

Fotoquímica y Espectroscopía

Motivación

La interacción de la radiación con la materia, en especial en lo que respecta a la producción de estados excitados moleculares, sus procesos de decaimiento y su reactividad se cubren en forma muy sucinta en las materias obligatorias de la Licenciatura en Ciencias Químicas. La temática posee sin embargo relevancia en lo que hace a la comprensión y el desarrollo de procesos químicos tales como la síntesis y la destrucción de compuestos activadas por la luz solar (por ejemplo en la producción del ozono que protege a la tierra de la radiación ultravioleta o en la generación de radicales que promueven la descontaminación de la tropósfera) o artificial. La luz participa en numerosos procesos biológicos (prominentemente en la fotosíntesis que está en la base de la cadena alimentaria) y su interacción con la materia permite llevar a cabo procesos que resultan imposibles por vía térmica. La fotoquímica es asimismo central en el desarrollo de materiales para la conversión de energía y la producción de compuestos en forma ambientalmente benigna, en técnicas analíticas, en aplicaciones terapéuticas, etc.

Objetivos

Estudiar la interacción de la radiación con la materia, en particular la absorción y la emisión de radiación ultravioleta y visible por especies moleculares, la generación, el decaimiento y la reactividad de estados moleculares electrónicamente excitados, la cinética y los mecanismos de los procesos en los que éstos participan, la vinculación de sus propiedades con la estructura molecular y sus aplicaciones en la síntesis y transformación química, en la ciencia de los materiales, en las ciencias del ambiente, en el desarrollo de técnicas analíticas, etc.

Programa

Módulo 1. Fundamentos

Estados y transiciones electrónicas. Orbitales moleculares. Superficies de energía potencial. Orbitales de frontera. Diagramas de correlación. Momento angular. Espín electrónico. Nomenclatura espectroscópica. Principio de Franck Condon. Reglas de selección. Fuerza del oscilador. Análisis de espectros típicos de absorción: compuestos carbonílicos, alquenos y polienos, compuestos aromáticos. Transiciones en complejos metálicos. Bandas de transferencia de carga. Excímeros y exciplejos. Movimientos en superficies de energía potencial.

Cinética de reacciones fotoquímicas. Producción y desactivación de estados excitados. Diagramas de Jablonski. Tiempos de vida y eficiencias cuánticas. Desactivación dinámica y estática de la fluorescencia. Relaciones de Stern-Volmer. Formación y decaimiento de estados triplete y oxígeno singlete.

Técnicas fotoquímicas. Fuentes de luz. Filtros y monocromadores. Fotodetectores. Radiometría y actinometría. Actinómetros químicos y contadores de fotones. Dispositivos experimentales. Fotólisis flash: del ms al fs. Fotólisis modulada. Efectos fototérmico y fotoacústico. Lente térmica y espectroscopía optoacústica estacionarias y resueltas en el tiempo. Single-photon counting.

Transiciones radiativas y no radiativas. Coeficientes de Einstein. Perturbaciones dependientes del tiempo. Coeficientes de absorción y sección eficaz. Regla de oro de Fermi. Láseres. Quimiluminiscencia. Interacción entre superficies de energía potencial. Elementos de matriz. Acoplamiento vibrónico. Acoplamiento espín-órbita. Efectos de átomo pesado y de sustancias paramagnéticas.

Transferencia de energía y de carga. Transferencia trivial de energía. Mecanismo dipolar (Förster). Mecanismo de intercambio (Dexter). Reglas de conservación del espín (Wigner-Widmer). Rol de la difusión. Ecuación de Sandross para transferencia de energía controlada por difusión. Mecanismos de transferencia de carga de esfera interna y externa. Reacciones adiabáticas y no adiabáticas. Teoría de Marcus-Hush. Relaciones de Rehm-Weller.

Módulo 2. Aplicaciones

Fotodisociación. Fotodisociaciones en fase gaseosa y líquida. Predisociación. Transferencia intramolecular de energía. Rol del solvente. Procesos primarios importantes. Hidrocarburos y compuestos carbonílicos. Azocompuestos.

Fotoisomerización. Ejemplos típicos: alquenos, azobencenos y estilbeno. Influencia del estado electrónico y efecto de sustituyentes.

Reacciones electrocíclicas: Polienos conjugados. Simetría orbital y análisis de correlación de orbitales. Barreras energéticas impuestas por la simetría. Reglas de Woodward-Hoffmann. Síntesis industrial de vitamina D.

Fotooxidaciones: Reacciones fotosensibilizadas. Oxígeno singlete. Producción. Competencia entre transferencia de energía y transferencia de carga. Superóxido. Mecanismos de reacción.

Fotoquímica de compuestos carbonílicos: Fotorreducciones y fotodisociaciones. Reacciones de Norrish tipo I y II. Competencia entre transferencia de carga y abstracción de hidrógeno. Influencia de la naturaleza del estado excitado.

Fotoquímica en medios heterogéneos y microheterogéneos. Distribución de especies y cinética en medios microheterogéneos. Espectroscopía, fotofísica y fotoquímica de moléculas adsorbidas, unidas e incluidas en matrices sólidas. Problemas derivados de la dispersión de luz y la reabsorción de la fluorescencia.

Fotoquímica del ambiente. Fotoquímica de la atmósfera. Mecanismos en la troposfera y en la estratosfera. Contaminación atmosférica. La capa de ozono. Fotoquímica en sistemas acuosos naturales. Descontaminación fotoquímica: métodos de oxidación avanzada. Fotocatálisis directa y sensibilizada.

Fotosíntesis. Fotosistemas. Centro de reacción y complejo colector de luz. Cadena de transporte electrónico. Diagrama Z. Fotosíntesis en plantas superiores y bacterias. Fotorespiración. Fluorescencia de clorofila y fotosíntesis. Rendimiento cuántico de fotosistema II. Coeficientes de quenching.

Conversión de energía. Celdas fotovoltaicas para generación de electricidad. Producción fotobiológica de hidrógeno por ruptura fotosintética del agua. Algas y bacterias fotosintetizadoras. Tecnologías avanzadas de oxidación reducción usando luz solar. Producción de hidrógeno por fotocatalisis. Celdas solares de TiO_2 sensibilizadas por colorante.

Visión. Fotoquímica de la visión. El ojo humano. Retina. Estructura de los fotopigmentos. Fotoquímica de las moléculas de pigmento. Fototransducción. Fotorreceptores en distintas especies: monocromatos y policromatos. Visión color. Intensidad del estímulo (quantum catches).

Bibliografía

- Photochemistry of Organic Compounds _ From Concepts to Practice
P. Klán, J. Wirz, Wiley Blackwell, 2009
- Principles and Applications of Photochemistry
B. Wardle, John Wiley & Sons, 2010
- Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules
N. J. Turro, J. C. Scaiano, V. Ramamurthy, University Science, 2010
- Molecular Fluorescence. Principles and Applications
B. Valeur. Wiley VCH, 2002
- Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd. edition
J. R. Lakowicz. Springer, 2006
- Excited states and photochemistry of organic molecules
M. Klessinger, J. Michl. VCH, 1995
- Introduction to organic photochemistry
J. D. Coyle. John Wiley, 1986
- Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations
N. V. Tkachenko, Elsevier, 2006
- Femtochemistry
F. C. DeShryver, S. DeFeiter, G. Schweitzer, Wiley, 2001
- Principles and applications of photochemistry
R.P.Wayne, Oxford, 1988
- Principles of photochemistry
J.A.Barltrop, J.D.Coyle. Wiley. 1978
- Photochemistry and spectroscopy
J. P. Simons. Wiley-Interscience, 1971
- Electronic aspects of organic photochemistry
J. Michl. V.Bonacic-Koutecky, Wiley, 1990
- Handbook of Photochemistry
M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, CRC_Taylor & Francis, 2006
- Photoinduced electron transfer
M. A. Fox, M. Channon, Elsevier, 1988
- Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, second edition
W. Horspool, F. Lenci, CRC Press, 2004
- Handbook of Photochemistry
S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, M. Dekker, 1993
- Handbook of organic Photochemistry, Volumes 1 and 2
J. C. Scaiano, CRC Press, 1987
- Technologie Photochimique
A.M.Braun, M.T.Maurette, E.Oliveros, Presses Politechniques Romandes, 1986
- Förster resonance energy transfer – A spectroscopic nanoruler: Principle and applications
H. Sahoo. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 12 (2011) 20
- Photosensitization by Reversible Electron Transfer: Theories, Exptl. Evidence, and Examples
C. J. Kavarnos, N. J. Turro, Chem. Rev. 86 (1986) 401
- Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review
L. Zhang, H. H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 13 (2012), 263
- Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments
K. Maeda. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 12 (2011) 237
- Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change
R. de_Richter, S. Caillol. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 12 (2011) 1
- Biology, 10th. edition (Ch. 8, Photosynthesis)
P. Raven, G. B. Johnson, K. A. Mason, J. B. Losos, S. S. Singer. McGraw Hill, 2014
- Chlorophyll a Fluorescence: A Signature of Photosynthesis (Advances in Photosynthesis and Respiration, Vol. 19). G.C. Papageorgiou, Govindjee (Eds.). Springer, 2005
- The science of color, 2nd. edition (Ch. 2, Light, the Retinal Image, and Photoreceptors)
S. K. Shevell, Elsevier, 2003