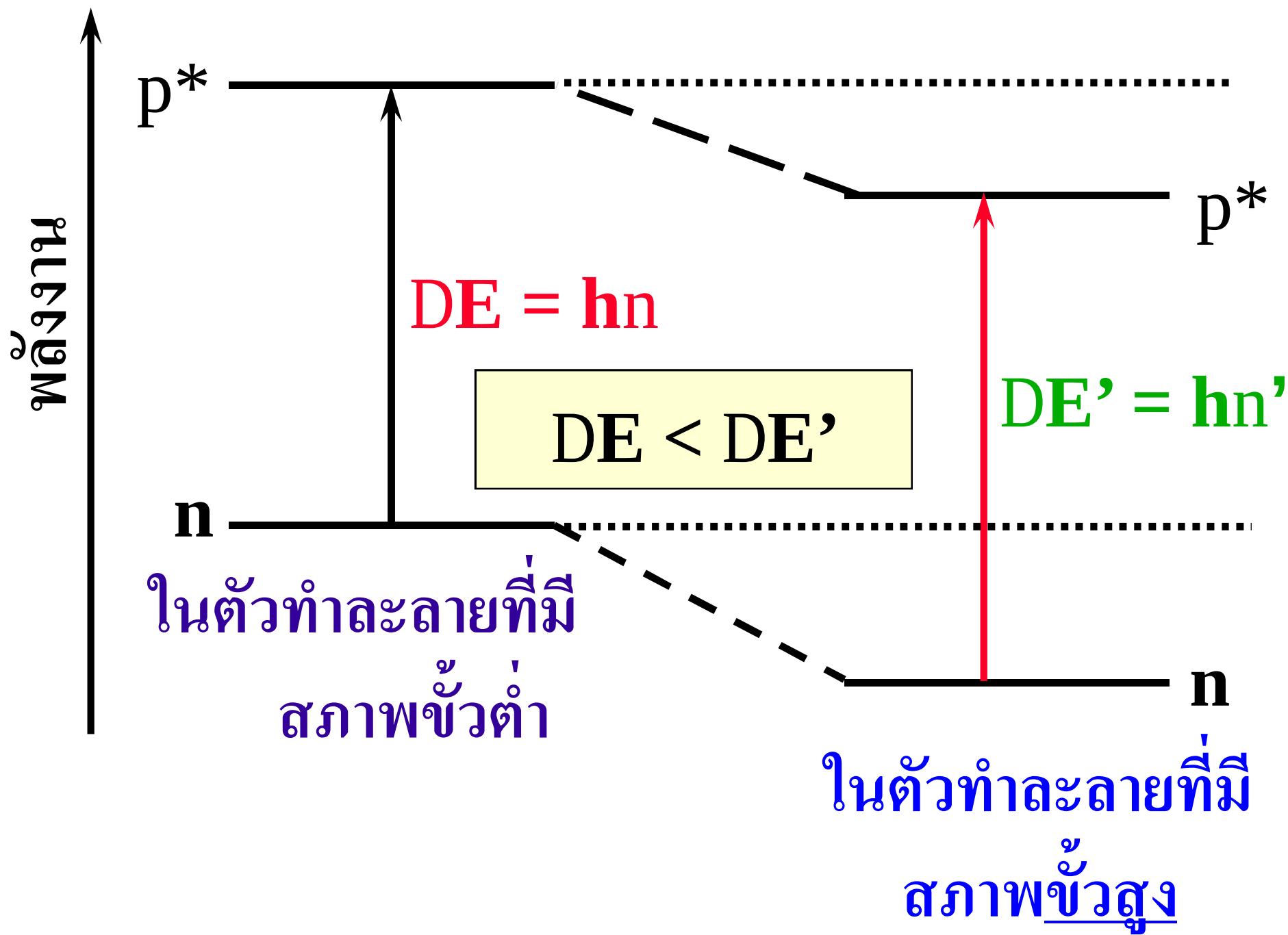
“Hypsochromic shift”

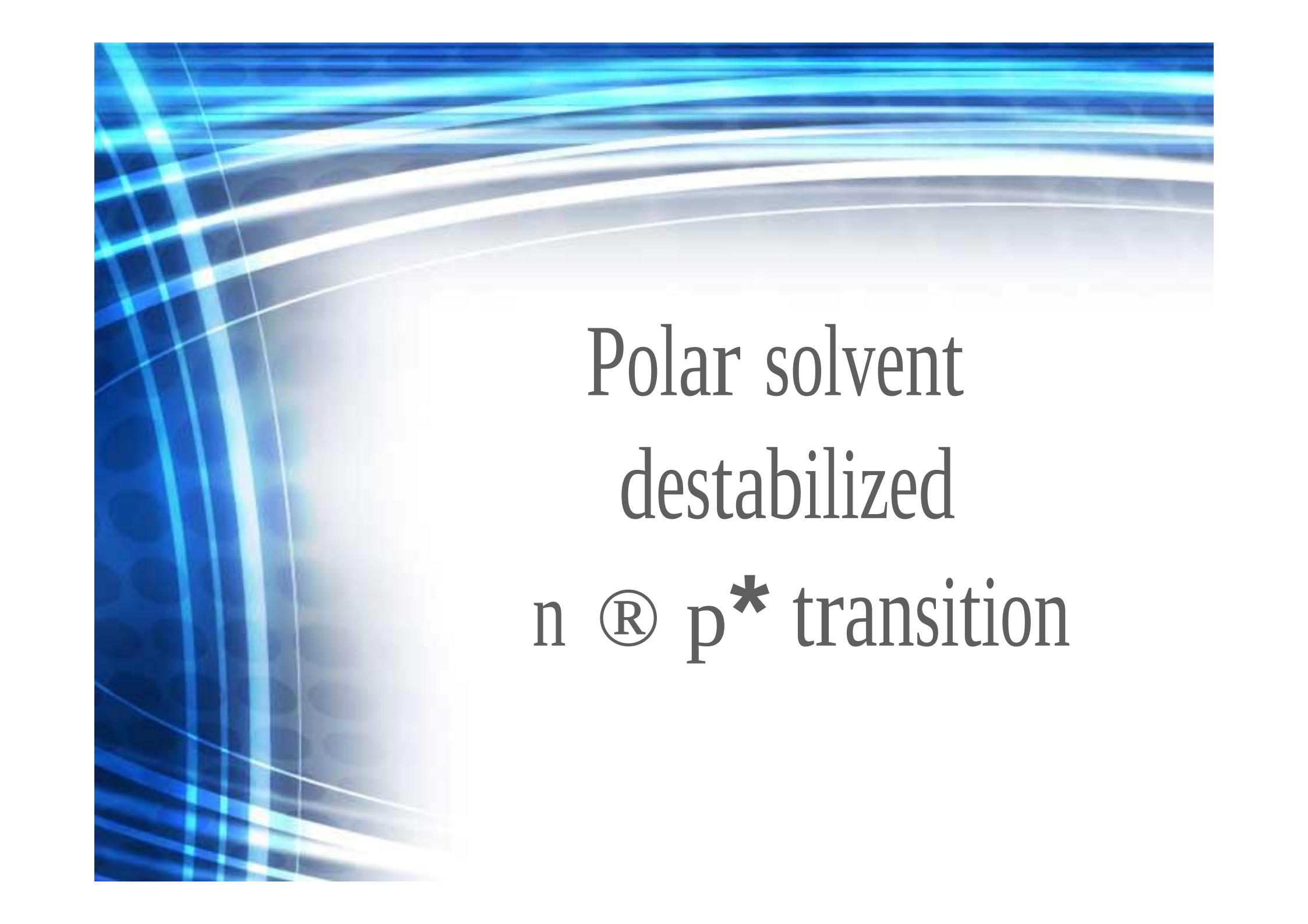
$I_{\max}$ ลดลง
(พลังงานเพิ่มขึ้น)



ที่สภาวะเร้า มีความเป็นขั้ว**ลดลง** เช่น กรณีของการเกิด
 $n \rightarrow p^*$ transition ของ Pyridinium Iodide มีการส่งผ่าน
 อิเล็กตรอนจาก iodide ion ไปยัง aromatic ring



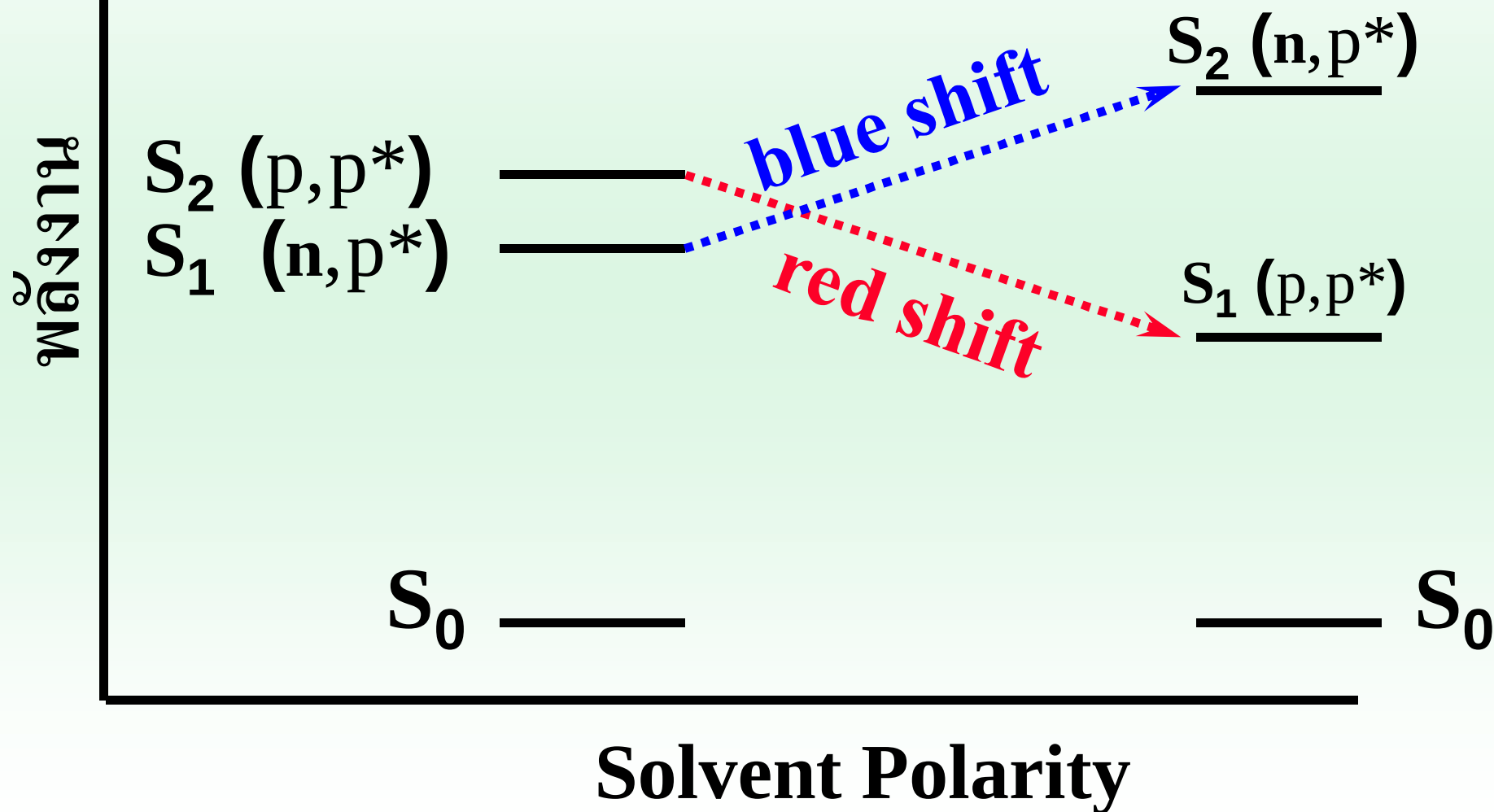




Polar solvent
destabilized
n $\rightarrow$ p* transition

**Non - polar
solvents**

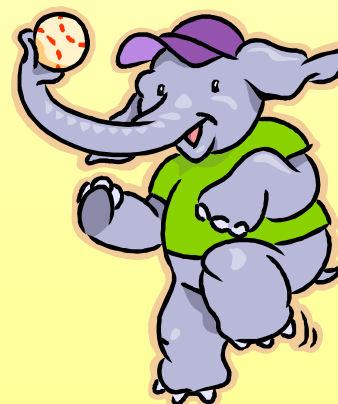
**Polar
solvents**



Polar solvent

stabilized $p \rightarrow p^*$ transition

destabilized $n \rightarrow p^*$ transition

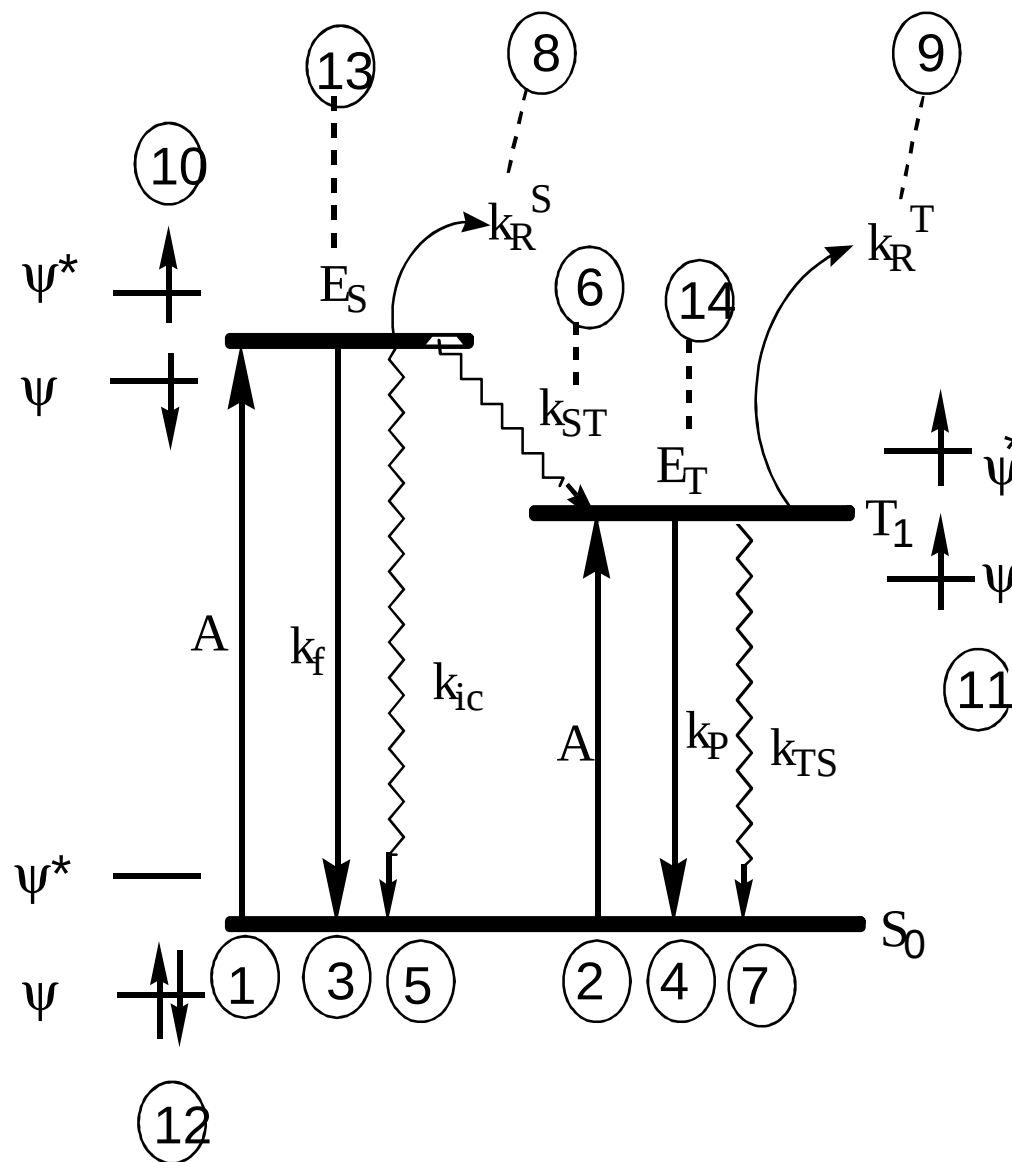


Time-Dependent Phenomena of Excited State

- ☀ quantum yield
- ☀ quantum efficiency
- ☀ lifetimes
- ☀ rate constants: Kinetics

$$k_f = 10^{-6} - 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_p = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$



1 Singlet-Singlet Absorption

2 Singlet-Triplet Absorption

3 Fluorescence

4 Phosphorescence

5 Internal Conversion

6 Intersystem Crossing

7 Intersystem Crossing

8 Singlet Reaction

9 Triplet Reaction

10 Singlet Orbital Configuration

11 Triplet Orbital Configuration

12 Ground State Orbital Configuration

13 Singlet Energy

Lifetimes



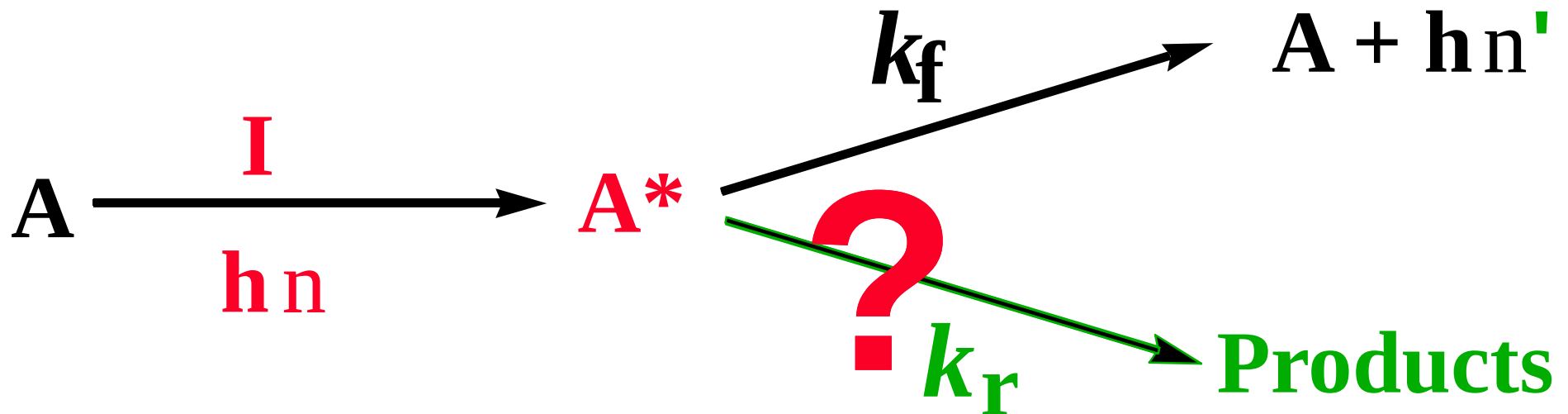
Radiative lifetimes

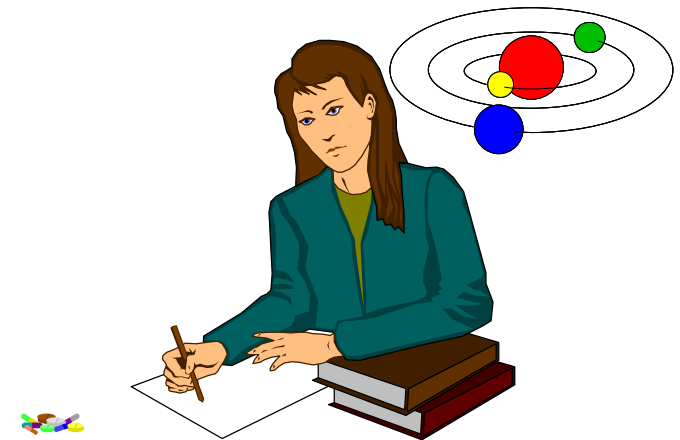
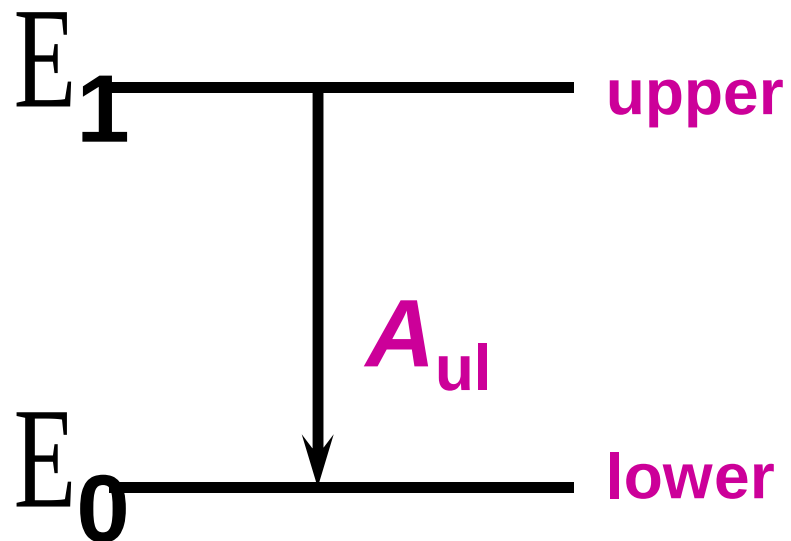
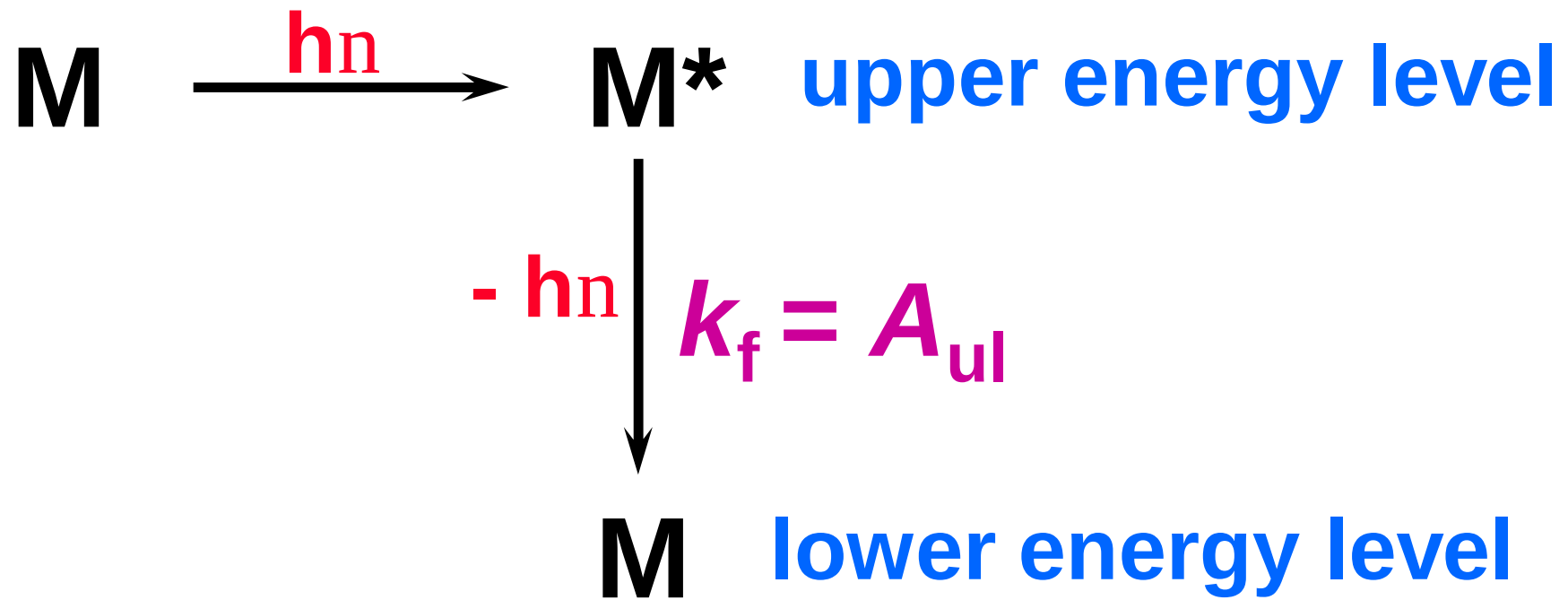
Actual lifetimes

Radiative lifetimes

ไม่มีการสูญเสียพลังงานในรูปแบบอื่น

นอกจากการคายแสง





$$\frac{d[M^*]}{dt} = -A_{ul}[M^*]$$

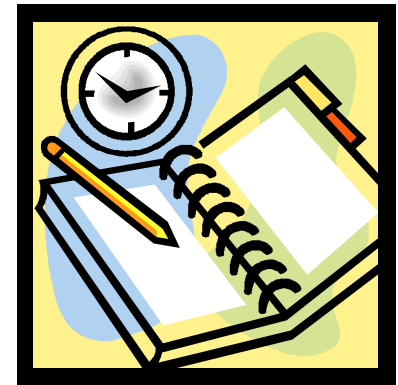
$$[M^*] = [M^*]_0 e^{(-A_{ul} t)}$$

เมื่อ $t = \frac{1}{A_{ul}}$ จะได้ $[M^*] = \frac{[M^*]_0}{e}$

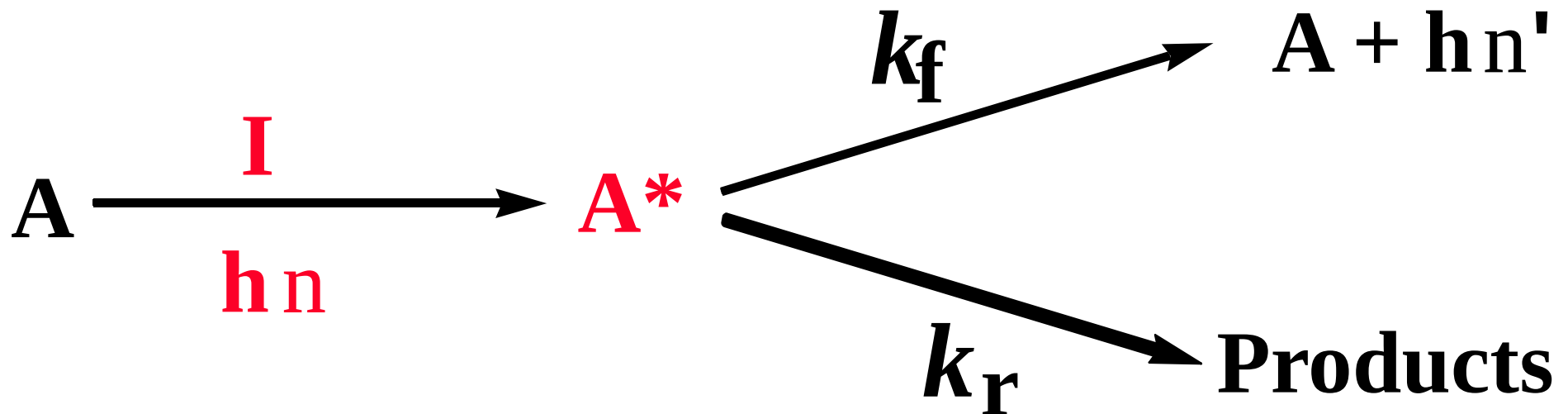
$$t_0 = \frac{1}{A_{ul}} = \frac{1}{k_f}$$

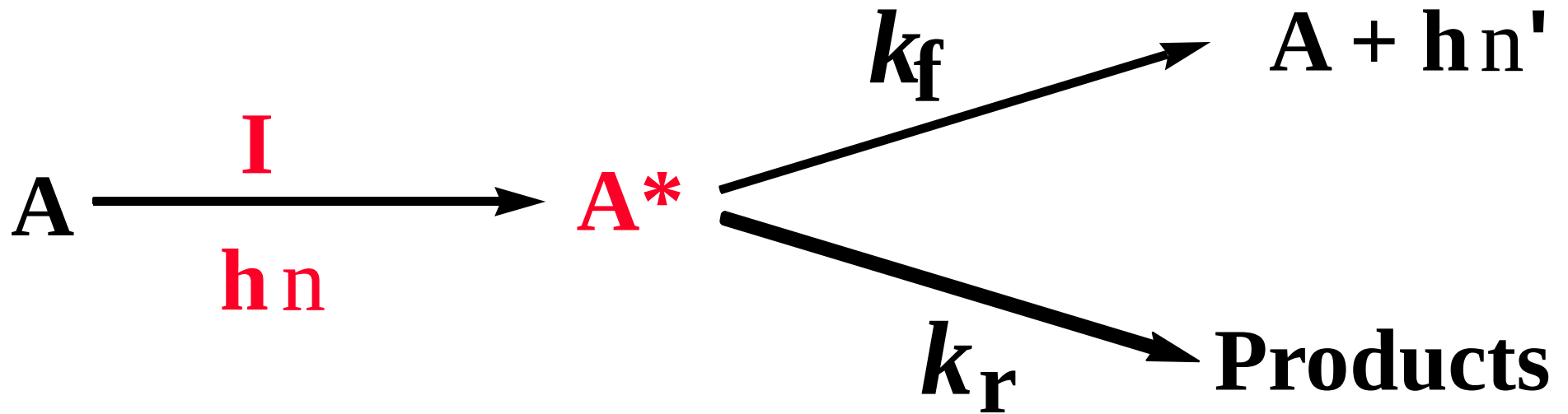


Radiative lifetimes



การคายพลังงานทั้งหมดของ A
เกี่ยวข้องกับการคายความร้อน
และการคายแสง :





$$t = \frac{1}{k_f + k_r}$$

เขียนเป็นสมการทั่วไป

ได้ดังนี้
Actual lifetimes

$$t = \frac{1}{\sum_i k_i}$$

Quantum Yield f

$$f = \frac{\text{จำนวนโมเลกุลที่เกิดกระบวนการ}}{\text{จำนวนโฟตอนหรือควอนตัมที่ถูกดูดกลืนเข้าไป}}$$

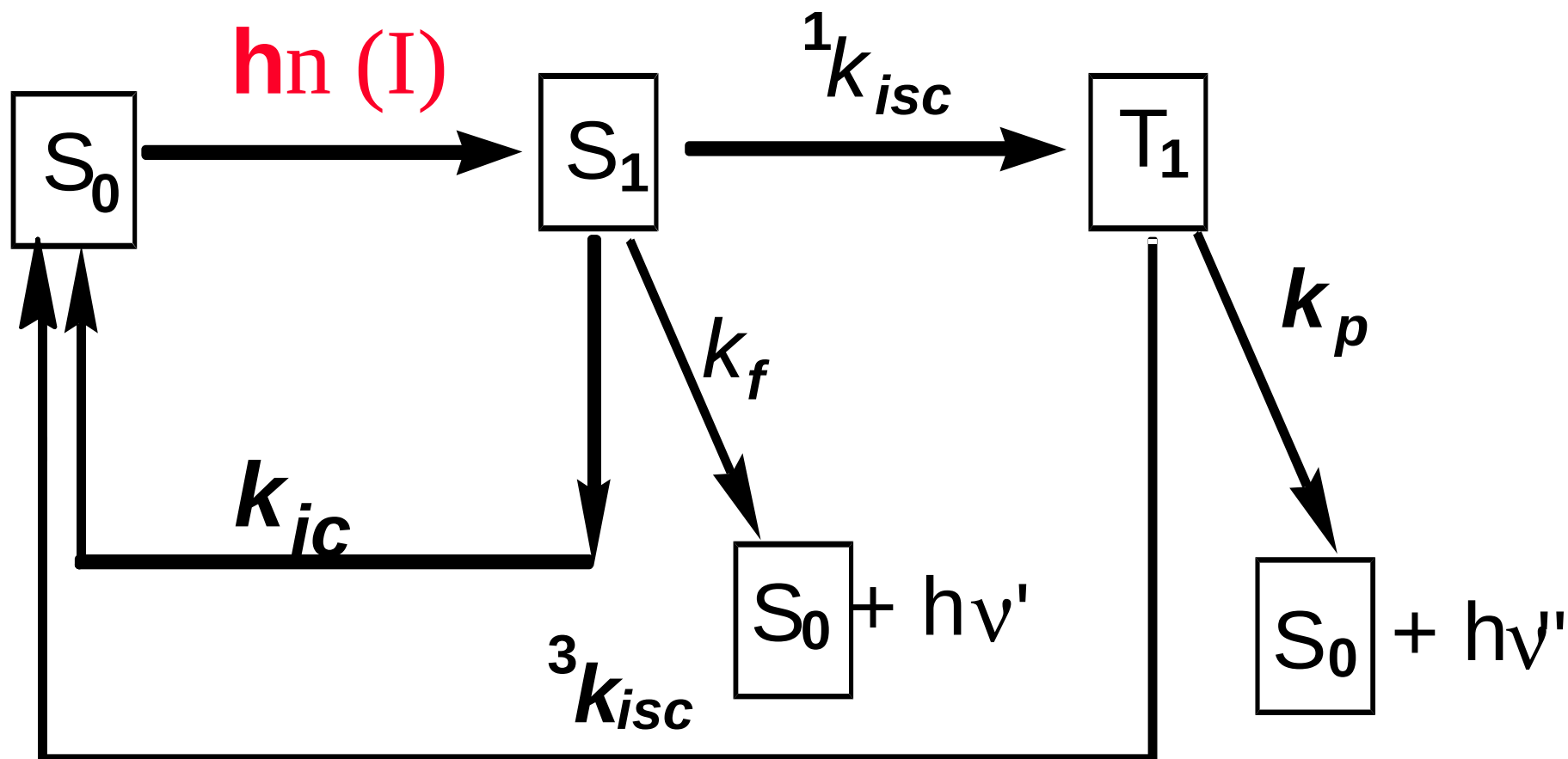
$$f_{\text{ism}} = \frac{\text{จำนวนโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{จำนวนโฟตอนหรือควอนตัมที่ถูกดูดกลืนเข้าไป}}$$

$$f_f = \frac{\text{อัตราเร็วของการคายแสง fluorescence จาก } S_1}{\text{อัตราเร็วของการดูดกลืนโฟตอน ของ } S_0}$$

$$= \frac{k_f [S_1]}{I}$$

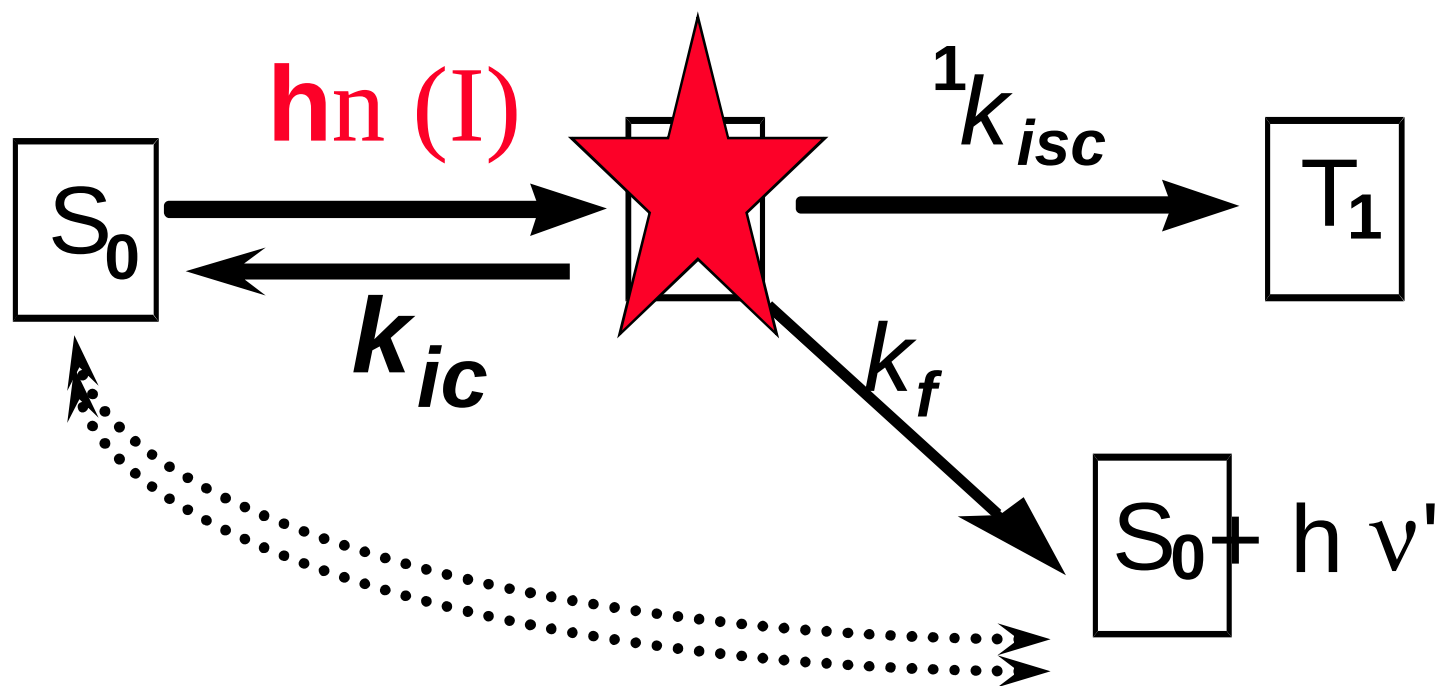
Quantum Efficiency q

$$q = \frac{\text{อัตราการเกิดกระบวนการจากสถานะใดๆ}}{\text{อัตราการเกิดกระบวนการมาสู่สถานะนั้นๆ}}$$



$I =$ Intensity of light

Steady State Approximation of Singlet State



$$I = k_f [S_1] + k_{ic} [S_1] + {}^1k_{isc} [S_1]$$

Steady State Approximation of Singlet State

$$I = [S_1] S^1 k$$

เมื่อ $S^1 k = k_{ic} + k_f + {}^1 k_{isc}$

จาก $\phi_f = \frac{k_f [S_1]}{I}$

จะได้ $\phi_f = \frac{k_f [S_1]}{[S_1] s^1 k}$

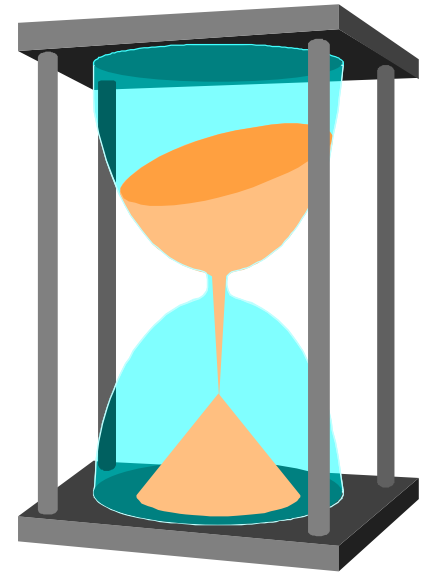
จาก $t_f = \frac{1}{s^1 k}$

$\phi_f = k_f t_f$

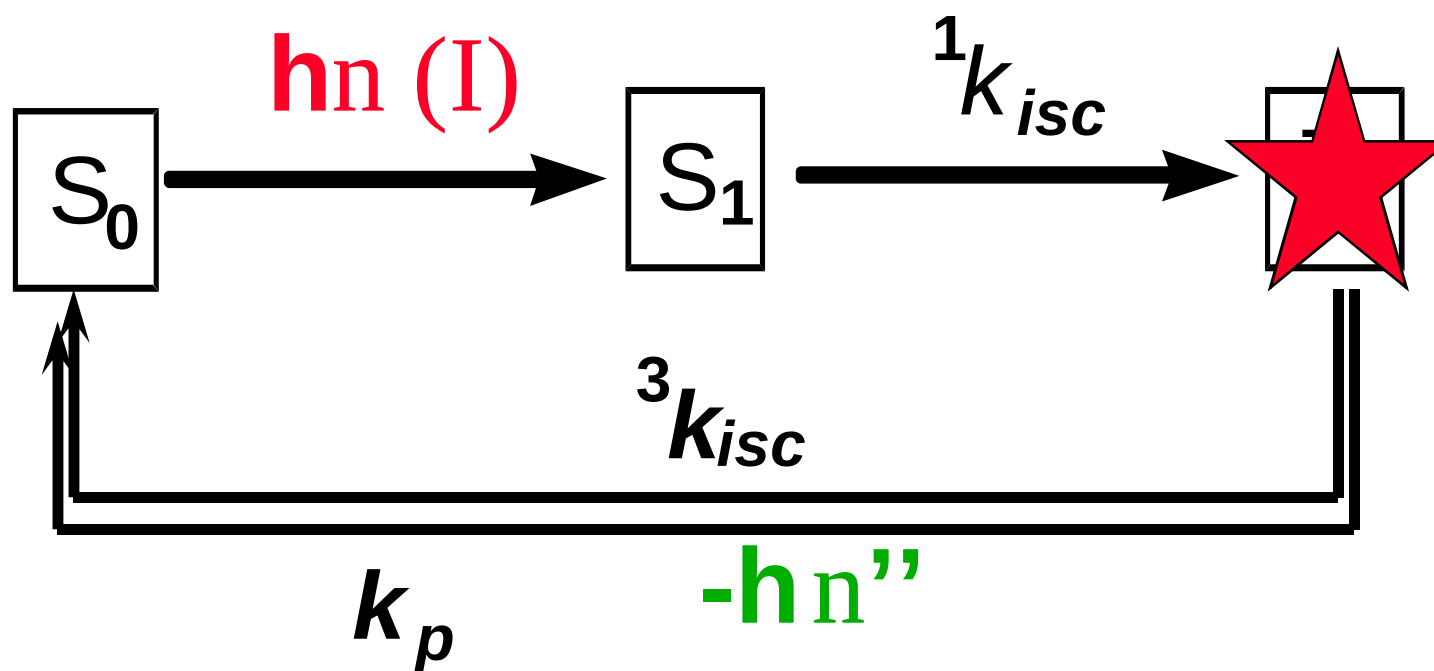
$$k_f = \frac{f_f}{t_f}$$

จาก $t_0 = \frac{1}{k_f}$

จะได้ $f_f = \frac{t_f}{t_0}$



Steady State Approximation of Triplet State



$$^1k_{isc} [S_1] = ^3k_{isc} [T_1] + k_p [T_1]$$

Steady State Approximation of Triplet State

$$^1k_{isc} [S_1] = [T_1] S^3k$$

เมื่อ $S^3k = k_p + ^3k_{isc}$

$$f_P = \frac{k_p [T_1]}{I}$$

$$f_P = \frac{k_p}{I} \cdot \frac{{}^1k_{isc}[S_1]}{S^3k}$$

$$f_P = \frac{k_p}{S^1k} \cdot \frac{{}^1k_{isc}}{S^3k}$$

Quantum Efficiency q

$q = \frac{\text{อัตราการเกิดกระบวนการจากสถานะใดๆ}}{\text{อัตราการเกิดกระบวนการมาสู่สถานะนั้นๆ}}$

$$\begin{aligned}
 q_p &= \frac{k_p [T_1]}{{}^1k_{isc}[S_1]} \\
 &= \frac{k_p [T_1]}{[T_1] S {}^3k} \\
 &= \frac{k_p}{S {}^3k}
 \end{aligned}$$

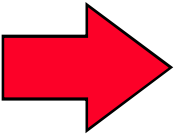
$$\begin{aligned}
 q_{isc} &= \frac{{}^1k_{isc}[S_1]}{I} \\
 &= \frac{{}^1k_{isc}[S_1]}{[S_1] S {}^1k} \\
 &= \frac{{}^1k_{isc}}{S {}^1k}
 \end{aligned}$$

$$f_P = \frac{k_P}{S^1 k} \cdot \frac{{}^1 k_{isc}}{S^3 k}$$

$$f_P = q_P \cdot q_{isc}$$

quantum yield of formation
of Triplet state: f_T

$$f_T = \phi_{isc} = \frac{{}^1k_{isc}}{{}^S{}^1k}$$

และจาก $t = \frac{1}{{}^S{}^1k_i}$  $t_f = \frac{1}{{}^S{}^1k}$

จะได้ $f_T = q_{isc} = {}^1k_{isc} \cdot t_f$

สรุปเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้:

$${}^1k_{isc} = \frac{f_T}{t_f}$$

และจาก

$$t_p = \frac{1}{S^3 k}$$

จะได้

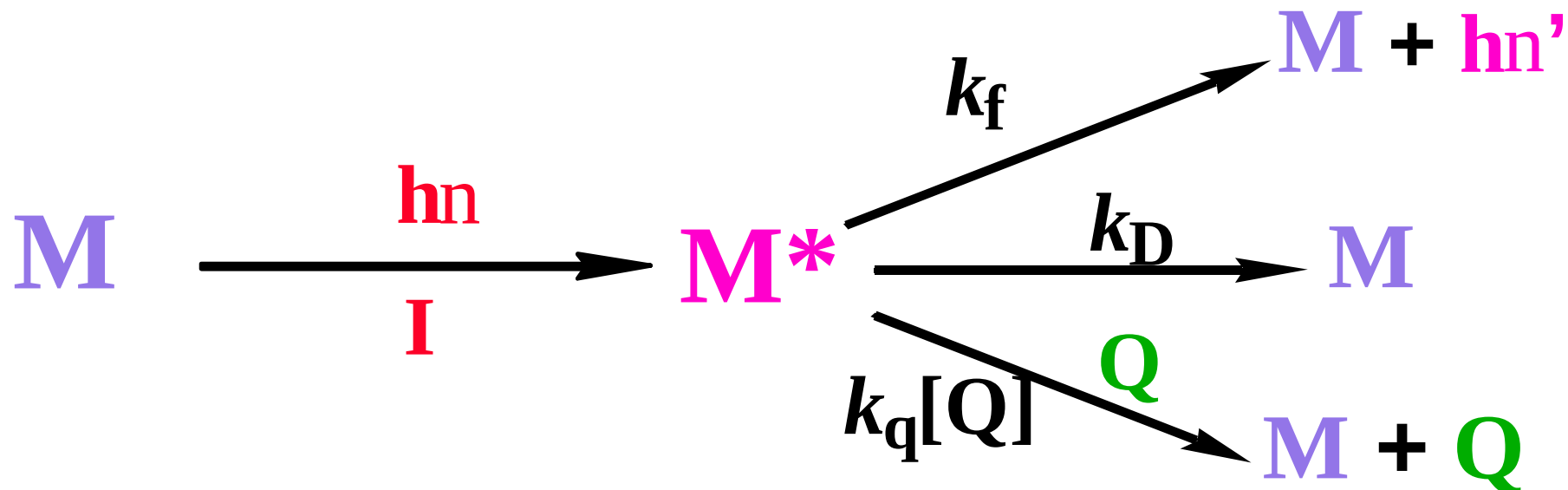
$$q_p = k_p \cdot t_p$$

สรุปสมการทั่วไปอื่น ๆ :

$$Q_P = \frac{f_P}{f_T}$$

$$k_p = \frac{Q_P}{t_P} = \frac{f_P}{f_T \cdot t_P}$$

Kinetics of Quenching



Steady state approximation: $[M^*]$ คงที่

1) Fluorescence

2) คายพลังงาน (โดยไม่คายแสง)

3) ถูก quenched

กรณีไม่มี quencher:

$$f_f^0 = \frac{k_f}{k_f + k_D}$$

กรณีมี quencher:

$$f_f = \frac{k_f}{k_f + k_D + k_q[Q]}$$

$$\frac{f_f^0}{f_f} = \frac{k_f + k_D + k_q[Q]}{k_f + k_D}$$

$$= 1 + \frac{k_q[Q]}{k_f + k_D}$$

“Stern–Volmer Equation”

$$\frac{f_f^0}{f_f} = 1 + k_q[Q] \cdot t$$

เมื่อ t คือ lifetime เมื่อไม่มี quencher

$$\frac{f_f^0}{f_f} = 1 + k_q[Q] \cdot t$$

®

“Stern-Volmer Equation”

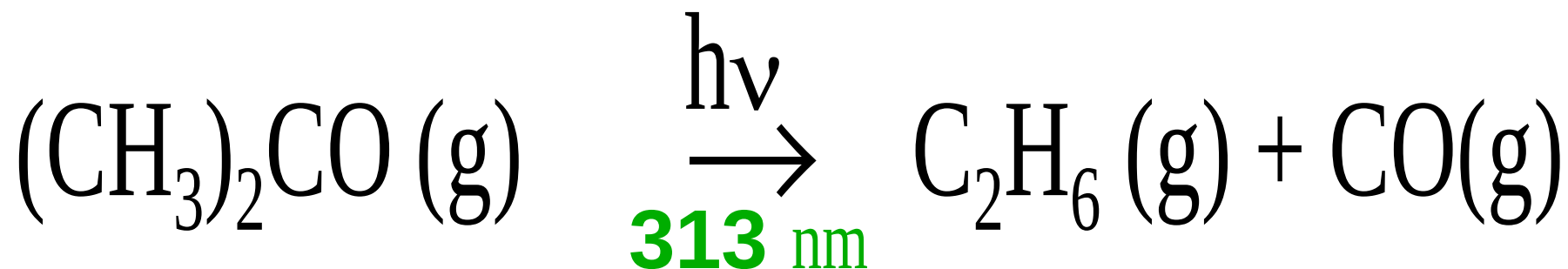
f_f

เป็นสมการเส้นตรง

[Q] ®

การคำนวณหาค่า Quantum yield

เมื่อแก๊สอะซิโตนดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น
313 nm จะสลายตัว ดังสมการ :



ถ้าไออะซิโตนดูดกลืนแสงได้ 95 %
และการทดลองเกิดขึ้นในภาชนะปิดขนาด 60 cm^3

อุณหภูมิ 56.7°C ความดัน 102.16 kPa

ความดันสุดท้าย 106.52 kPa

เวลาการรับแสง 6 hrs.

พลังงานของแสงมีค่าเท่ากับ $48.1 \times 10^{-4} \text{ J s}^{-1}$

จงหาค่าquantum yield ของปฏิกิริยานี้

สมมติให้แก๊สทุกชนิดเป็น ideal gas

$$\phi = \frac{\text{จำนวน โมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา}}{\text{จำนวน โฟตอนที่ถูกดูดกลืน}}$$

1) หาจำนวนโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา

จาก $PV = nRT$: $\Delta n = V\Delta P/RT$

$$= 9.54 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$= 5.74 \times 10^{19} \text{ molecule}$$

2) หา จำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืน

$$= \frac{\text{พลังงานของแสงที่ใช้}}{\text{พลังงานของแสง 1 โฟตอน}}$$

พลังงานของแสงที่ใช้

$$= (48.1 \times 10^{-4} \text{ Js}^{-1})(6 \times 60 \times 60 \text{ s})(95/100)$$

$$= 98.7 \text{ J}$$

พลังงานของแสง 1 โฟตอน

$$= h\nu = h C/\lambda$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{313 \times 10^{-8} \text{ m}}$$

$$= 6.35 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืน} &= \frac{98.7 \text{ J}}{6.35 \times 10^{-19} \text{ J}} \\ &= 1.55 \times 10^{20} \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น } \phi = \frac{5.74 \times 10^{19}}{1.55 \times 10^{20}}$$

$$= 0.37$$

การหา Quantum yield

จากการทดลอง สามารถหาจำนวนโฟตอน
ที่ถูกดูดกลืน และ จำนวนโฟตอนที่ถูก
คายออกมาได้

จากการทดลอง หาค่า ϕ ได้

แต่ปัญหา คือ

1. ลักษณะการดูดกลืนแสงและการคายแสง ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ไม่เหมือนกัน

2. แสงที่คายออกมามีหลายค่าความยาวคลื่น

3. Detector มีความไวต่อแสงแต่ละค่าความยาวคลื่น ต่างกัน

การแก้ไขเพื่อหาค่า f ของสารตัวอย่าง

1. ใช้สาร quantum counter

2. ใช้สารที่ทราบค่า emission quantum yield เป็นตัวเปรียบเทียบ (Reference)

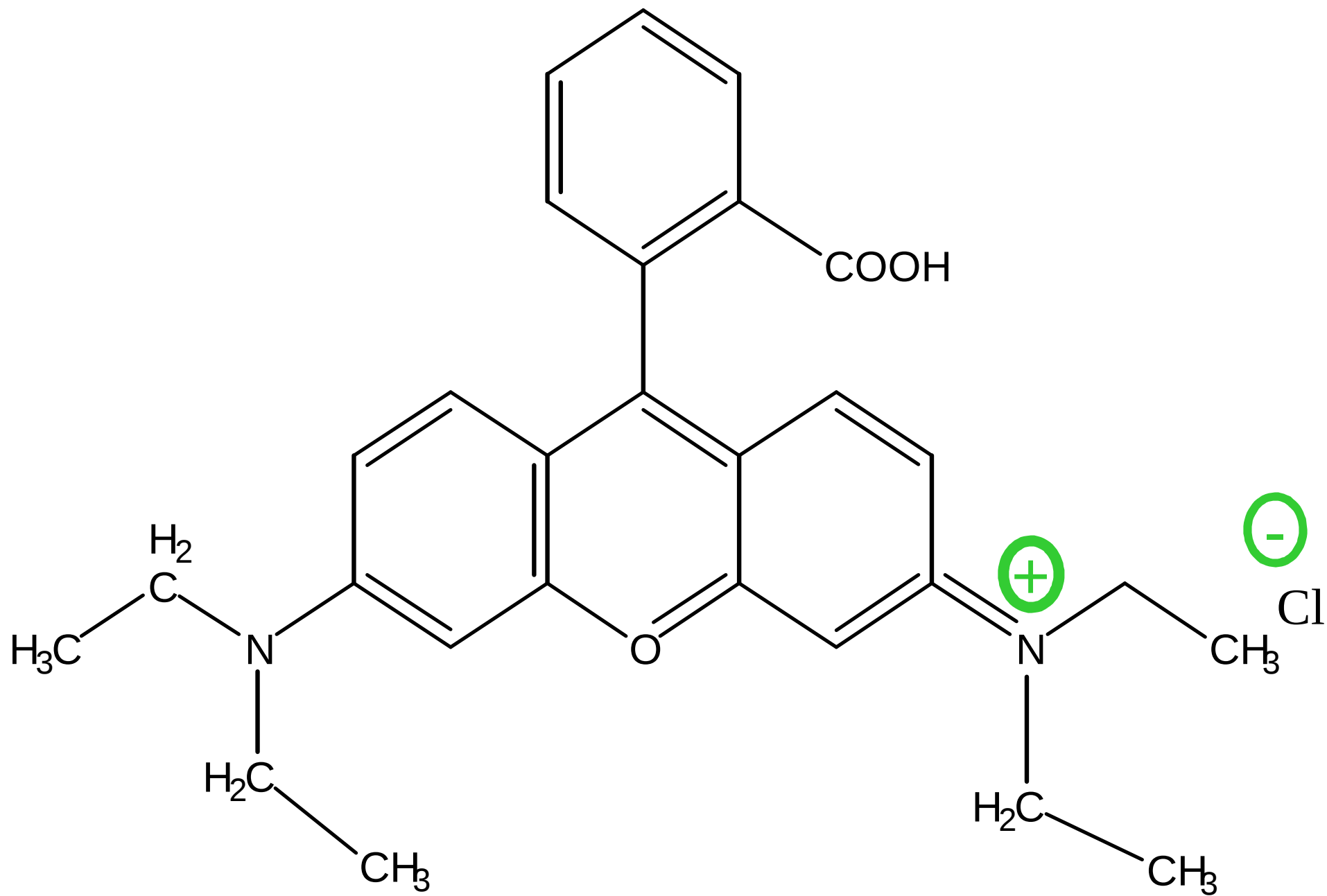
1. ใช้สาร quantum counter

เช่น *Rhodamine B*

Rhodamine B

(Tetraethylrhodamine)

$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (MW.= 479)



เป็น standard adsorption indicator
สำหรับ spectrophotometric detection
ของ Cd ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$)

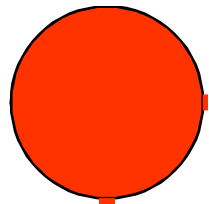
เป็น colorimetric reagent
cancer suspect agent

คุณสมบัติ:

- สามารถดูดกลืนแสงได้ 100 %
- การคายแสง fluorescence

ให้ค่า ϕ_f ที่แน่นอน และมีค่าสูง

$$\phi_f \approx 1$$



แหล่งกำเนิดแสง

I_0

จะสามารถหาค่า f_f
ของ unknown ได้

unknown

Rhodamine B

$$f_f = I_f / I_0$$

คำนวณกลับ
เพื่อหาค่า I_f

Detector

I_f

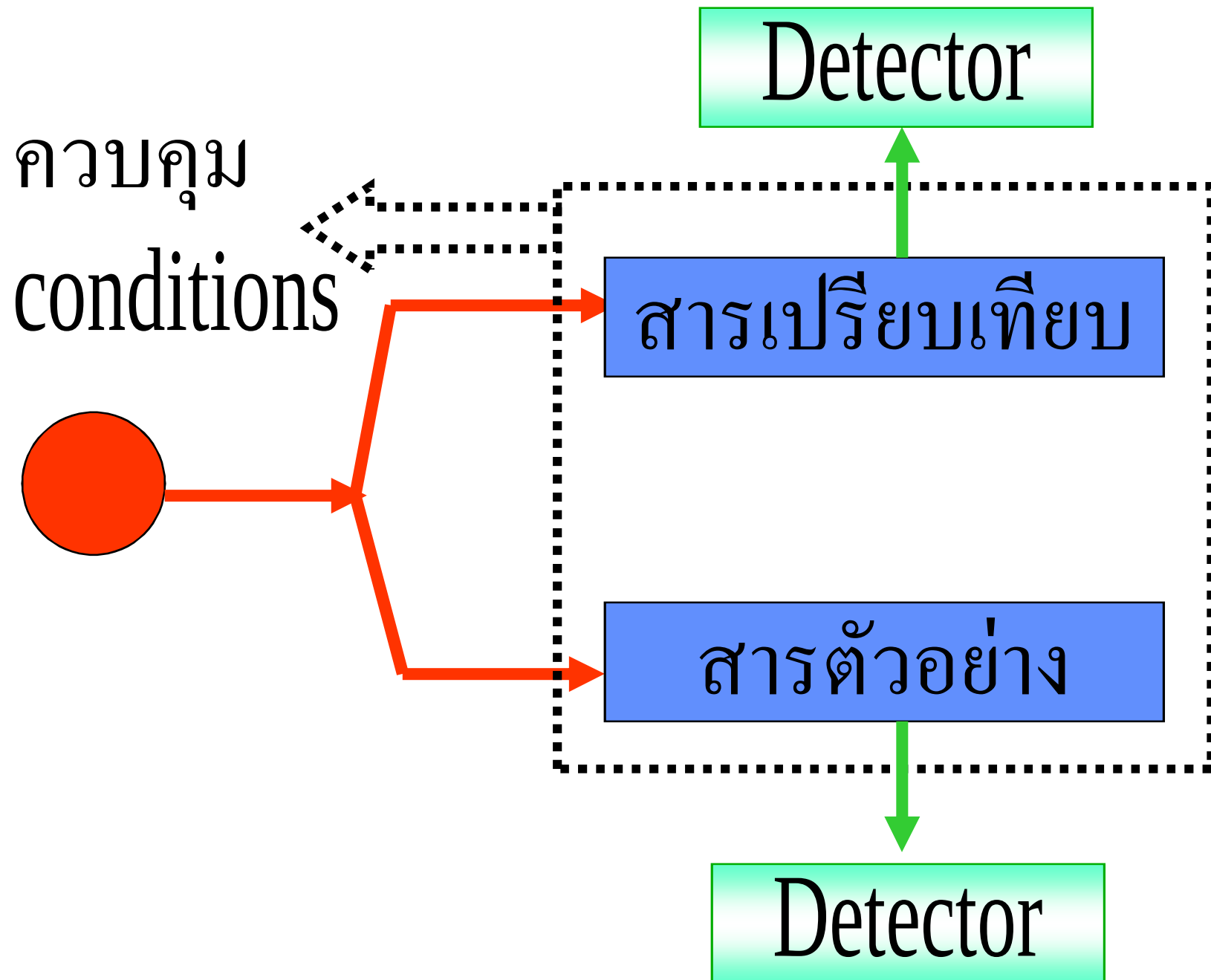
2. ใช้สารที่ทราบค่า emission quantum yield เป็นตัวเปรียบเทียบ (Reference)

คุณสมบัติ :

ควรมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงเดียว

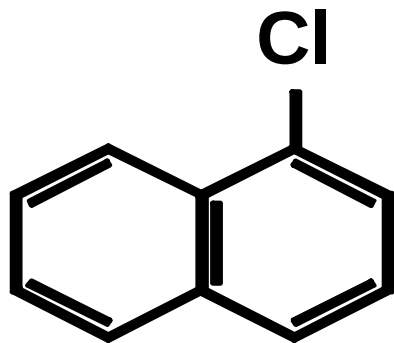
กับ unknown

มีค่า absorptivity ใกล้เคียงกัน



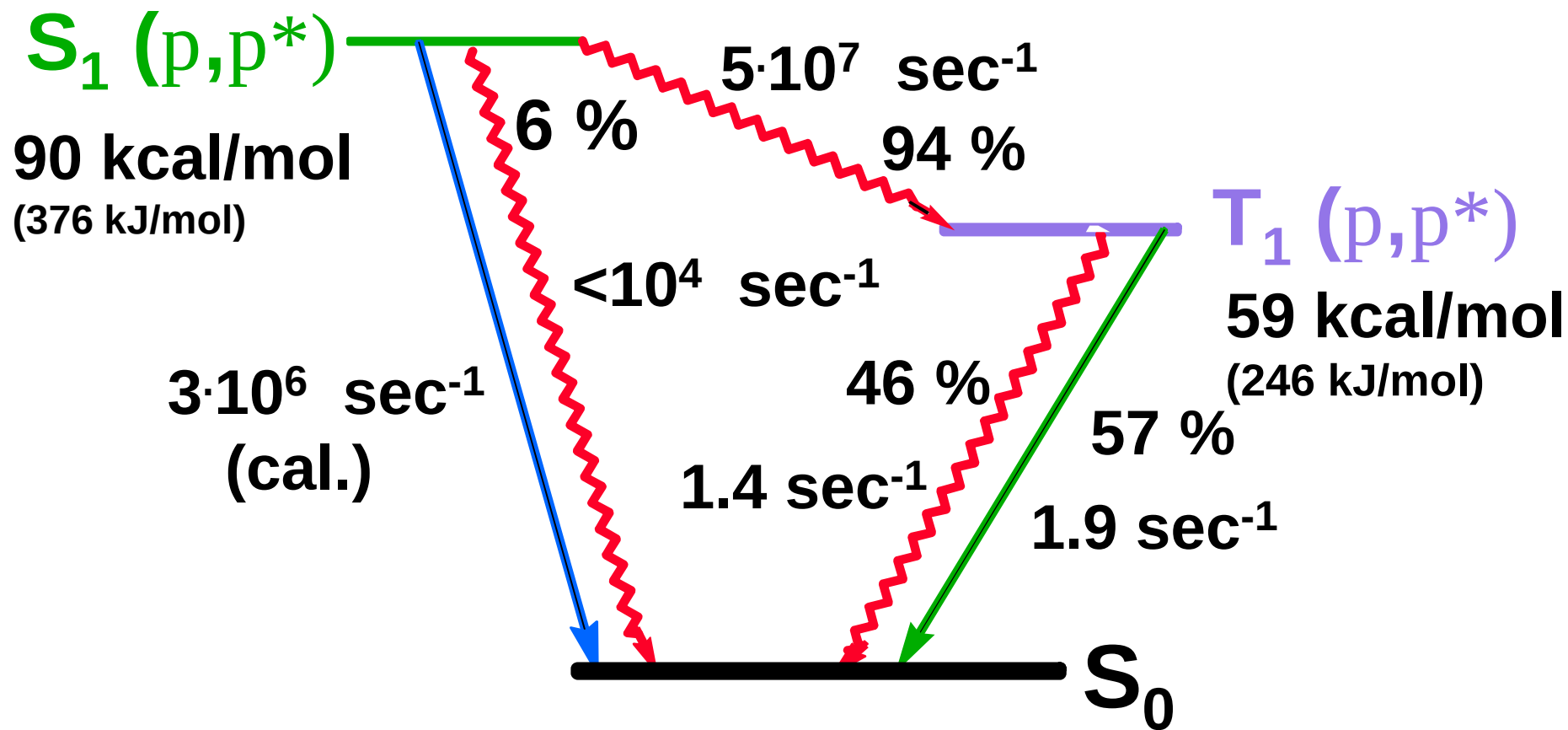
จากค่าความเข้มของแสง fluorescence
ของสารเปรียบเทียบกับที่คายออกมา
และค่า f_f ที่ทราบค่า (วัดได้) จะสามารถ
คำนวณหา I_0 ได้

จากค่า I_0 และค่า I_f ของ unknown ที่วัดได้
จะสามารถหาค่า f_f ได้

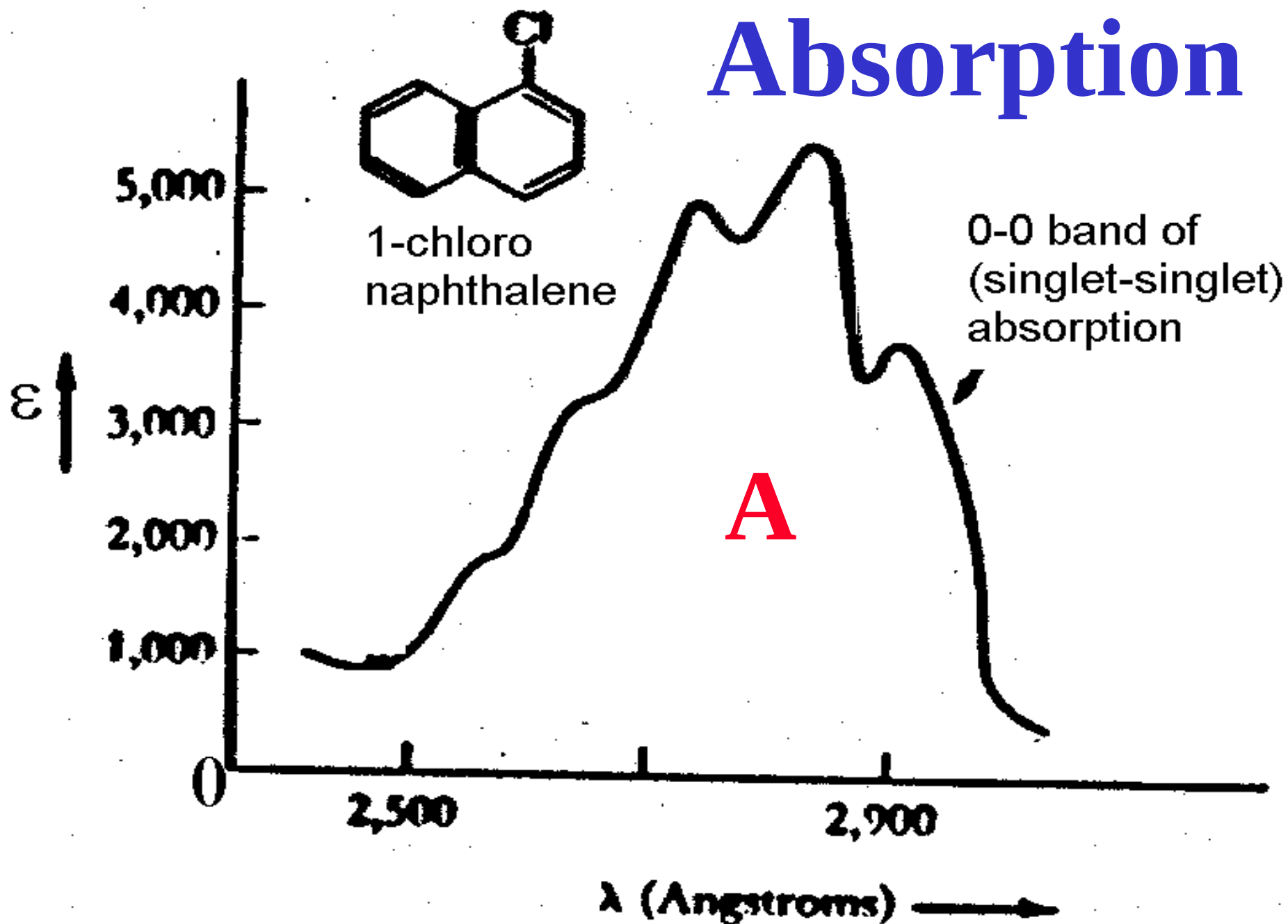


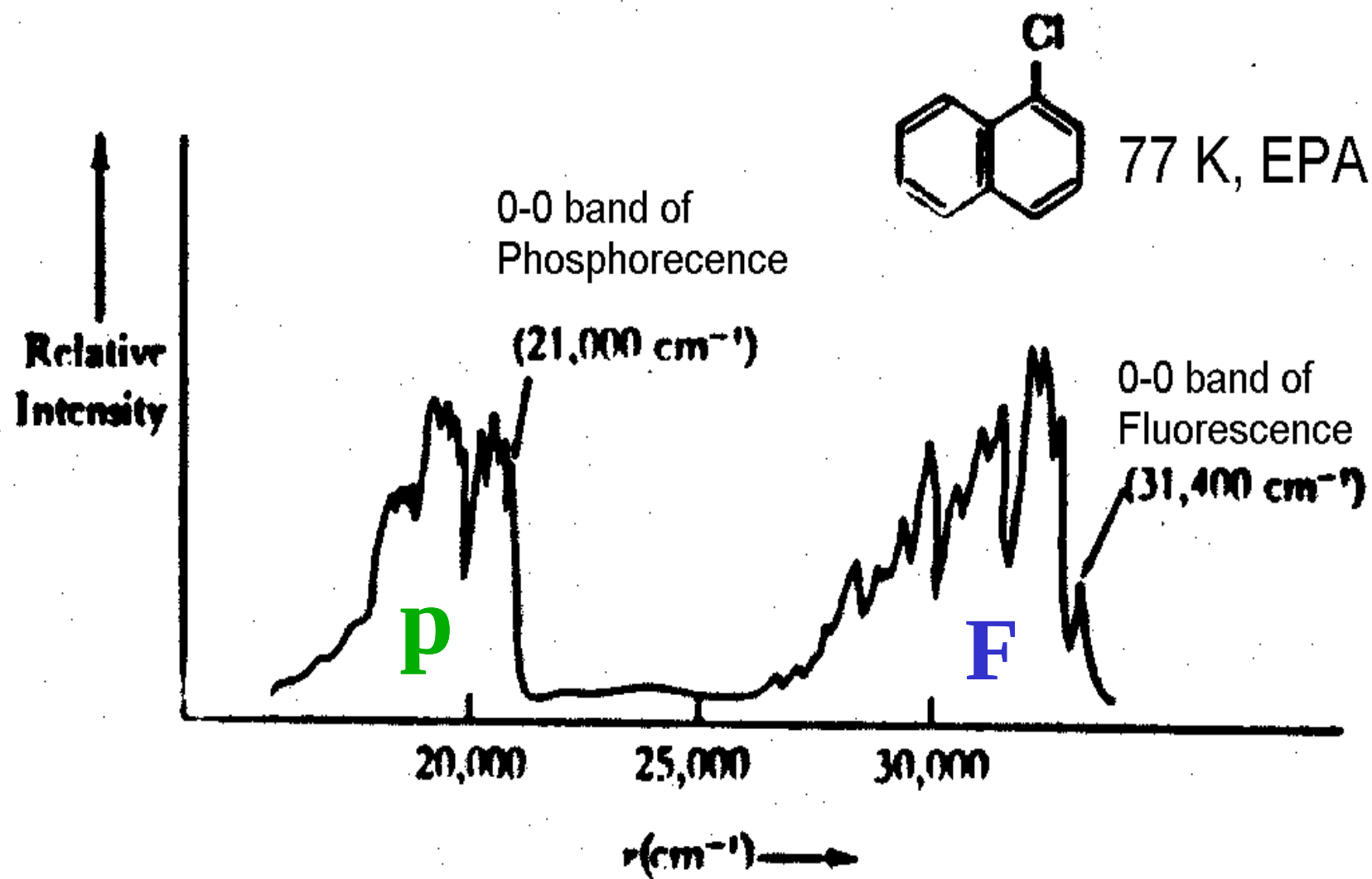
1-chloronaphthalene

at 77 K in EPA



Absorption



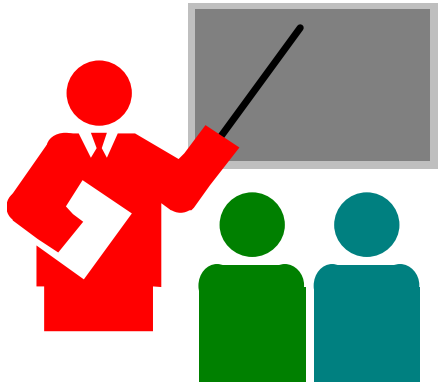


Emission: $k_f \gg k_{isc}$

Spectrofluorimeter

Fluorescence **Emission** **spectra**

Excitation



Fluorescence Emission spectra

ปรับ excitation monochromater ให้แสง

ผ่านได้เฉพาะความยาวคลื่นที่ศึกษา

ส่วน emission monochromater

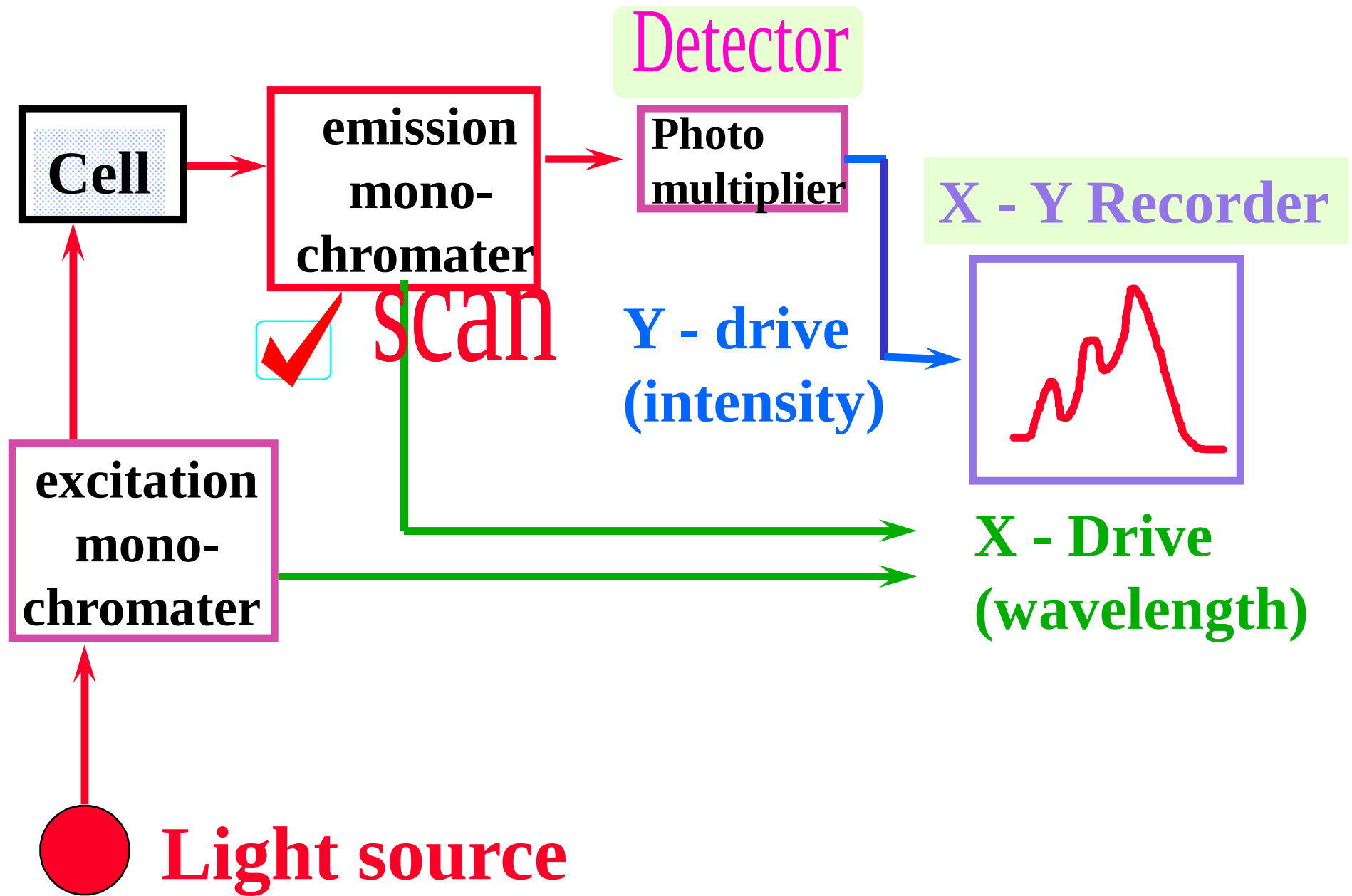
scan ความยาวคลื่นเป็นช่วงกว้าง

เพื่อบันทึกการคายแสง

Fluorescence Emission spectra

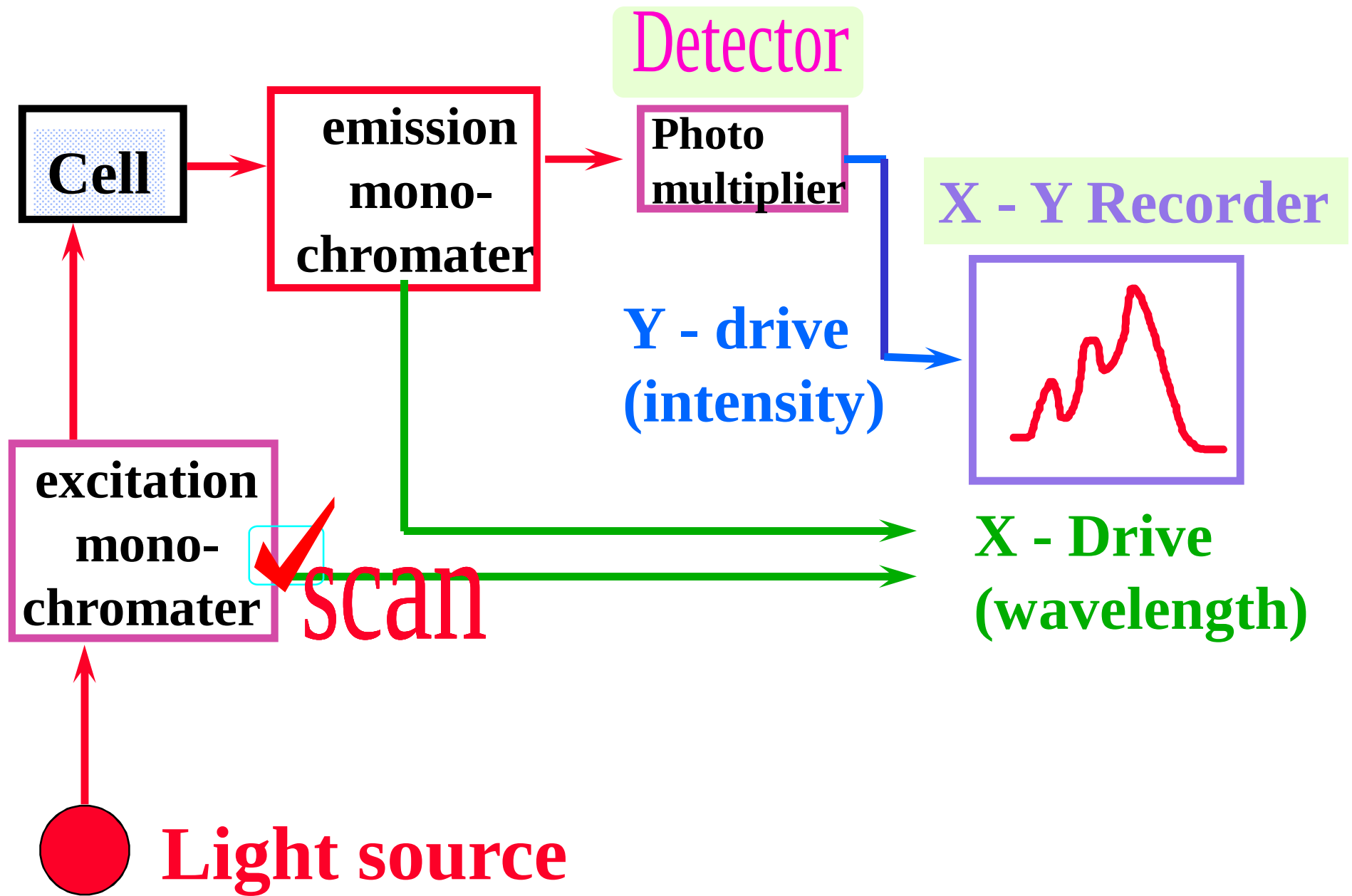
เป็นการศึกษาว่า
การคายแสงเกิดขึ้น
ที่ความยาวคลื่นค่าใด

ดีที่สุด



Fluorescence Excitation spectra

ปรับ excitation monochromater ให้แสงที่มากกระตุ้น
มีความยาวคลื่นเป็นช่วงกว้าง ขณะที่ปรับให้แสงที่มี
ความยาวคลื่นที่เหมาะสมที่สุด(คายแสงมากที่สุด)
ผ่าน emission monochromater

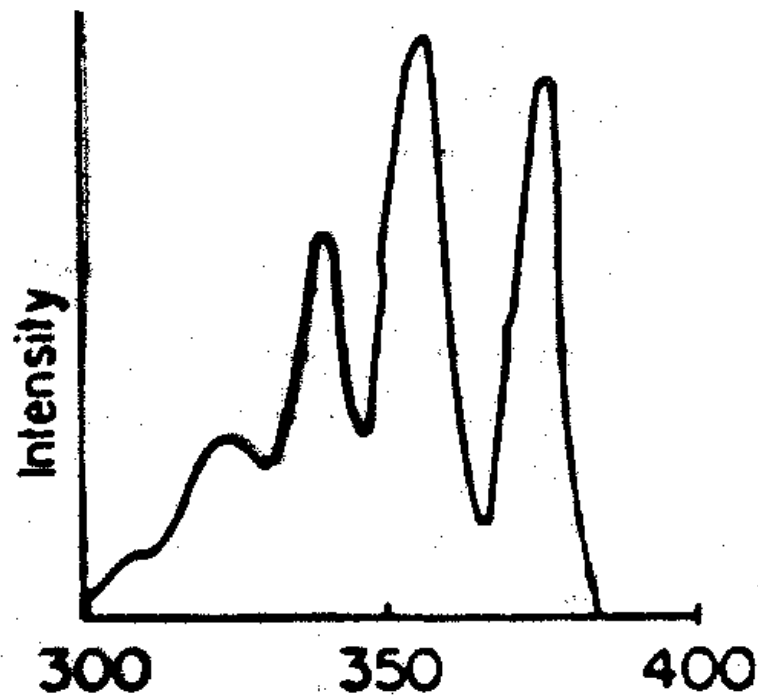


Fluorescence Excitation spectra

เป็นการศึกษาว่าแสงที่ใช้
กระตุ้นโมเลกุลที่มีความยาว
คลื่นค่าใด ทำให้เกิดการ
คายแสง

ดีที่สุด

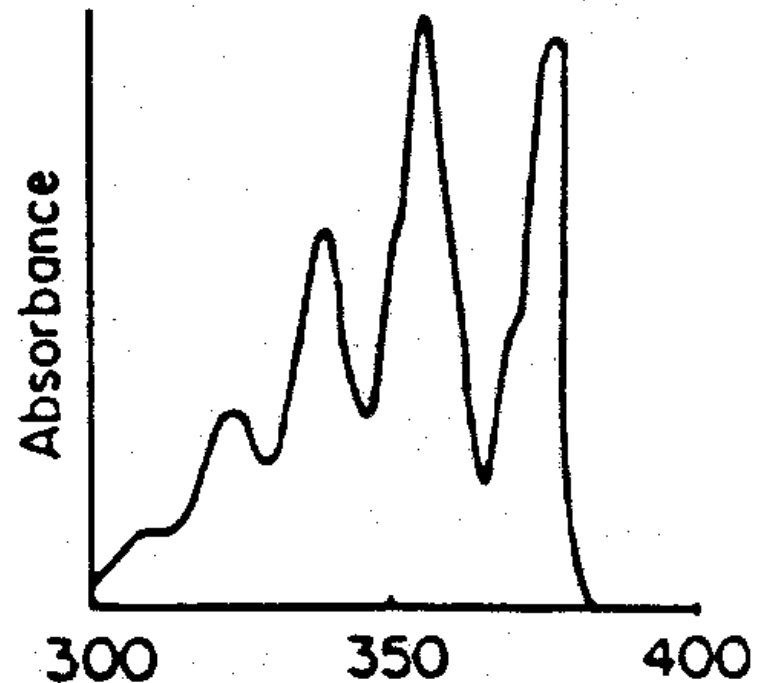
Fluorescence Spectrum of Anthracene (dilute solution)



Exciting wavelength (nm)

(a)

Absorption Spectrum of Anthracene



Wavelength (nm)

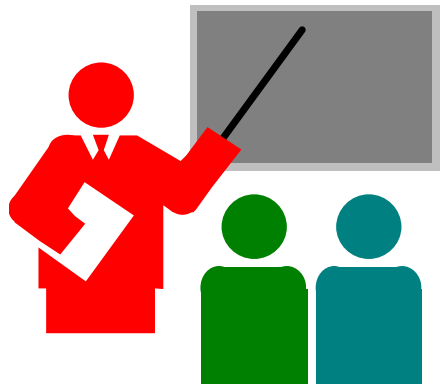
(b)

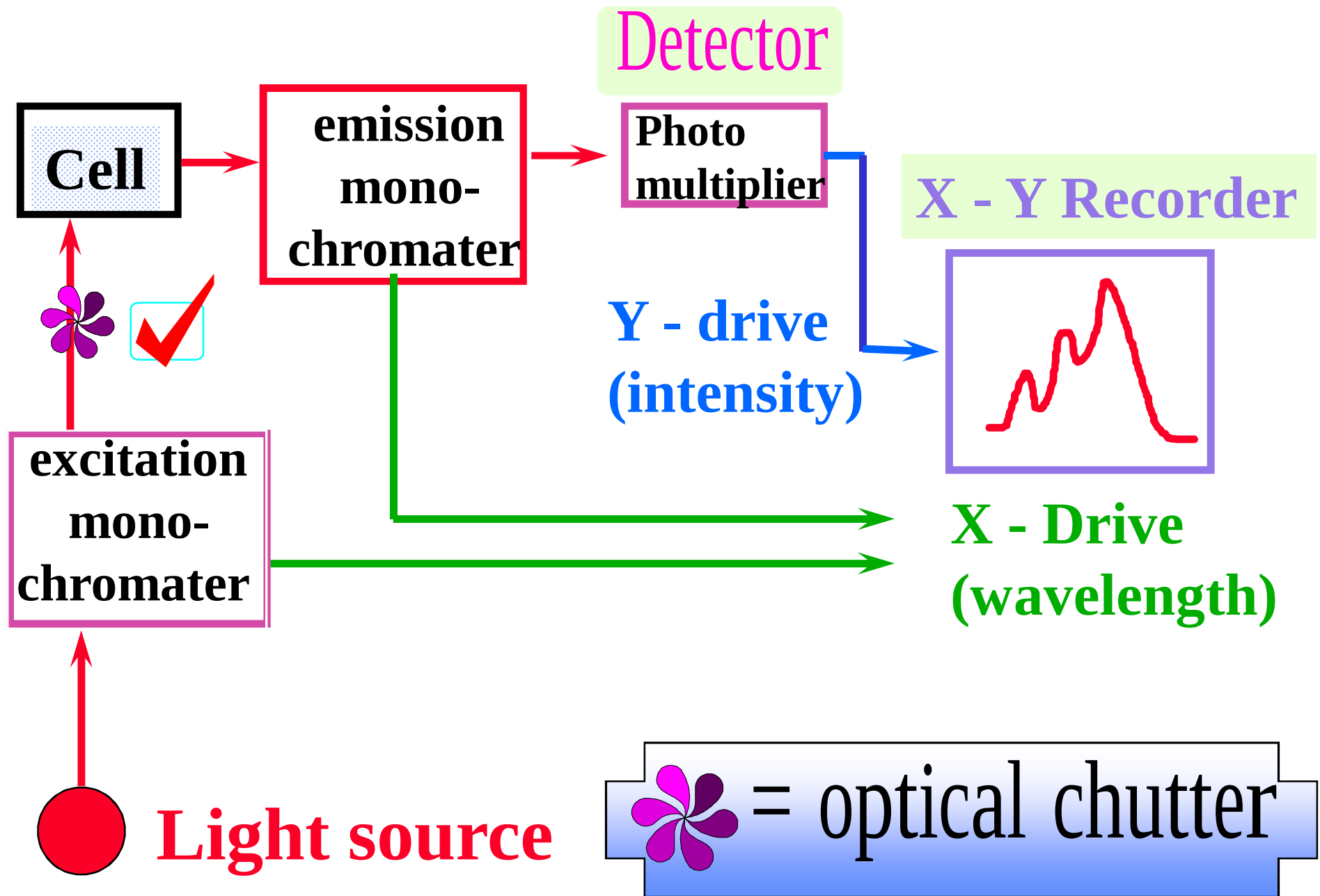
↑
เป็นค่าความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้นสาร

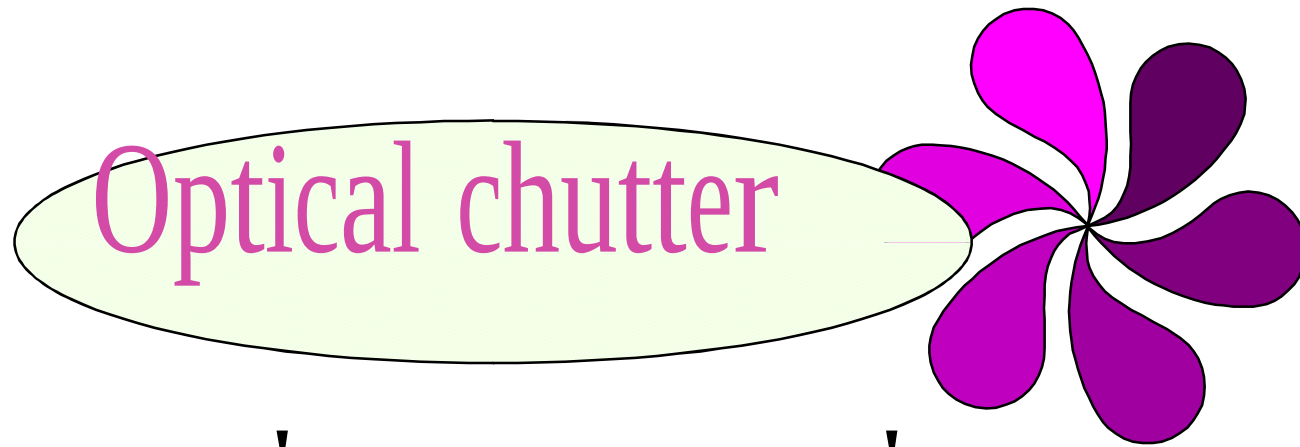
Spectrophosphorimeter

Phosphorescence **Emission** spectra

Excitation







ทำหน้าที่เป็นตัวตัดแสงที่เข้าไปกระตุ้นระบบ
เพื่อให้โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ที่สภาวะเร้าเกิด

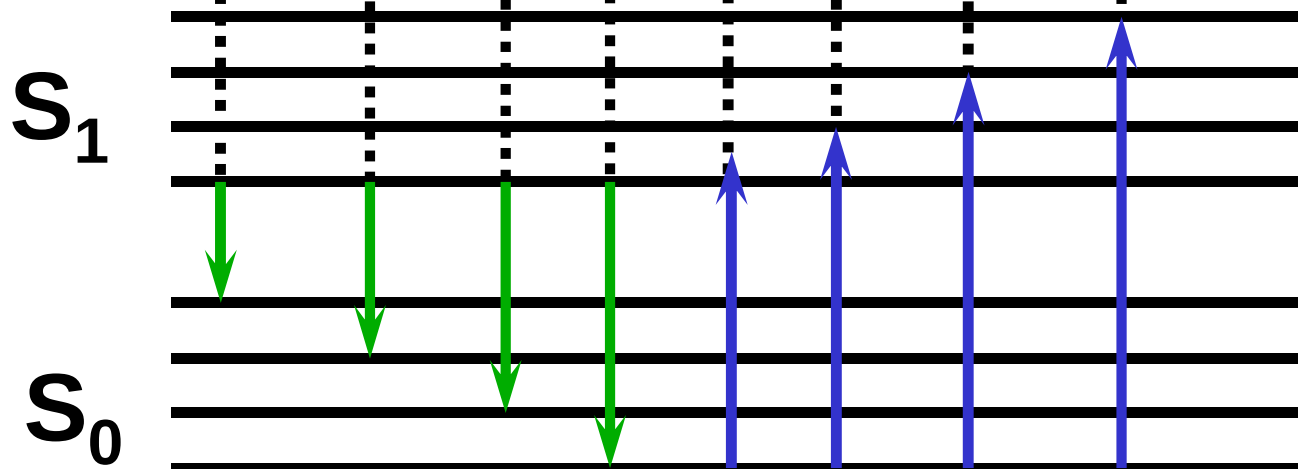
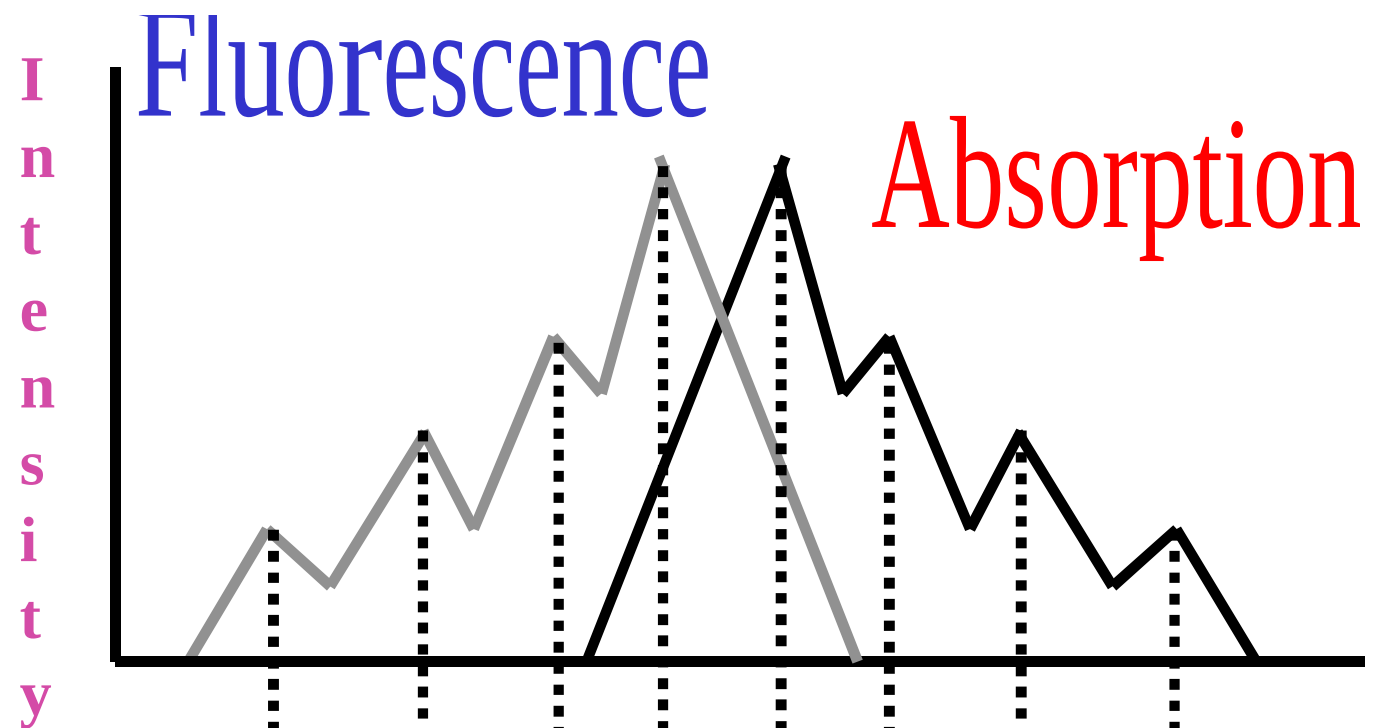
การคายแสง **fluorescence** จนหมด

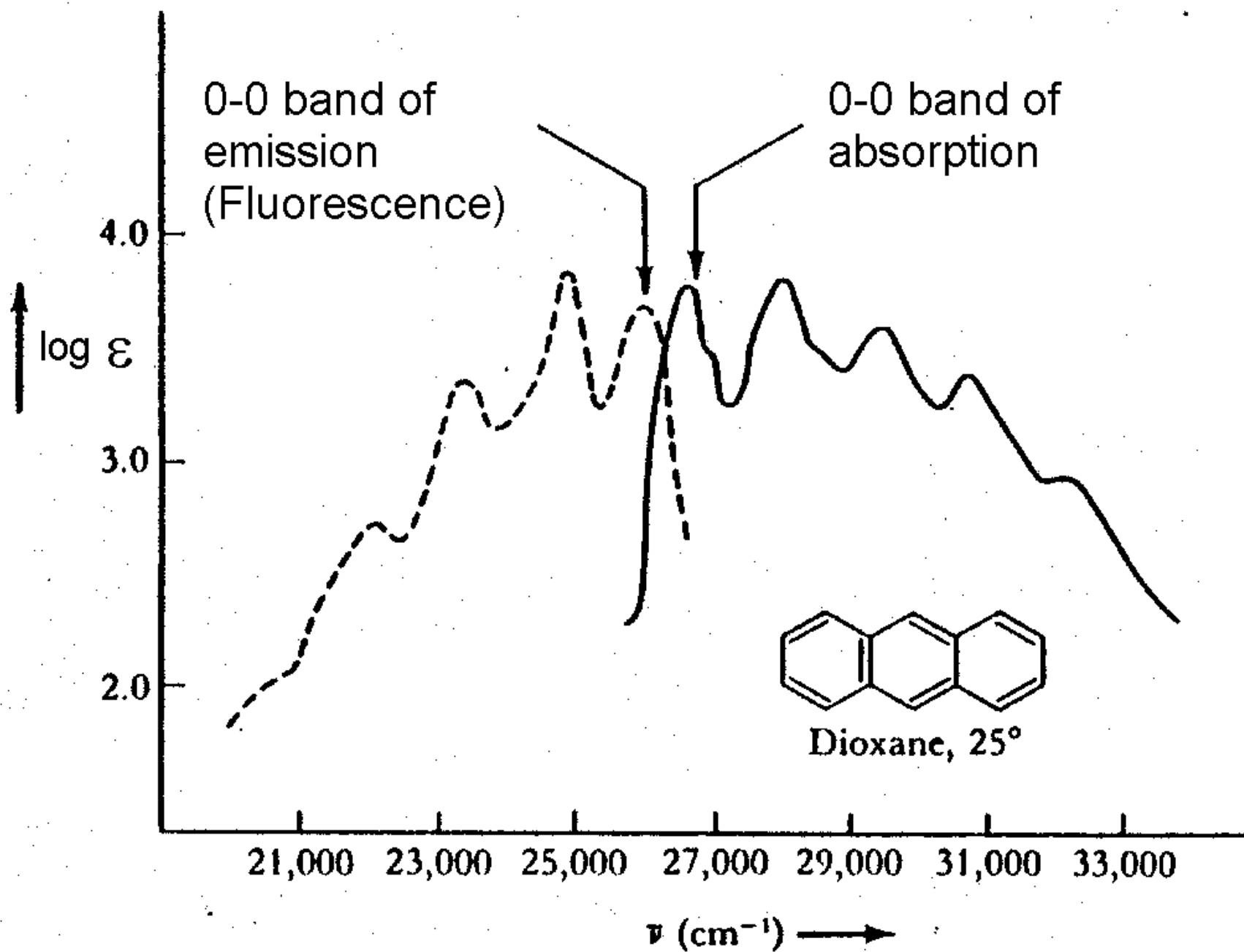
($t_f < 10^{-6}$ sec) แล้วจึงวัดการคายแสง

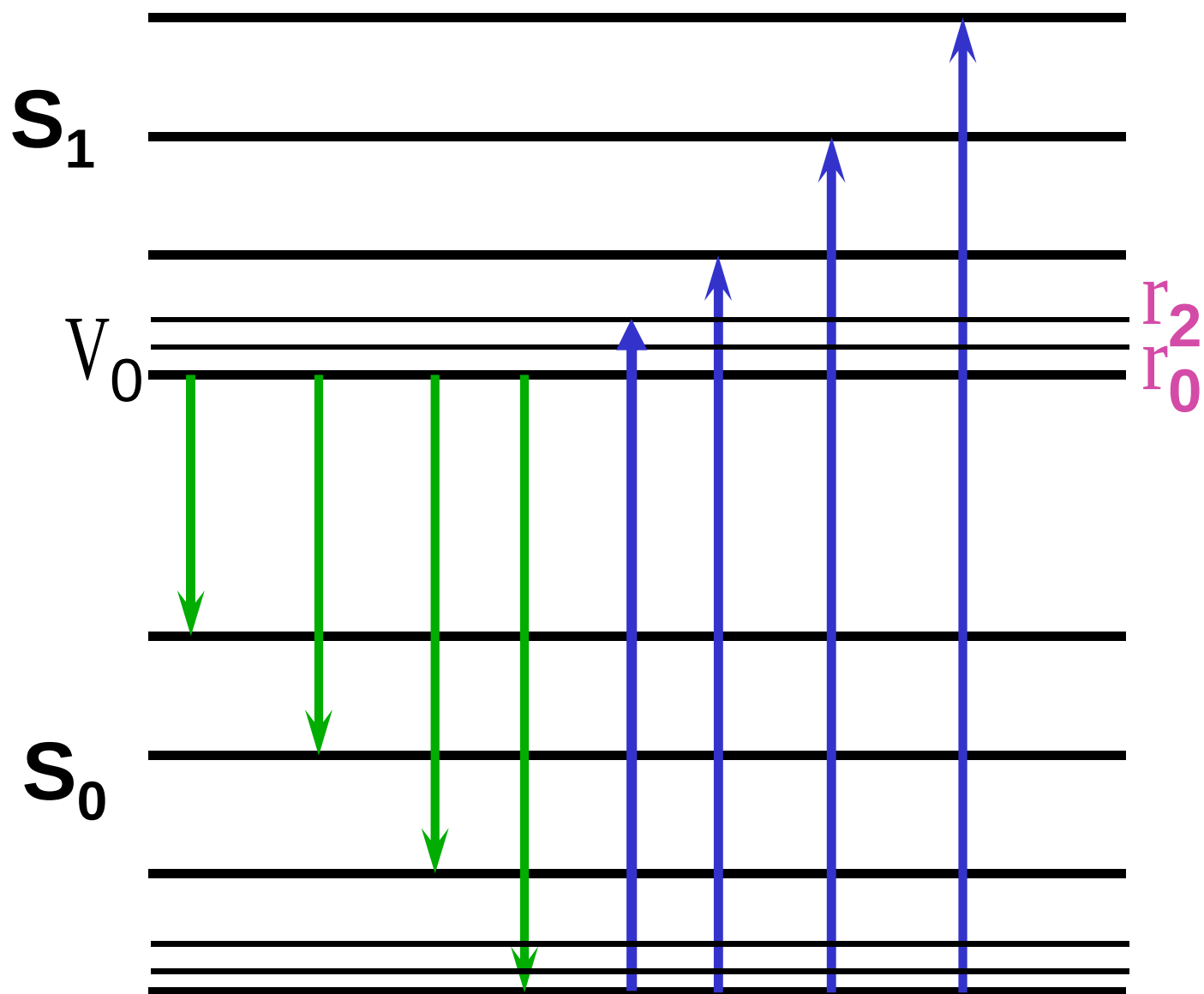
phosphorescence ($t_p < 10^{-2}-10^{-4}$ sec)

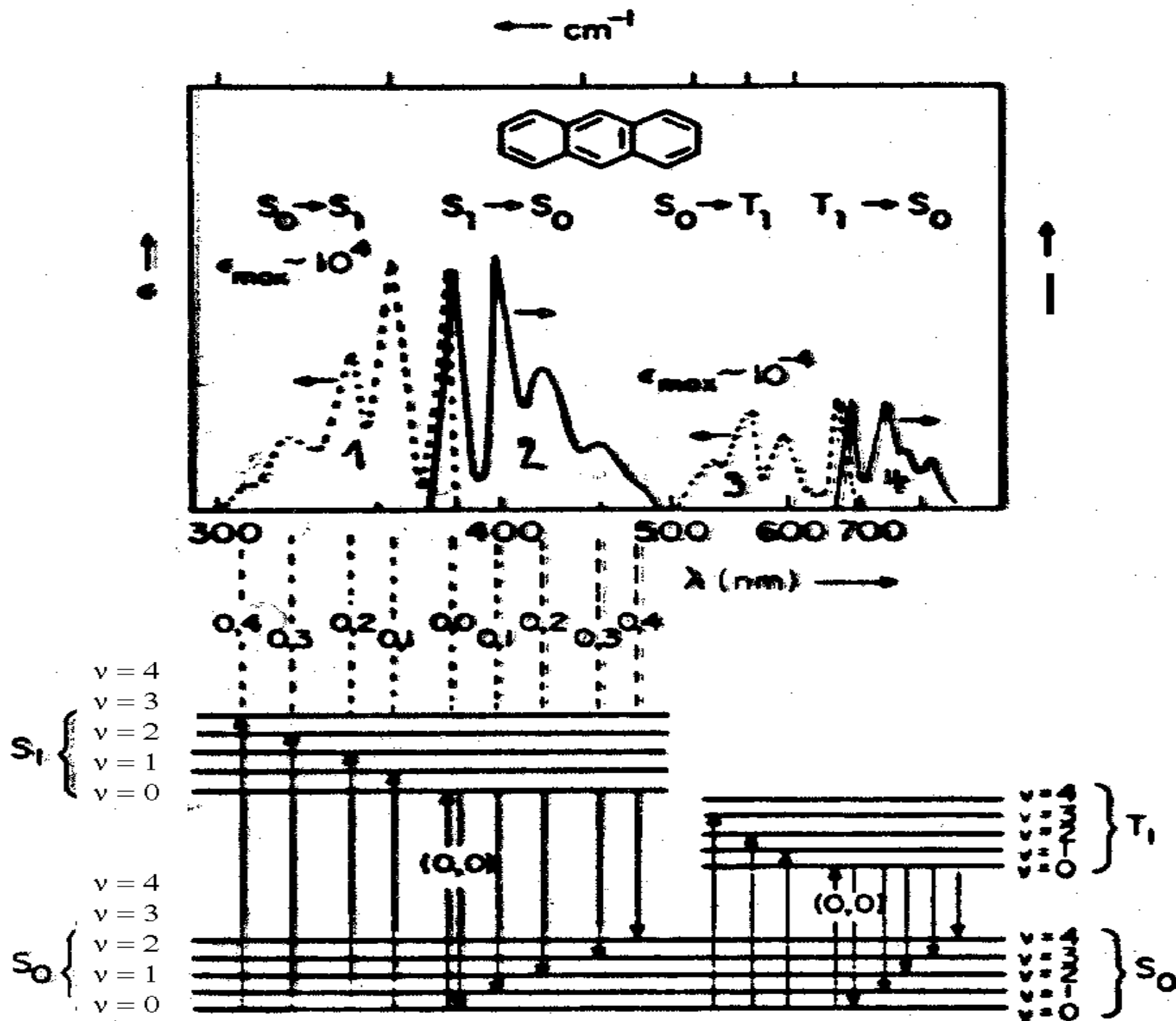
Mirror symmetry relation

พบใน condense phase
(เช่น ของแข็ง, ของเหลว
หรือ
ก๊าซที่มีความดันสูง ๆ)

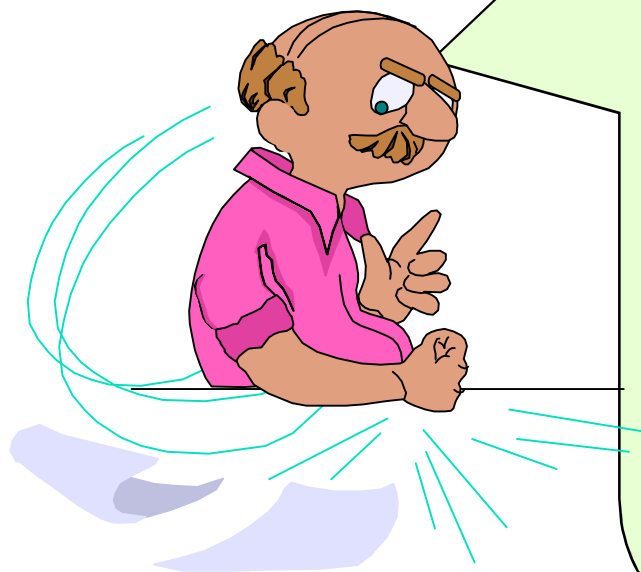








Triplet State & Phosphorescence



-การคายแสง
phosphorescence
เกี่ยวข้องกับ
triplet state จริงหรือ?

จากงานของ Evans

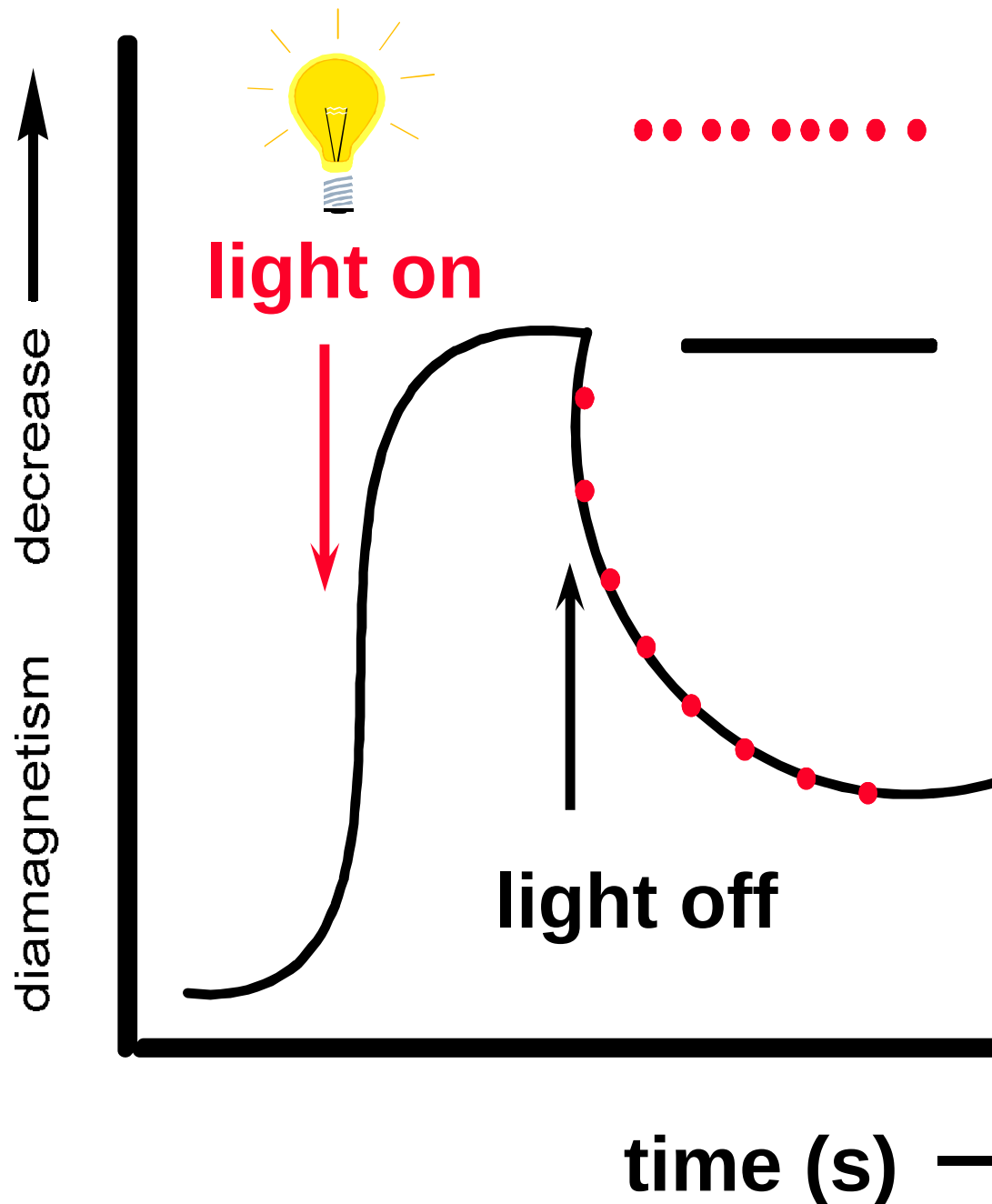
D.F. Evans, *Nature*, 176, 777 (1955)

ศึกษาคุณสมบัติทางแม่เหล็กในขณะเกิด
การคายแสง Phosphorescence
ของ Triphenylene ใน Boric
acid:

ที่ Triplet state เป็น “*spin parallel*”

(อิเล็กตรอนทั้ง 2 ตัวมีค่า
spin quantum number เท่ากัน)

โมเลกุลมีคุณสมบัติเป็น “แม่เหล็ก”



**Intensity of
Phosphorescence**

Photomagnetism

Diamagnetism คือ ความเป็นแม่เหล็กที่อ่อนที่สุด
เกิดในอะตอมที่มีโมเมนต์ลัพธ์เป็นศูนย์ เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกกระทำสารจะแสดงอำนาจแม่เหล็ก (อย่างอ่อนๆ) ในทิศต่อต้านสนามแม่เหล็ก

ภายนอก

ขอให้โชคดี

ในการสอบทุกคน