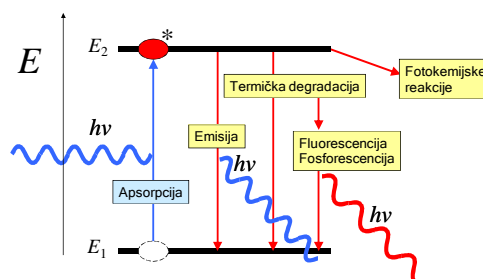


Fotokemijske reakcije

LASER

Apsorpcija zračenja

Molekula u pobuđenom elektronskom i vibracijskom stanju može se vratiti natrag u temeljno stanje (relaksirati) na više različitih načina:



Fotokemijske reakcije

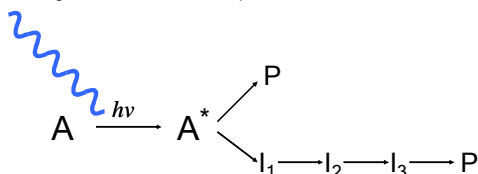
Fotokemijske reakcije započinju tako da jedan od reaktanata apsorbira elektromagnetsko zračenje.

Apsorbirana energija je velika, 600-170 kJ mol⁻¹ za zračenje 200-800 nm.

Molekula u pobuđenom stanju ima drugačiju raspodjelu el. gustoće.

Produkti nastaju direktno od pobuđenog reaktanta - *Primarni proces*.

Produkti nastaju u nizu konsekutivnih - kaskadnih reakcija koje započinju od pobuđenog reaktanta - *Sekundarni proces*.



Fotokemijske reakcije

U pravilu 1 molekula apsorbira 1 foton.

Kvantno iskorištenje primarnog procesa ϕ je manje od 1:

$$\phi = \frac{N(\text{fotokemijskih događaja})}{N(\text{apsorbiranih fotona})} = \frac{\text{brzina fotokemijskog procesa (mols}^{-1}\text{)}}{\text{intenzitet apsorbiranog zračenja (mol s}^{-1}\text{)}} = \frac{v}{I_{\text{abs}}}$$

$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum v_i}$$

Za sve foto-kemijske ili foto-fizičke procese (fotoreakcije, termička relaksacija, fluorescencija, fosforescencija, itd.):

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

Fotokemijske reakcije

Ukupno kvantno iskorištenje:

$$\Phi = \frac{N(\text{fotokemijskih događaja})}{N(\text{apsorbiranih fotona})}$$

Kod složenih reakcija koje uključuju sekundarni proces, npr. lančane reakcije započete fotolizom, Φ može biti i puno veći od 1.

Fotokemijske reakcije

Za brzinu početnog stupnja fotokemijskih reakcija od važnosti je odnos između trajanja pobuđenog stanja i brzine reakcije.

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja:	10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻¹⁶ s
Fluorescencija:	>10 ⁻¹² - 10 ⁻⁶ s
Fosforescencija:	>10 ⁻⁶ - 10 ⁻¹ s
Singlet pobuđenog stanja traje:	~ 10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻¹² s
Brzine početnog stupnja ultrabrzih fotokemijskih reakcija su:	10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻¹² s
Triplet pobuđenog stanja traje:	~ 10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻⁶ s.
Brzine početnog stupnja brzih fotokemijskih reakcija su:	10 ⁻¹² - 10 ⁻⁶ s.

Fotokemijske reakcije

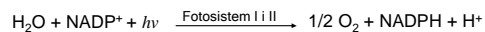
Primjeri fotokemijskih reakcija:

- Ionizacija: $A^* \rightarrow A^+ + e^-$
- Prijenos elektrona: $A^* + B \rightarrow A^+ + B^-$
- Disocijacija: $A^* + B \rightarrow B + C$
- Adicija: $2 A^* \rightarrow B$
 $A^* + B \rightarrow A-B$
 $A^* + B-C \rightarrow A-B + C$
- Izomerizacija ili pregradnja: $A^* \rightarrow A'$

Fotokemijske reakcije

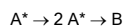
Fotokemijska reakcija redukcije $NADP^+$ vodom kod biljaka.

Reakcija započinje apsorpcijom vidljivog svjetla:



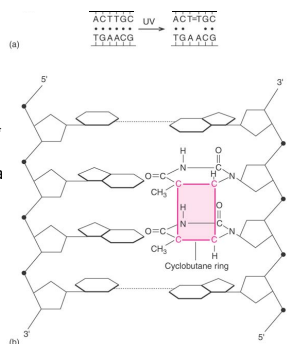
Fotokemijske reakcije

Fotokemijska adicija dvije baze timina u lancu DNA



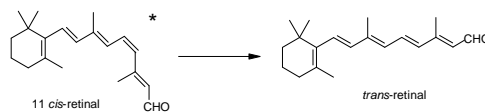
Apsorpcija zračenja 260 nm i $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz timina dovodi do adicije na susjedni timin u lancu DNA. Nastala kovalentna veza ciklobutadiena onemogućava transkripciju i replikaciju DNA.

DNA fotolijaza se veže na oštećeno mjesto. Nastali kompleks apsorbira zračenje 370 nm i prekida veze između dimera.



Fotokemijske reakcije

Fotokemijska izomerizacija 11-*cis* retinala u *trans*-retinal ($A^* \rightarrow A'$):



$\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz 11-*cis* retinala dovodi do fotokemijske izomerizacije u *trans*-retinal koji pokreće niz biokemijskih reakcija koje rezultiraju nervnim impulsom. Proces traje 0.25 - 0.50 ms.

Fotokemijske reakcije

Fotodinamička terapija tumora (PDT):

Fotoreaktivni lijek P aplicira se pacijentu. Lijek se raspoređuje u tkivima.

LASERSKO zračenje dovodi se optičkim vlaknima do tumorskog tkiva. Fotoreaktivni lijek P apsorbira zračenje i u nizu reakcija stvara singletni kisik 1O_2 .

Singletni kisik je vrlo reaktivan i razara staničnu strukturu (tkivo).

- Apsorpcija: $P + h\nu \rightarrow P^*$
- Interna pretvorba: $P^* \rightarrow {}^3P$
- Fotosenzibilizacija: ${}^3P + {}^3O_2 \rightarrow P + {}^1O_2$
- Reakcije oksidacije: ${}^1O_2 + \text{Reaktanti} \rightarrow \text{Produkti}$

Aktinometrija

Intenzitet zračenja može se odrediti koristeći poznatu fotokemijsku reakciju s poznatim kvantnim iskorištenjem.

• Reakcijska smjesa izloži se zračenju u određenom vremenu pri čemu dolazi do fotokemijske reakcije.

• Količina nastalog produkta odredi se prikladnom analitičkom metodom.

• Iz količine nastalog produkta i poznatog kvantnog iskorištenja može se izračunati intenzitet zračenja.

LASER

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Uređaji kod kojih dolazi do stimulirane emisije zračenja.

Izvor su monokromatskog, usmjerenog i koherentnog zračenja vrlo velikog intenziteta.

Od iznimne su važnosti u spektroskopiji i brojnim drugim područjima.

Razmatramo osnovni princip rada i aspekte koji su od važnosti za kemiju i spektroskopiju.

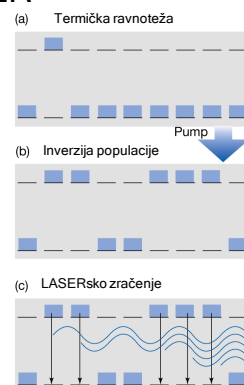
LASER

Kod stimulirane emisije zračenja molekula u pobuđenom stanju stimulirana je emitirati foton zračenjem iste frekvencije.

Što je više fotona prisutno veća je vjerojatnost emisije (pozitivna sprega).

Temeljni uvjeti za stimuliranu emisiju su:

- Postojanje metastabilnog pobuđenog stanja (pobuđeno stanje u kojem molekula može dovoljno dugo biti da sudjeluje u stimuliranoj emisiji).
- Većina molekula mora biti u metastabilnom stanju.



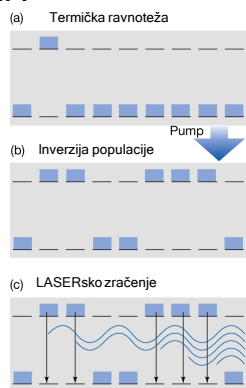
LASER

Prikaz stupnjeva koji dovode do stimulirane emisije zračenja:

(a) Boltzmanova raspodjela na odgovarajućoj temperaturi. Većina molekula je u temeljnom stanju.

(b) Dovođenjem energije izvana "pumpanjem" dolazi do inverzije populacije.

(c) Emitirani foton stimulira emisiju drugih fotona.

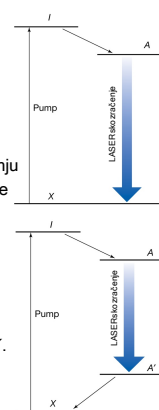


LASER

Inverzija populacije potrebna za stimuliranu emisiju može se postići na nekoliko načina:

Kod trorazinskih lasera molekula je pobudom dovedena u pobuđeno stanje I , zatim dio energije termalno preda okolini i završi u metastabilnom stanju A . Stimuliranom emisijom vraća se u temeljno stanje X . Vrlo je teško postići inverziju populacije.

Kod četvororazinskih lasera molekula iz metastabilnog stanja A stimuliranom emisijom zračenja prelazi u stanje A' koje je različito od temeljnog stanja X . Nakon toga molekula termalno predaje energiju okolini i prelazi u temeljno stanje X . Lakše je postići inverziju populacije jer u početku stanje A' je nepopunjeno.



LASER

Osnovni dijelovi lasera:

- Laserski medij (različiti spojevi i smjese u čvrstoj, tekućoj ili plinskoj fazi).
- Rezonantna šupljina (optički sustav).
- Sustav za dovođenje energije laserskom mediju (snažni izvori elektromagnetskog zračenja - drugi laseri, Xenon lampe, električni luk, itd.).

LASER

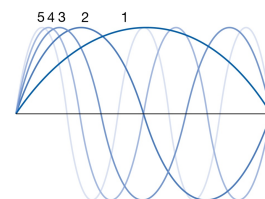
Laserski medij smješten je i ograničen rezonantnom šupljinom koja omogućuje da se stimuliraju fotoni određene frekvencije, određenog smjera rasprostiranja i polarizacije.

Rezonantna šupljina je uglavnom prostor između dva zrcala unutar kojeg dolazi do višestruke refleksije i interferencije.

Konstruktivna interferencija moguća je za samo određene valne duljine zračenja ovisno o udaljenosti između zrcala L .

$$n \times \frac{\lambda}{2} = L \Rightarrow \lambda = \frac{2L}{n}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$



LASER

Valne duljine kod kojih dolazi do konstruktivne interferencije i stimulirane emisije nazivamo REZONANTNI MODOVI lasera.

Konstruktivna interferencija unutar rezonantne šupljine dovodi do pojačavanja fotona samo točno određene valne duljine (rezonantni modovi lasera), određenog smjera rasprostiranja (okomitog na zrcala) i polarizacije.

Ovi fotoni stimuliraju emisiju fotona iste valne duljine. Stimuliranom emisijom zračenja intenzitet zračenja unutar rezonantne šupljine postaje vrlo intenzivan.

Ako je jedno od zrcala polupropusno, dio stimuliranog zračenja izlazi iz šupljine.

LASER

Svojstva laserskog zračenja:

- MONOKROMATSKO - svi fotoni su iste valne duljine (frekvencije).
- KOHERENTNO - svo zračenje je fazi.
- Vrlo intenzivno i usmjereno.
- Može biti polarizirano - ako je unutar rezonantne šupljine polarizator.

Laser može kontinuirano zračiti sve dok se održava inverzija populacije.

Kako se dio dovedenog zračenja pretvora u toplinu, laseri se zagrijevaju.

Ako je odvođenje topline učinkovito laser može raditi kontinuirano.

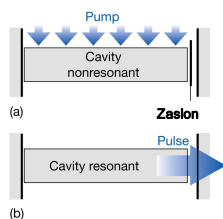
Laser može raditi i tako da zrači vrlo snažne impulse točno određenog trajanja i razmaka između impulsa.

LASER

Q-switching omogućuje dobivanje pulseva.

(a) Unutar rezonantne šupljine nalazi se "zaslon" koji sprječava rezonanciju unutar šupljine.

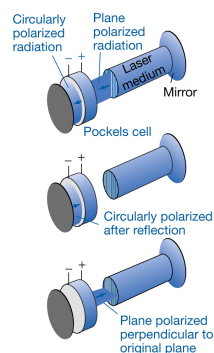
(b) Ako se "zaslon" naglo ukloni, omogućiti se rezonancija i dolazi do stimulirane emisije.



LASER

Pockelsove ćelije omogućuju Q-switching:

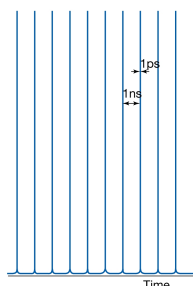
To su elektro-optički uređaji koji imaju svojstvo da pod utjecajem vanjskog napona vrlo brzo mijenjaju optička svojstva.



LASER

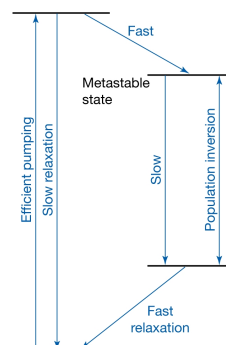
Mode locking - laseri stvaraju pulseve vrlo kratkog trajanja (1 ps) i vrlo kratkog razmaka između pulseva (1 ns).

Geometrija rezonantne šupljine ovih lasera je točno određena i periodički se mijenja u fazi s frekvencijom stimuliranog zračenja tako da do interferencije dolazi u vrlo kratkim pulsevima.



LASER

Efikasni četverorazinski laser:



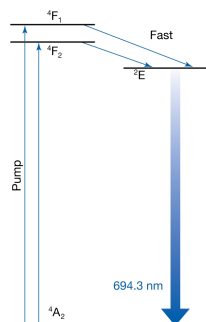
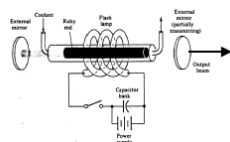
LASER

Čvrsti laserski mediji:

Rubinski laser - kristal Al_2O_3 dopiran s Cr^{+3} ionima.

Pobuda se vrši vrlo snažnom bljeskalicom.

(prvi uspješni laser - 1960 godine)



LASER

Čvrsti laserski mediji:

neodimijumski (Nd-YAG) laser, kristal $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopiran ionima Nd^{+3} .

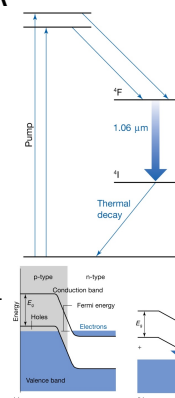
Vrlo efikasni četverorazinski laser.

Poluvodički laser, Kristal $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$.

Dovođenjem napona p-n poluvodiču, elektroni prelaze u šupljine i emitiraju foton.

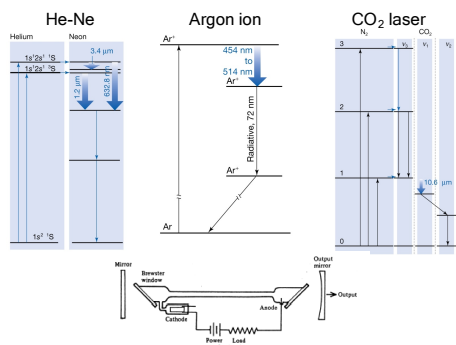
Zrcalo rezonantne šupljine - granica čvrste faze i zraka.

Vrlo mali i efikasni (CD).



LASER

Plinoviti laserski mediji (vrlo efikasni, omogućeno je učinkovito hlađenje protokom plina):

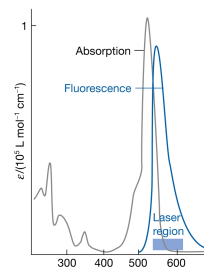
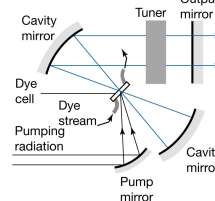


LASER

Tekuću laserski mediji:

Otopina Rhodamina u metanolu.

Široki i promjenjivi raspon valnih duljina zračenja (solvatacija otapalom povećava raspon energetskih vibracijskih stanja).



Svojstva laserskog zračenja i primjena u spektroskopiji:

Svojstvo	Prednosti	Primjena
Vrlo snažan intenzitet	Mogućnost apsorpcije više fotona odjednom	Nelinearna spektroskopija Saturacijska spektroskopija
	Vrlo mali šum u signalu Veliki intenzitet raspršenja	Povećana osjetljivost Raman spektroskopija
Monokromatsko zračenje	Visoka rezolucija Mogućnost točne pobude	Spektroskopija Izotopna separacija Fotokemijske reakcije Reakcijska dinamika
Vrlo usmjereno zračenje	Moguće kivete velike duljine	Osjetljivost
Koherentno zračenje	Interferencija između zraka	CARS
Puls	Točno trajanje pobude	Brze reakcije Prijenos energije