Fotochimica, una nuova dimensione della chimica

Dalle prime osservazioni al concetto di stato elettronicamente eccitato

di Fausto Puntoriero, Sebastiano Campagna, Scolastica Serroni

Sono brevemente introdotti alcuni concetti sull'interazione luce-materia, a partire da concetti di base (e cenni storici) sulla natura della luce e sulla natura della materia, e alcuni aspetti fondamentali delle proprietà degli stati eccitati. In particolare, è introdotta la definizione di stato elettronicamente eccitato e la sua preparazione e sono discussi i processi di disattivazione degli stati eccitati, sia intramolecolari sia bimolecolari, inclusi processi di trasferimento elettronico e di energia.

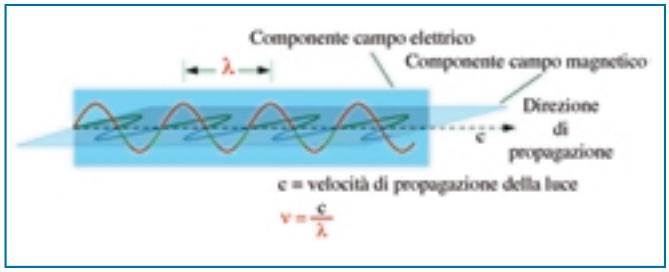


Figura 1 - Onda elettromagnetica e grandezze collegate

La capacità della luce di interagire con la materia e, attraverso tali interazioni, provocare trasformazioni, permanenti o temporanee, è un'informazione in qualche modo contenuta nel Dna dell'Uomo. Fin dalla sua comparsa sulla Terra, infatti, l'Uomo si è trovato ad interagire con un mondo in cui la luce aveva un ruolo importante sullo svolgersi delle attività umane. Gli effetti dell'interazione luce-materia erano ovviamente ben rilevabili dalla sfera sensoriale: il semplice passaggio dal giorno alla notte, il succedersi delle stagioni, erano già per l'uomo primitivo fenomeni governati dalla luce, così come lo era qualsiasi cosa che cadesse sotto la sua osservazione diretta. Fenomeni quali il fototropismo di alcune piante dimostravano come la luce potesse inoltre provocare trasformazioni nette nell'ambiente, così come il riscaldamento provocato dall'irraggiamento. Che la luce potesse essere adoperata dall'Uomo a vari scopi è anche stato chiaro in tempi remoti. Un esempio, magari non felice in tempi attuali, è l'utilizzo bellico degli specchi ustori di Archimede. Che la luce fosse di fondamentale importanza per la Vita sulla Terra era così evidente che nelle religioni dell'antichità la luce era spesso rappresentata da una divinità benevola e potente [1]. Nel corso dei secoli, con il progredire della conoscenza e per soddisfare un bisogno naturale di sapere, sono state proposte molte ipotesi, alcune delle quali particolarmente fantasiose, su come l'interazione luce-materia potesse avvenire e cosa innescasse le trasformazioni indotte dalla luce. Comunque è solo con lo sviluppo scientifico avvenuto nel secolo scorso che si è arrivati ad una comprensione soddisfacente dei processi di interazione luce-materia e delle trasformazioni indotte dalla radiazione luminosa: una chiara conoscenza dell'interazione luce-materia ha infatti dovuto aspettare la comprensione del fenomeno della radiazione luminosa e lo sviluppo della teoria atomica e molecolare.

In questo articolo saranno brevemente ricordati alcuni dei passaggi chiave per la razionalizzazione del fenomeno dell'interazione luce-materia e saranno presentati i concetti fondamentali della fotochimica, ovvero la scienza che studia le proprietà degli stati eccitati della materia, dove l'aspetto chiave è la definizione del concetto di stato elettronicamente eccitato, in opposizione allo stato fondamentale. Sarà privilegiato l'aspetto divulgativo (anche per una diffusione al di fuori dell'ambito strettamente chimico), così i concetti saranno presentati nel modo più semplice e schematico possibile, limitandosi ad un livello sufficiente di approssimazione. Per eventuali approfondimenti, si invitano i lettori a consultare i riferimenti bibliografici.

Cenni sulla natura della luce e sulla natura della materia

Alcuni dei passi fondamentali per la comprensione della natura della luce possono essere riassunti nei seguenti contributi [2, 3]:

- Maxwell (1860): introduzione del concetto di luce come radiazione elettromagnetica;
- Planck (1900): quantizzazione dell'energia;
- Einstein (1905): effetto fotoelettrico (natura corpuscolare della radiazione);
- Lewis (1926): introduzione del termine fotone per il quanto di energia luminosa descritto da Einstein;
- Compton e De Broglie (1923-27): dualismo onda-particella.

Sulla base dei contributi sopra citati, la luce visibile può essere definita come la porzione della radiazione elettromagnetica avente lunghezza d'onda compresa tra 400 nm e 800 nm (ov-

F. Puntoriero, S. Campagna, S. Serroni, Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica - Università di Messina. photochem@chem.unime.it.

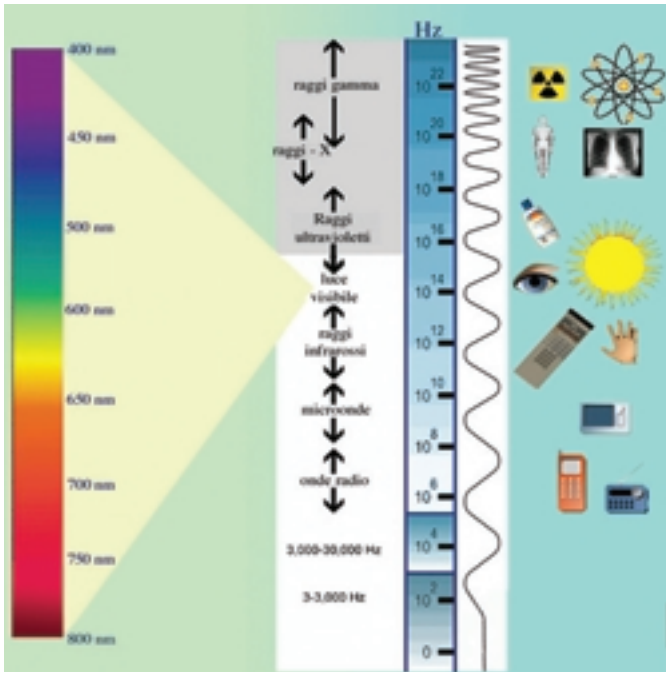


Figura 2 - Schematizzazione dello spettro elettromagnetico

vero la porzione visibile dello spettro elettromagnetico). La radiazione elettromagnetica a sua volta ha una duplice natura, corpuscolare ed ondulatoria. In quanto onda, le sue proprietà possono essere ricondotte alle proprietà delle onde elettromagnetiche, così che ogni radiazione risulta caratterizzata da una frequenza ν, da una lunghezza d'onda λ e dalle altre proprietà dei campi elettrici e magnetici (Figura 1). In particolare, l'onda elettromagnetica è caratterizzata da un'energia E correlata alla sua frequenza dalla relazione $E = h\nu$, dove h è la costante di Planck. La porzione dello spettro elettromagnetico detta "luce" è mostrata in Figura 2. Nella visione corpuscolare, la luce è associata a corpuscoli detti *fotoni,* aventi quantità di moto definite e capaci di scambiare l'energia con altri corpi a seguito di particolari interazioni. A seconda dello specifico esperimento effettuato, può essere rivelata di volta in volta la natura corpuscolare od ondulatoria della luce [3].

Per quanto riguarda la natura della materia, è in qualche modo sorprendente come le prime ipotesi filosofiche proposte, tra gli altri, da Democrito e Leucippo (V secolo a.C.) non fossero poi così lontane dalla rappresentazione moderna della natura della materia, facendo risalire tutto a "mattoni" indivisibili infinitamente piccoli [1]. Il predominare della scuola e del pensiero di Aristotele fece cadere per lunghi secoli nel dimenticatoio l'ipotesi dei mattoni costituenti, fino all'emergere della teoria atomica. Tralasciando la discussione sullo sviluppo della teoria atomica [2], possiamo sintetizzare i suoi concetti nel considerare la materia come costituita da insiemi organizzati di "mattoni" fondamentali detti atomi e molecole, a loro volta costituiti da nuclei, carichi positivamente (trascuriamo le particelle subnucleari), ed elettroni, carichi negativamente. All'interno della teoria atomica, e punto fondamentale per la rappresentazione moderna della materia, vi è il concetto di *orbitale*, che può essere definito come la zona dello spazio intorno al nucleo in cui si ha la massima probabilità di trovare gli elettroni. Le rappresentazioni schematiche di alcuni orbitali atomici sono mostrate in Figura 3. È importante sottolineare che ad ogni orbitale è associata una certa energia e che gli elettroni 'riempiono' gli orbitali secondo regole ben definite (Principio di Pauli), per esempio non più di due elettroni possono occupare lo stesso orbitale. Emerge a questo punto il concetto di *configurazione elettronica* di un atomo, che è la descrizione della collocazione degli elettroni nei vari orbitali. Ogni atomo può assumere diverse configurazioni elettroniche (ovvero gli elettroni possono collocarsi in maniera diversa negli orbitali disponibili), ad ognuna delle quali corrisponde una particolare energia. La configurazione elettronica ad energia più bassa è detta *stato fondamentale,* e corrisponde al caso in cui gli elettroni sono collocati negli orbitali aventi energie più basse, compatibilmente con il Principio di Pauli (in questa descrizione sono trascurati gli effetti relativi allo spin, non essenziali per il livello di approssimazione adoperato in questo articolo). Lo stato fondamentale definisce tutte le proprietà chimico-fisiche del sistema a riposo, incluse quelle strutturali e la sua reattività chimica. Quanto detto sopra per gli atomi può essere esteso alle molecole, di qualsiasi dimensione esse siano (da molecole biatomiche omonucleari come l'idrogeno molecolare a molecole complesse come il Dna), con la notabile differenza che dovranno essere considerati orbitali molecolari invece di semplici orbitali atomici.

Gli stati elettronicamente eccitati

Come accennato in precedenza, il punto centrale legato alla comprensione dei fenomeni fotoindotti è il concetto di *stato elettronicamente eccitato,* da qui in avanti chiamato per brevità stato eccitato (sono in prima approssimazione trascurati gli stati vibrazionalmente o rotazionalmente eccitati) [3-6].

Avendo definito precedentemente lo stato fondamentale, risulta ovvio come uno stato eccitato corrisponda ad uno stato avente energia superiore a quello dello stato fondamentale. La differenza più chiara tra lo stato fondamentale e uno stato eccitato è collegata ad una diversa configurazione elettronica [7].

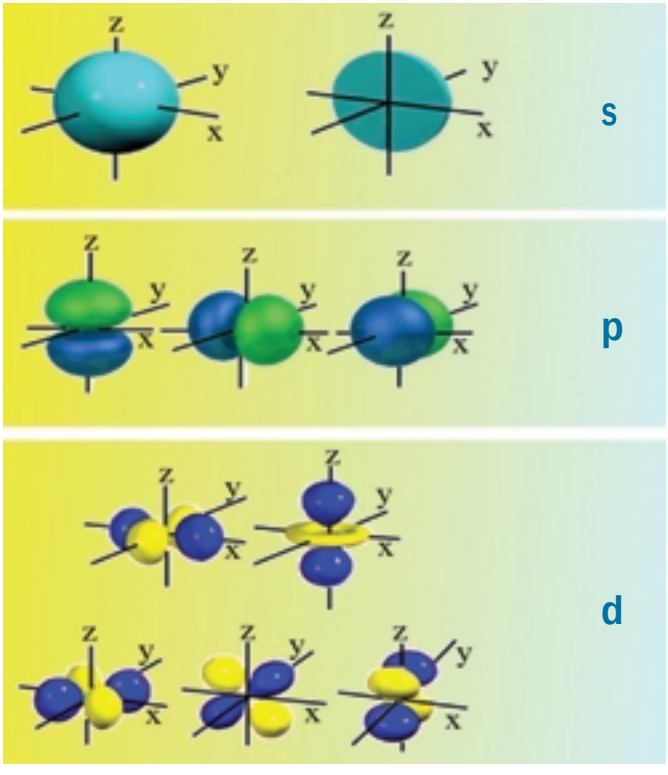


Figura 3 - Rappresentazione schematica di alcuni orbitali atomici

Le molecole possono portarsi ad uno stato eccitato se sottoposte ad adatta "perturbazione", in particolare se gli viene fornita energia E = hν, che esse siano in grado di assorbire. La maniera più naturale di fornire energia ad un sistema molecolare è sottoporlo ad una radiazione luminosa.
In tal caso, se l'energia della radiazione (o in altri termini, l'energia trasportata dai fotoni) è pari alla differenza energetica tra stato fondamentale e stato eccitato, l'energia luminosa può essere assorbita dalla specie molecolare (Figura 4), processo che porta alla preparazione dello stato eccitato corrispondente (schematicamente, l'energia della radiazione deve essere uguale alla differenza energetica tra l'orbitale di partenza e l'orbitale di arrivo della transizione elettronica corrispondente al passaggio tra stato fondamentale e stato eccitato). Poiché ad un singolo stato fondamentale corrispondono diverse configurazioni elettroniche eccitate, esiste un numero virtualmente infinito di stati eccitati. Gli spettri di assorbimento UV-visibile (che determinano i colori delle sostanze) sono infatti composti da numerose bande, ognuna collegata ad una specifica transizione elettronica, che porta alla formazione di stati eccitati differenti tra loro. Comunque, gli stati eccitati superiori si disattivano molto velocemente (in tempi inferiori a 1 ps), nella quasi totalità dei casi, agli stati eccitati ad energia più bassa con processi non radiativi, così che per la notazione *stato eccitato* si intende convenzionalmente lo stato eccitato ad energia più bassa di una specie molecolare, che è l'unico stato eccitato avente tempo di vita (vedi nel seguito) sufficientemente lungo per dare fenomeni di luminescenza o esibire reattività chimica (Regola di Kasha) [8]. Uno stato eccitato è caratterizzato da sue peculiari proprietà chimico-fisiche (angoli di legame, distanze di legame, potenziali redox ecc.), che possono anche essere molto diverse da quelle dello stato fondamentale della stessa specie molecolare. Inoltre, lo stato eccitato ha un surplus di energia rispetto allo stato fondamentale. Questo surplus di energia può essere adoperato per compiere funzioni, ovvero per particolari reazioni chimiche.
Di conseguenza, la reattività di una specie chimica nel suo stato eccitato può differire significativamente da quella del suo stato fondamentale. È a causa di ciò che la fotochimica è spesso presentata come una nuova dimensione della chimica. Comunque, lo stato eccitato decade velocemente al suo stato fondamentale (deve essere infatti considerato uno stato quasi-

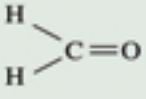
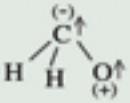
	stato fondamentale	stato eccitato
energia	0	+ 76 Kcal/mole
geometria	planare	piramidale
magnetismo	diamagnetica	paramagnetica
momento dipolare	2.3 D	1.3 D
r_{CO}	1.22 Å	1.31 Å
tempo di vita	∞	(<10^{-3} sec)
		

Figura 5 - Paragone tra alcune proprietà della formaldeide allo stato fondamentale e nel suo più basso stato eccitato

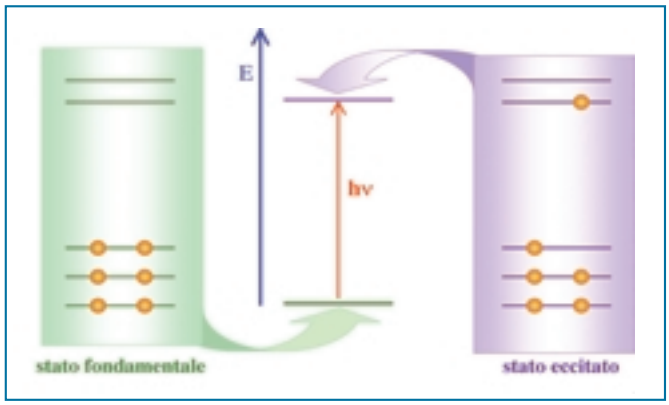


Figura 4 - Schematizzazione del processo di assorbimento della radiazione luminosa

stazionario) e di conseguenza le sue manifestazioni devono essere estremamente rapide. La Figura 5 mette in evidenza alcune delle differenze tra stato fondamentale ed eccitato in una molecola semplice, quale la formaldeide.

Fato degli stati eccitati

I possibili processi di diseccitazione di uno stato eccitato A* sono mostrati in Figura 6 [3-6]. Possiamo distinguere due processi che conducono alla formazione dello stato fondamentale A della specie di partenza, un processo che porta alla formazione di una nuova specie attraverso un processo unimolecolare, e processi che prevedono l'interazione con altre specie (processi bimolecolari). I processi che portano direttamente alla riformazione di A sono processi più prettamente fotofisici, in quanto non prevedono trasformazioni chimiche. In tali processi il surplus di energia immagazzinato nella specie A* può essere dissipato o per via non radiativa (per esempio come calore disperso nel solvente) o per via radiativa. In questo ultimo caso si ha il fenomeno della *luminescenza*. Nel processo che porta alla nuova specie chimica B e nei processi bimolecolari l'energia in surplus è adoperata (in parte o totalmente) come driving force per compiere specifici processi. Ognuno dei processi di disattivazione sopra elencati è caratterizzato da una propria costante di velocità: k_{nr} e k_r per i processi di diseccitazione che portano alla specie iniziale attraverso meccanismi nonradiativi e radiativi, rispettivamente; k_p per il processo fotochimico unimolecolare; k_q per i processi bimolecolari, le cui velocità dipendono anche dalla concentrazione della specie Q.
Per quanto riguarda i processi di luminescenza, possiamo distinguerli in due tipi: *fluorescenza* e *fosforescenza*. Al di là di considerazioni meccanicistiche [10], la differenza rilevante da un punto di vista sperimentale è che la k_r per i processi di fluorescenza è generalmente compresa tra 10^{12} e 10^7 s^{-1}, mentre la k_r dei processi di fosforescenza è generalmente compresa tra 10^6 e 1 s^{-1}; in altre parole i processi di fosforescenza sono molto più lenti dei processi di fluorescenza (e quindi la fosforescenza ha un tempo di vita più lungo della fluorescenza). Gli spettri di luminescenza sono caratteristici di ogni specie molecolare il cui stato eccitato (o i cui stati eccitati) siano capaci di disattivarsi significativamente per via radiativa. Esempi classici di processi fotochimici unimolecolari, che portano alla trasformazione di una specie A in un'altra B, sono le fotoisomerizzazioni cis-trans di alcheni ed E-Z di sostanze azotate come gli stilbeni [4]. Per i processi di disattivazione che coinvolgono altre specie (detti

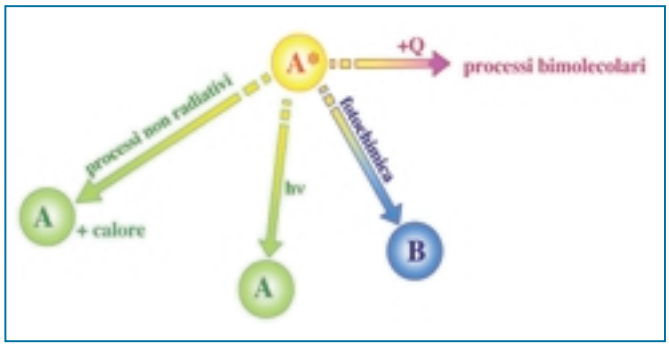


*Figura 6 - Processi di disattivazione principali di uno stato eccitato *A*

$A^* + Q \rightarrow A^+ + Q^-$ $A^* + Q \rightarrow A^- + Q^+$	Trasferimento di elettroni
$A^* + Q \rightarrow A + Q^*$	Trasferimento di energia

Figura 7 - Processi di spegnimento fondamentali di uno stato eccitato

processi di *spegnimento*), è utile ricordare che i più importanti sono processi di trasferimento energetico ed elettronico (vedi Figura 7; a questo proposito per semplicità non sono considerati processi che portano alla formazione di specie dette eccimeri ed ecciplessi [3-6]). A questo punto è utile evidenziare che le proprietà che una specie manifesta nel suo stato eccitato dipendono dalla *competizione* tra le velocità dei singoli processi di disattivazione: i fattori che governano le velocità di tali processi dipendono dalla natura degli stati eccitati, riconducibile alla natura della specie molecolare in esame. A diverse specie molecolari corrisponderanno pertanto diverse proprietà dello stato eccitato: alcune manifesteranno capacità di emettere la radiazione assorbita (luminescenza), altre potranno reagire con adatti substrati, altre ancora saranno adatte a subire determinate trasformazioni chimiche. Infine, in alcuni casi, più di una di queste capacità saranno presenti allo stesso tempo e potranno essere massimizzate da diverse condizioni sperimentali. Grandezze rilevanti per la caratterizzazione di uno stato eccitato, oltre a quelle contenute nel suo spettro di luminescenza, sono il tempo di vita, τ, ovvero l'inverso della somma delle costanti cinetiche di tutti i processi che contribuiscono a disattivare lo stato eccitato, e le rese quantiche di processo, Φ (nel caso della luminescenza, la resa quantica di emissione è il rapporto tra la costante di disattivazione corrispondente al processo di emissione radiativa e la somma delle costanti cinetiche di tutti i processi che contribuiscono a disattivare lo stato eccitato; in altre parole, Φ è data dal rapporto tra fotoni emessi e fotoni assorbiti [11]).

Una considerazione fondamentale per capire appieno l'importanza e la potenzialità della fotochimica moderna è che la conoscenza dei fattori che determinano le velocità dei vari processi di disattivazione, quindi le proprietà degli stati eccitati, ha ormai raggiunto una maturità tale che il chimico moderno ha la possibilità di *progettare* specie molecolari capaci di esibire proprietà degli stati eccitati determinate. Questo ultimo punto sarà meglio messo in evidenza negli altri articoli contenuti in questo fascicolo. Infine, è utile chiarire che uno stato eccitato manifesta le sue proprietà indipendentemente dalla maniera con cui è stato prodotto. Sebbene l'eccitazione luminosa sia il metodo più semplice per preparare uno stato eccitato, non è l'unico. In particolare, alcune reazioni chimiche possono portare a prodotti in cui una delle specie formatasi si trova al suo stato eccitato: se tale stato tende a disattivarsi per via radiativa, avremo il fenomeno detto della *chemiluminescenza*, con i casi particolari della *bioluminescenza*, se il sistema considerato è un sistema biologico, ed *elettroluminescenza*, se le specie che innescano la reazione sono state prodotte per via elettrochimica [12]. La chemiluminescenza può essere considerata un esempio di conversione di energia chimica in energia luminosa. Applicazioni del fenomeno della chemiluminescenza sono discussi in dettaglio in alcuni degli articoli che fanno parte di questo fascicolo.

Bibliografia e note

[1] a) D. Park, Natura e significato della luce, MacGraw-Hill Libri Italia, 1998; b) R. Descartes, Il Mondo. Trattato della Luce. L'Uomo, 1633.
[2] P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, New York, 2nd Edition, 1983.
[3] P. Suppan, Chemistry and Light, Royal Society of Chemistry, London, 1994.
[4] M. Klessinger, J. Michl, Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, VCH, New York, 1995.
[5] N.J. Tutto, Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978.
[6] V. Balzani, V. Carassiti, Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press, London, 1970.
[7] Possono esistere stati eccitati intraconfigurazionali [6], ovvero aventi identica configurazione elettronica dello stato fondamentale, e per i quali sono fattori legati allo spin che portano all'esistenza di stati a diversa energia: comunque, per gli scopi limitati di questo articolo, e per facilitare la comprensione dei concetti base ai lettori non chimici, questi stati non sono qui presi in esame.
[8] La Regola di Kasha indica che *tutti gli stati eccitati superiori si disattivano per via non radiativa agli stati eccitati a più bassa energia della propria molteplicità di spin*. Nel testo, la notazione relativa alla molteplicità di spin è trascurata per semplicità. La Regola di Kasha, inizialmente elaborata sperimentalmente, trova la sua interpretazione nell'*energy gap law* [9], a sua volta basata sulla dipendenza dei fattori di Franck-Condon per i processi non radiativi tra stati quantici dalla differenza di energia tra i livelli elettronici interessati alla transizione, come espressa alla regola d'oro di Fermi [2].
[9] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.,* 1967, **46,** 440.
[10] È detta fluorescenza la disattivazione radiativa tra stati aventi la stessa molteplicità di spin, mentre il termine fosforescenza designa lo stesso tipo di transizione, ma tra stati aventi differenti molteplicità di spin. Le diverse velocità dei processi, menzionati nel testo, hanno la loro giustificazione nel fatto che il processo di fluorescenza è spin-permesso e che quello di fosforescenza è spin-proibito.
[11] Per semplicità, si considera unitaria l'efficienza di popolazione η dello stato eccitato sotto esame, a partire dalla stato direttamente popolato per eccitazione.
[12] Nella quasi totalità dei casi, le reazioni chimiche che portano alla formazione di stati eccitati sono processi di trasferimento elettronico che cadono nella cosiddetta regione inversa di Marcus [13, 14]. Questa condizione rallenta la reazione che conduce alla formazione dei prodotti direttamente nel loro stato fondamentale e aumenta la resa della formazione dei prodotti nello stato eccitato.
[13] Electron Transfer in Chemistry, V. Balzani (Ed.), VCH-Wiley, Volumi 1-5, Weinheim, 2001.
[14] R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta,* 1985, **811,** 265.