

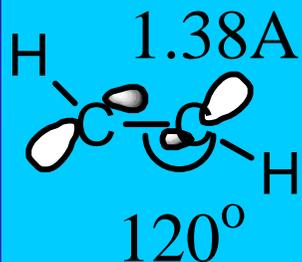
# Properties of Excited State

홍익대학교

신동명

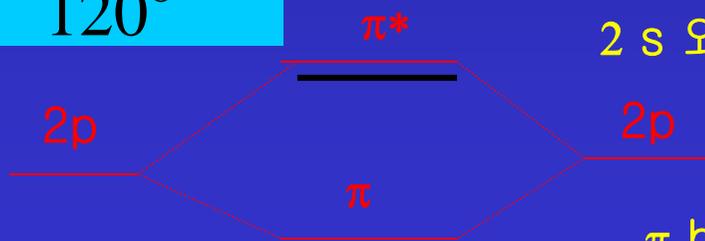
## Excited State Properties: Geometry of Excited Molecules

- Time resolved spectrum
- High resolution absorption spectrum (vibrational, rotation, resonance raman) obtained with laser flash photolysis.
- Acetylene



210~250nm ( $f \sim 10^{-4}$ )

- »  $\pi \rightarrow \pi^*$
- » ground state geometry : linear
- » excited state geometry : transoid planar trigonal
- » => geometry가 너무 달라 overlap이 잘 일어나지 않아  $\epsilon$ 가 작다.

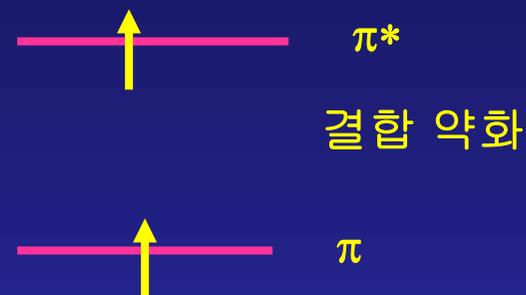
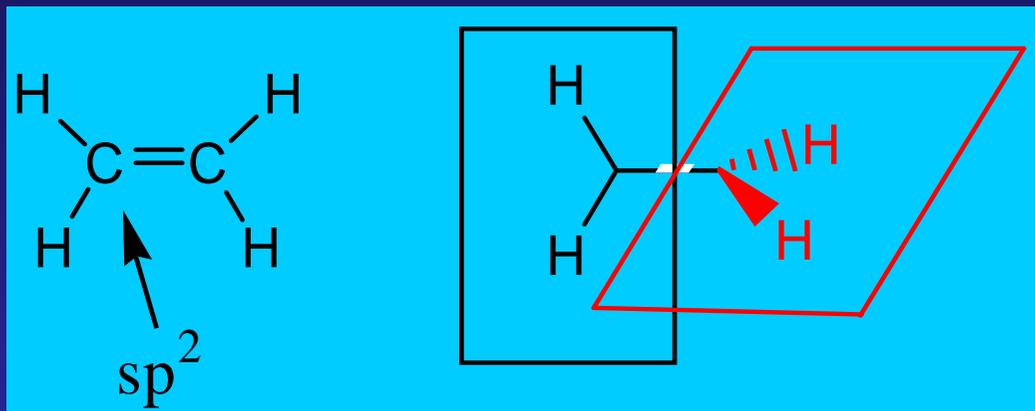


2 s 와 interaction 하면서 더 destabilize된다.

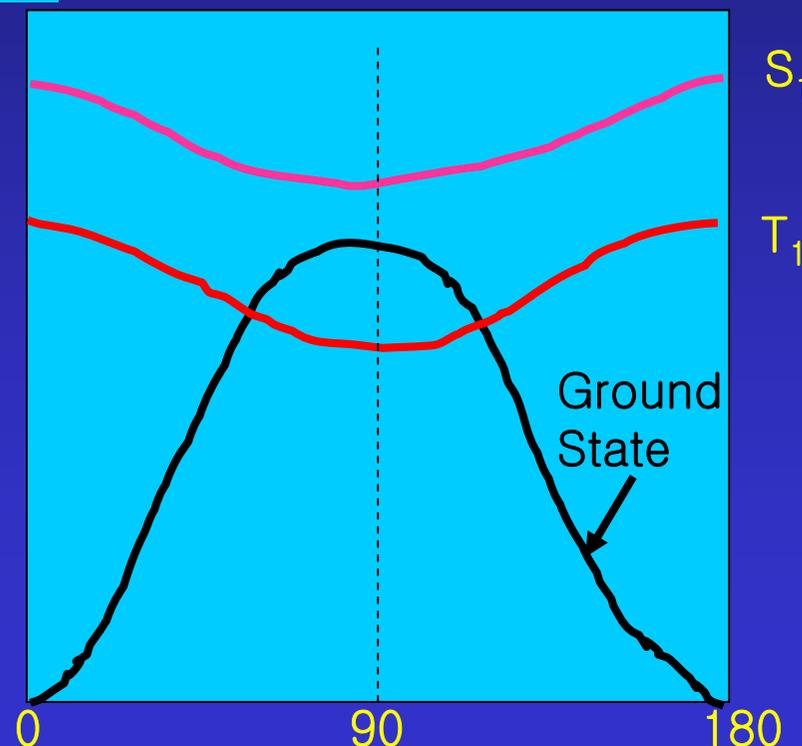
$\pi$  bonding에 남아있는 전자가 s 와 overlap 되면서  $sp^2$  geometry를 갖게 되었다.

## Excited State Properties: Geometry of Excited Molecules

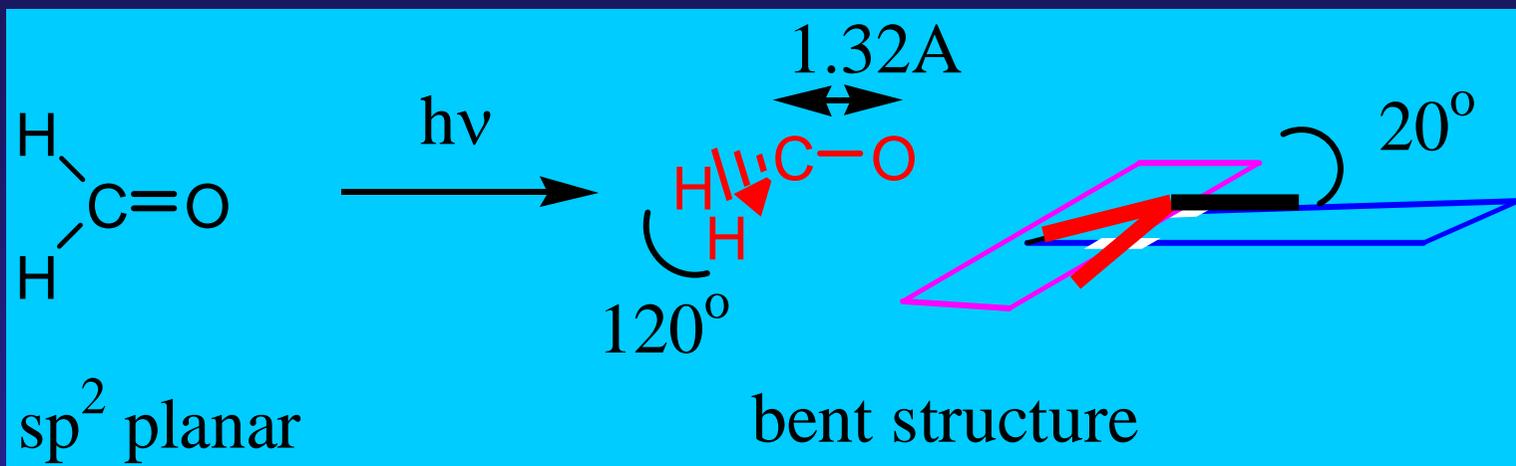
- Ground state (평면구조)  $\rightarrow$  excited state (twisted)



- Excited state에서는 90도가 더 안정
- $\pi^*$ 로 transition됨으로 인하여 double bond보다 쉽게 회전.
- 두개 서로 다른 orbital의 반발력으로 90도가 안정



## Excited State Properties: Geometry of Excited Molecules



- Ground state (평면구조)  $\rightarrow$  excited state (bent)
- $(n,\pi^*)$ 와  $(\pi,\pi^*)$  에서 C-O 결합 길이를 비교하자.
- C-O  $(n,\pi^*) < \text{C-O } (\pi,\pi^*)$

이유는  $(n,\pi^*)$ 에서는  $\pi$  전자가 남아있는 상태에서  $\pi^*$ 에 전자가 들어와 결합 길이가 짧다.  $(\pi,\pi^*)$  는  $\pi$ 전자 자체가 이동하여 2중 결합이 완전 파괴.

### □ $\pi$ 와 $\pi^*$ 의 전자 밀도 변화

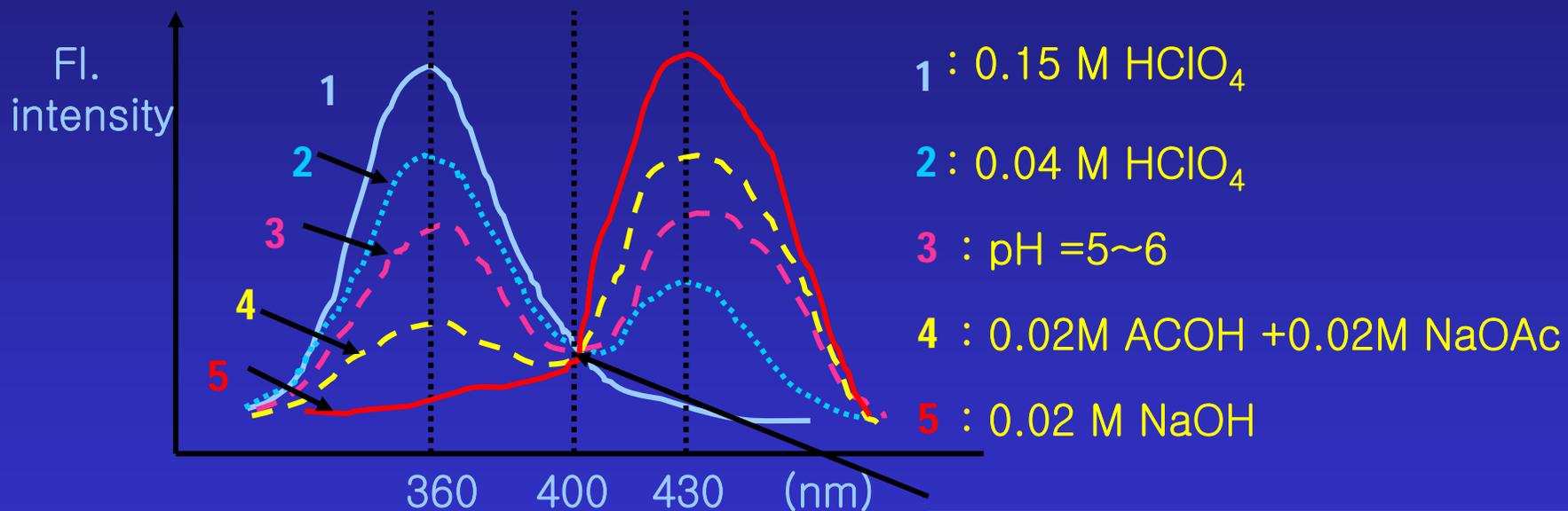
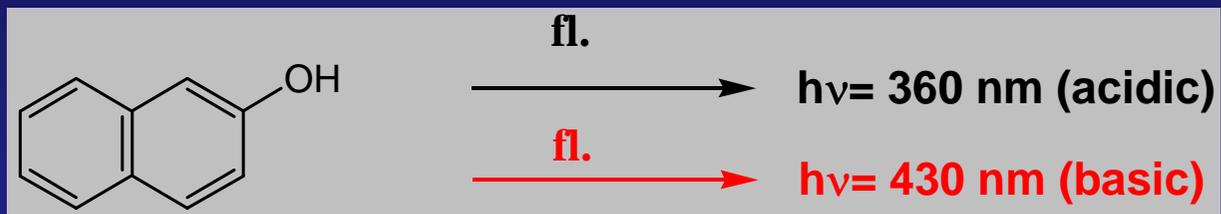


### □ $n$ 와 $\pi^*$ 의 전자 밀도 변화

- 비공유 전자쌍이 탄소쪽으로 이동하여 탄소의 전자 밀도 증가
- 탄소의 p-orbital이 1개 더 증가한 것과 유사
- 따라서: pseudo  $sp^3$  structure 를 갖는다. (tetrahedral structure)
- 평면 구조가 깨진다.

# Excited State Properties: Acid – Base Properties

- Acid – Base Properties – naphthol

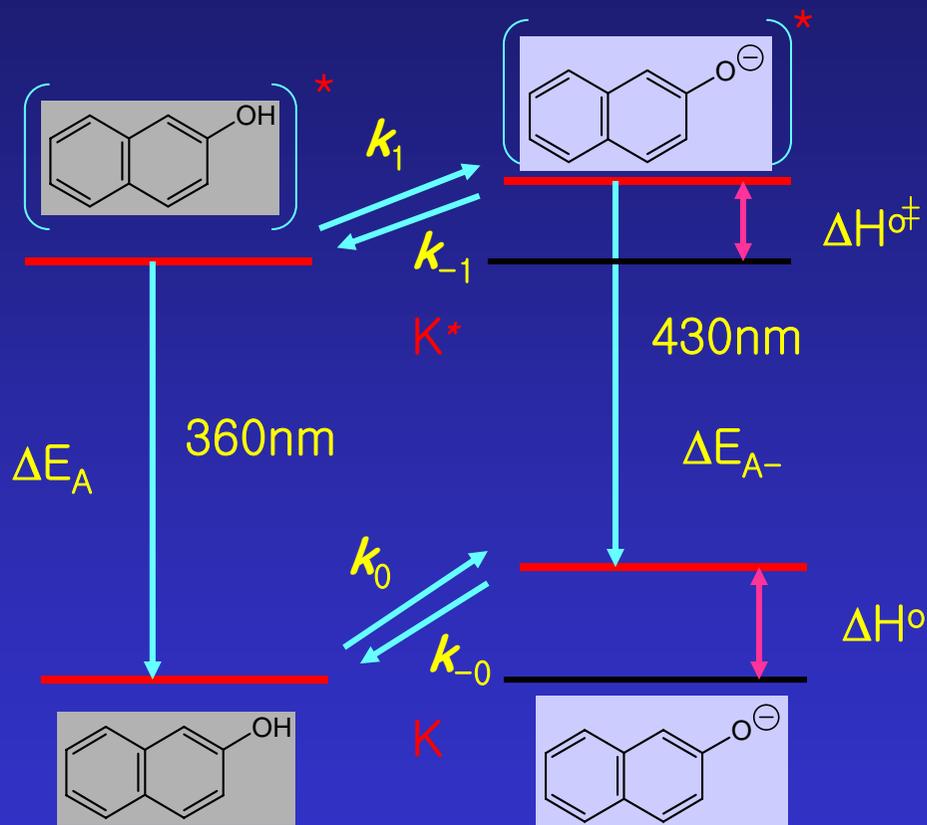
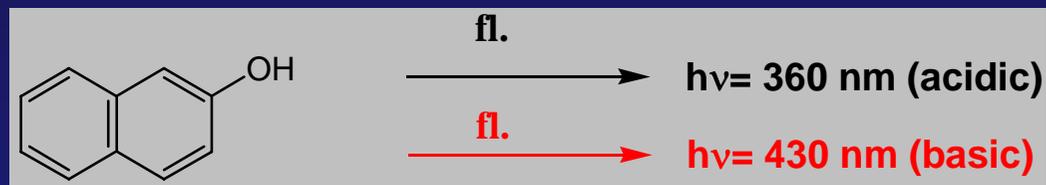


문: 2, 3, 4 번의 흡수 spectra가 1번과 같은 이유는 ?

Isosbestic point : 용액 중에 단지 2개의 물질만 존재한다

# Excited State Properties: Acid – Base Properties

- Acid – Base Properties



Ground state와 excited State의 equilibrium 상수가 다르기 때문에

Excited state에서는 염기를 조금만 가해도 anion으로 존재하고,

Ground state에서는 OH Group이 그대로 존재.

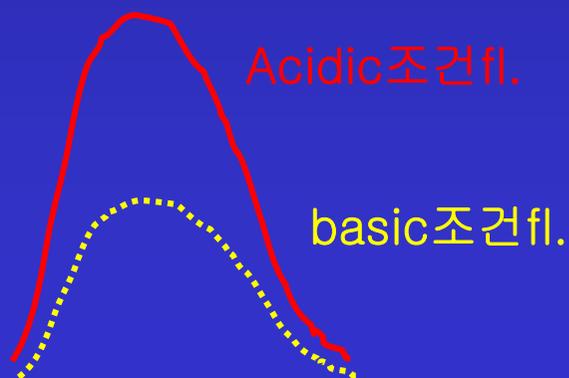
## Excited State Properties: Acid – Base Properties

- Acid – Base Properties
- $\Delta E_{HA} - \Delta E_{A^-} = \Delta H^\circ - \Delta H^{\circ*}$
- $= \Delta G^\circ - \Delta G^{\circ*} = 2.86 \times 10^{-3} \Delta \nu_F \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
- (assumption: dissociation entropie of ground and excited are the same)

$$\ln \frac{K^\ddagger}{K} = \frac{\Delta E_{HA} - \Delta E_{A^-}}{RT}$$

$$\Delta pKa = pKa^* - pKa = \frac{\Delta E_{HA} - \Delta E_{A^-}}{2.303RT} = \frac{0.625}{T} \Delta \nu_F$$

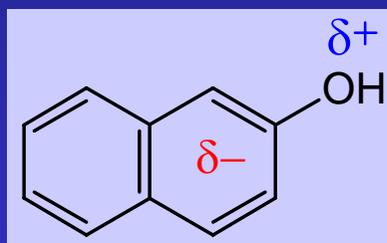
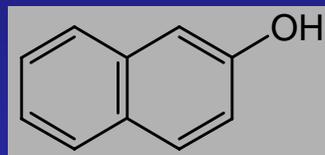
$\Delta \nu_F$  : Ground와 Excited E. 차이로부터 pKa를 구함



Fluorescence intensity가 반으로 줄었을 때  
 $pH = pKa$

- Singlet과 triplet 상태의 pKa 비교 – 2-naphthol

pKa ( $S_0$ )	pKa ( $S_1$ )	pKa ( $T_1$ )
9.5	2.5~3.4	7.7~8.1



빛을 받으면 oxygen의 전자가 aromatic ring으로 이동

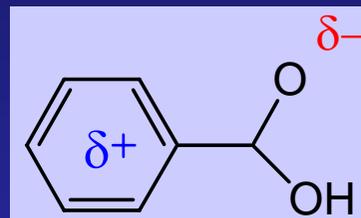
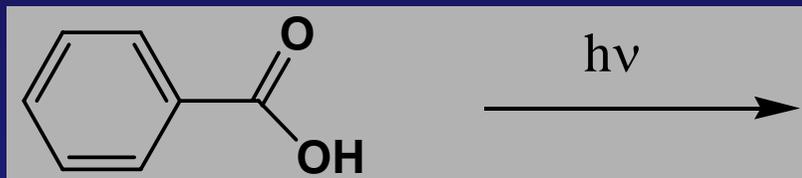
H<sup>+</sup>를 잃기가 쉬워져 acidity가 증가한다.

$T_1$ 의 경우:

diradical character (두개의 spin이 correlated되어서 같은 space에 있을 수 없다.) 때문에 전자의 이동이 충분하지 않아서 산소에 전자가 남아있게 된다. 따라서  $S_0$  와 유사한 acidity를 보임.

## Excited State Properties: Acid – Base Properties

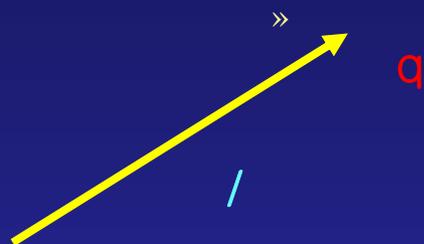
- $pK_a^*$  of benzoic acid



따라서:

Ground State  $pK_a$  값이 더 작다. 더 acidic.

- Dipole moments  $\mu = q \times l$



$\mu^*$  빛에 의한 변화

응용 1) 액정과 전기장

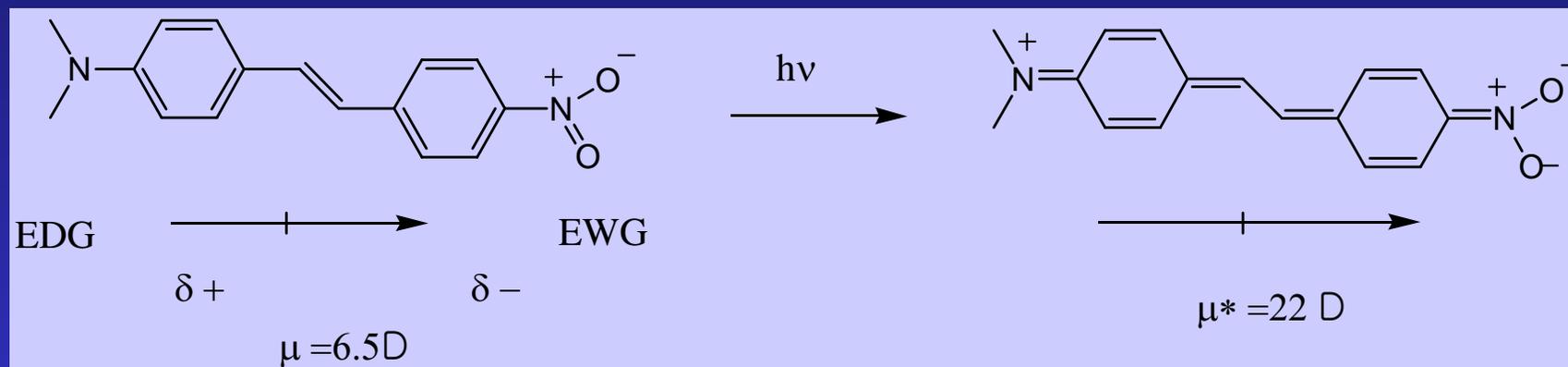
응용 2) solvent effects on excited

states

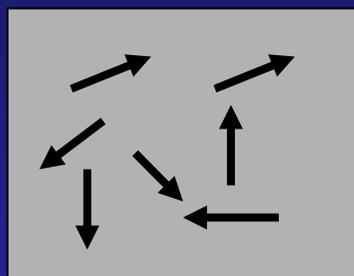
- **Stark Effects**
- Liquid sample에서 강한 electric field를 걸어주면 분자의 line spectrum이 shift 하게 된다.

## Excited State Properties: Dipole Moments

- 광에 의하여 EDG 에서 EWG로 전자 transition이 이루어 진다.  
Transition dipole moment와 분자 자체의 dipole moment 가 일치.

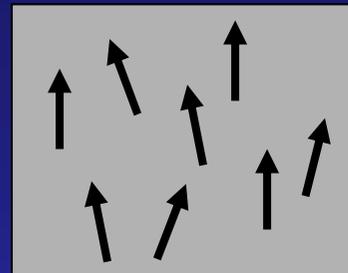


- 용액에 highly dipolar molecules을 넣고 E field 가한다.



Random orientation

E field  
→



대부분 한쪽 방향으로 align  
Polarized flu. Spectra 얻는다.

$$P_e' - P_i = \frac{1}{10} \left( \frac{\mu_1^*}{kT} \right)^2 F_e$$

$P_e'$  : Flu. polarization w/ E field

$P_i$  : Flu. polarization w/o E field

$F_e$  : E field strength.

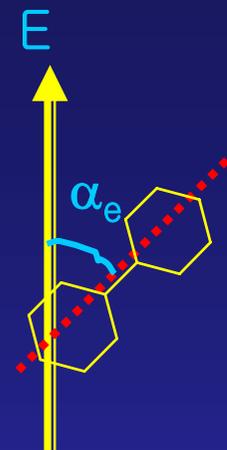
# Excited State Properties: Dipole Moments – polarization

- 전기장 하에서의 에너지 변화

$$E_1^* \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \Delta E_1^* = -\mu_1^* F_e \cos \alpha_e$$

$$E_0 \quad \text{---} \quad \Delta E \quad \text{---} \quad \Delta E_0 = -\mu_0 F_e \cos \alpha_e$$

Random orientation      W/ E field



- 여기 상태의 쌍극자 모멘트가 크면

$$|\Delta E_0| < |\Delta E_1^*|$$

$$\Delta E = E_1^* - E_0 - (\mu_1^* - \mu_0) F_e \cos \alpha_e$$

- $\alpha_e$  를 정확히 알 수 없기 때문에

$$p_e = \frac{I_V - I_H}{I_V + I_H} = \frac{1}{20} (3 \cos^2 \theta - 1) (\mu_1^* / kT)^2 F_e^2$$

$p_e$  : polarization 정도

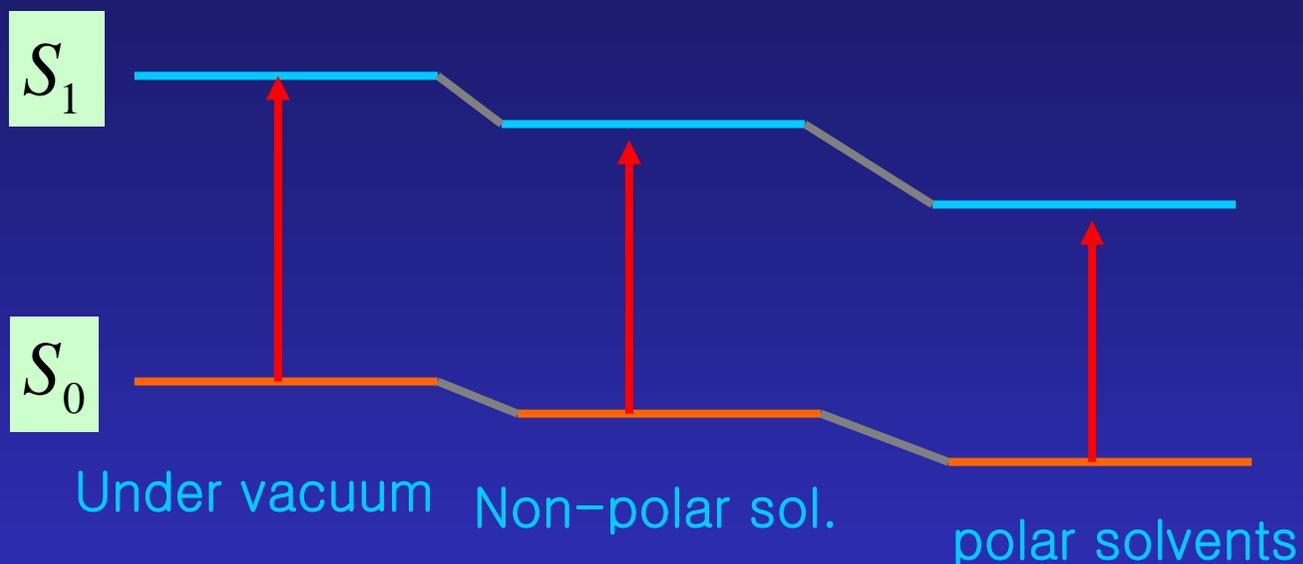
$\theta$  : angle b/w  $\mu_1^*$  and  $M_{S_1 \rightarrow S_0}$  (transition mtm)

$$\text{if) } \theta = 0, p_e = \frac{1}{10} (\mu_1^* / kT)^2 F_e^2$$

$p_e$ 와  $F_e$ 값으로부터  $\mu_1^*$ 를 알 수 있다.

- $\theta = 0$ 인 경우는 transition moment 와 dipole mtm이 일치하는 경우.

- 여기 상태의 dipole이 더 큰 경우:



- Solvent shift ( $\bar{\nu}$ ) = [dispersive interactions] + [static dipole interactions]
- Dispersive interaction은 dynamic 하고 reaction field 에 depend.

$$\bar{\nu} = [\text{dispersive interaction}] + [\text{solute dipole} - \text{induced solvent dipole}] \\ + [\mu^* - \text{solvent dipole}] \\ + [\text{solvent dipole} - \text{induced solute dipole}] \\ + [\text{H-bonding} : \text{CT interaction} ; \text{etc}]$$

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{\max}^A - \bar{\nu}_{\max}^F = \frac{2}{hc} \left\{ \frac{(\mu_1^* - \mu_0)^2}{a^3} \right\} \left( \frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right)$$

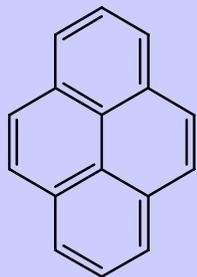
a: Onsager cavity radius (분자를 둘러 싸고 있는 cavity: +, - charges increase the size of cavity.)

D : static dielectric constant

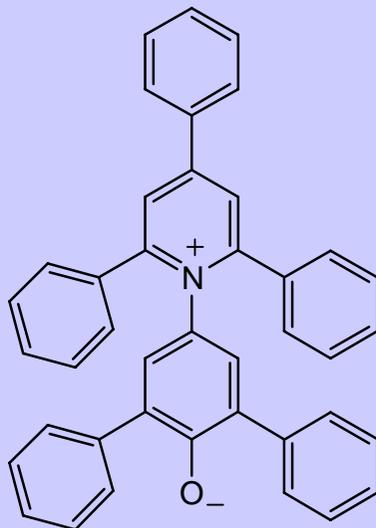
n : refractive index  $n^2$  : optical dielectric constant

H-bonding, CT 등이 커지면 위식의 의미가 없어진다.

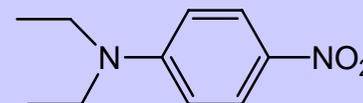
- Solvent polarity scale



Pyrene  
(Py Scale)



Betain  
( $E_T$  scale)



dialkylamino-nitrobenzene  
( $\pi^*$  Scale)

- Pyrene : H-bonding 없다
- Betain : 분자내 +, - charge 때문에 H-bonding 너무 강하다.
- Aminonitrobenzene: 모두 고려할 수 있다.

## Excited State Properties: Excited dipole moment

- Tips for Excited State Dipole Moment
- $\mu_0 < \mu^* (^3\pi, \pi^*) < \mu^* (^1\pi, \pi^*)$
- $\mu_0 > \mu^* (^1n, \pi^*) \sim \mu^* (^3n, \pi^*)$
- Solvent sensitivity가  $\mu^* (^1\pi, \pi^*)$  의 경우가 가장 큰 것은 아니다. 어떤 경우에는 triplet이 큰 경우도 있다. 이유는?

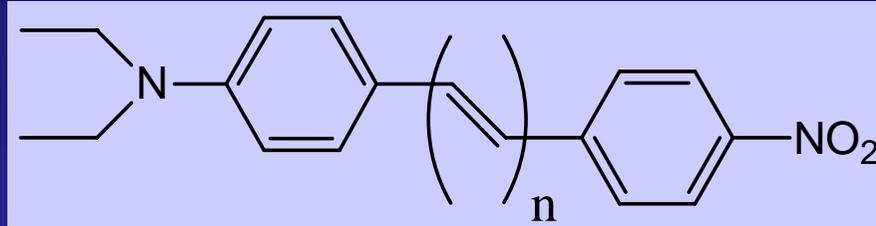
Triplet lifetime이 길다. Solvent 의 영향을 많이 받을 수 있다.

Excited state의 dipole moment 만 갖고는 solvent polarity effect를 알 수 없다. 즉 static한 effect 만 아니고, dynamic effect도 고려해야 한다.

Solvent reorganization은 약 100 psec에 일어난다.

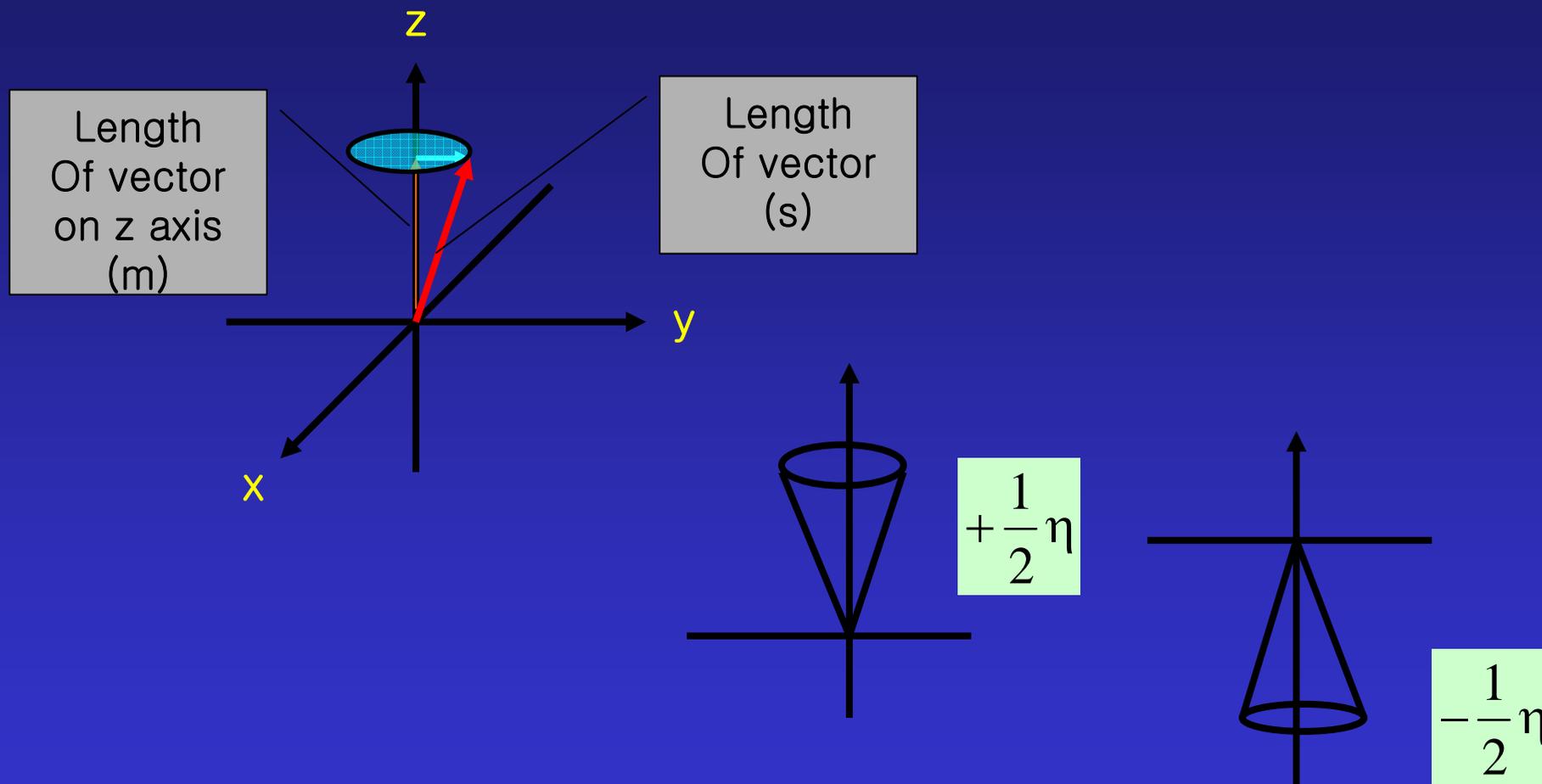
그러나 lifetime이 길면 영향력이 더 커질 수 있다.

- Conjugation length and Excited State Dipole Moment

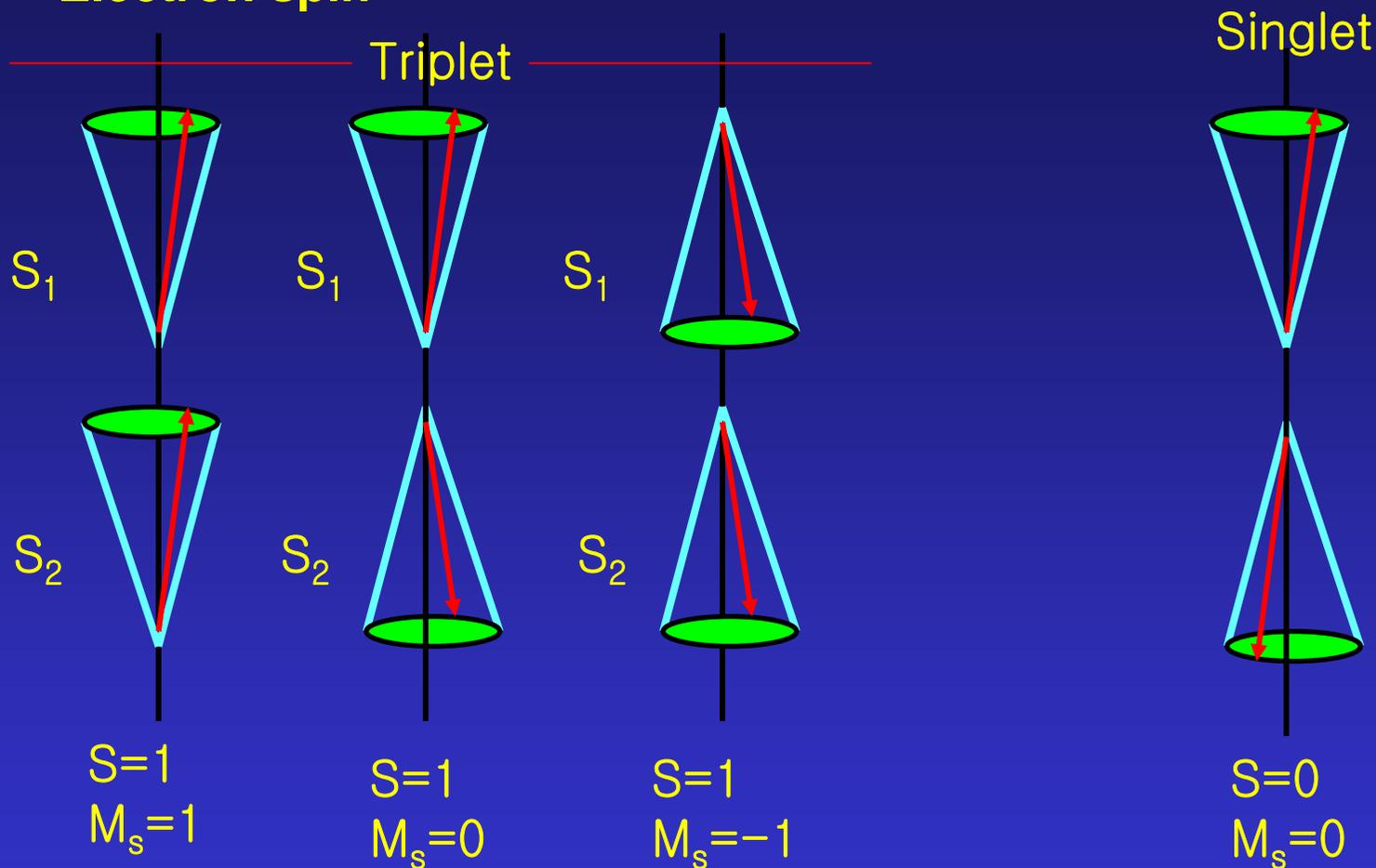


- $n \uparrow \Rightarrow \mu^* \uparrow$  예상 하였으나,
- 여기상태 dipole mom의 값의 변화가 거의 없다. 이유는?
- $\mu = q \times l$  에서  $l$ 은 커지나, 전하가 분산되면서  $q$ 가 작아져  $\mu$  값의 변화가 거의 없다.

- Electron spin**



• **Electron spin**



$$\langle S_1 | S_2 \rangle = \alpha\alpha$$

$$\langle S_1 | S_2 \rangle = \alpha\beta$$

$$\langle S_1 | S_2 \rangle = \beta\beta$$

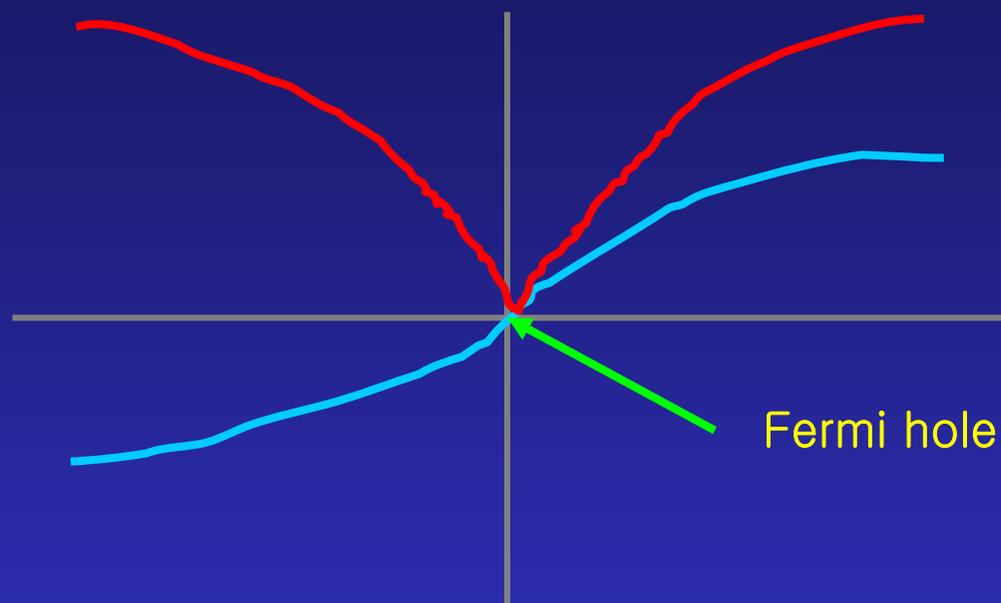
$$\langle S_1 | S_2 \rangle = -\alpha\beta$$

Cannot be in the same space : Paramagnetic

In the same space :  
Diamagnetic

## Photochemical Technique: Triplet

- 같은 공간에 있을 수 없는 것을 함수로 보면



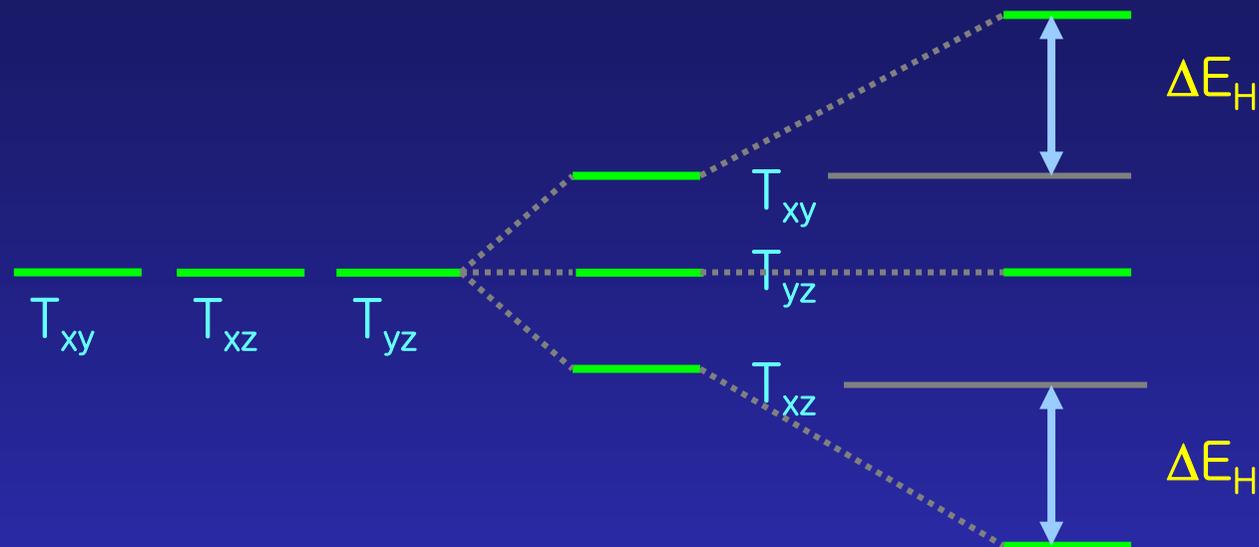
$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(r_1)\psi'(r_2) - \psi(r_2)\psi'(r_1)]$$

$$r_1 = r_2 \quad \psi_A = 0 \quad \text{따라서} \quad \psi_A^2 = 0$$

anti-symmetric 함수로  
원점에서 확률이 0 이다.

## Photochemical Technique: Triplet

- 자기장의 영향



- Isotropic dipolar spin magnetic interaction      anisotropic dipolar spin magnetic interaction      External magnetic Field H

- Isotropic에서는 세 개의 T가 모두 같은 에너지 상태에 있다.
- Magnetic field 크기에 따라서  $\Delta E_H$ 의 크기가 달라진다.
- ESR 로 triplet을 detect 할 수 있고 이에 관계된 실험 가능.

- **Triplet E < Singlet E** ?????

$E(S_0) = 0$  : by definition

$$E_S = E_m + E_n + \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle$$

$$= E_m + E_n + J_{mn} + K_{mn}$$

$$J_{mn} = \left\langle \varphi_m(1)\varphi_m(1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_n(2)\varphi_n(2) \right\rangle \quad \text{: Coulombic integral}$$

$$K_{mn} = \left\langle \varphi_m(1)\varphi_n(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_m(2)\varphi_n(1) \right\rangle \quad \text{: Exchange integral}$$

$$E_T = E_m + E_n + J_{mn} - K_{mn}$$

$$\therefore E_S - E_T = 2K_{mn} > 0$$

$$\therefore E_S > E_T$$

Singlet에서는  $K_{mn}$ 이 크다.

- **Singlet과 triplet의 에너지 차이**
- **(n,π\*)의 경우  $2K_{mn} \sim 10$  kcal/mole**
- **(π,π\*)의 경우  $2K_{mn} \sim 30$  kcal/mole**
- **$K_{mn}$ 은 전자교환에 의한 에너지 증가이다. (n,π\*)의 경우는 공간적인 요인에 의하여 전자교환에 의한 값이 작게 된다.**