

**Laboration MS4:**  
Elektronisk Spektroskopi: Absorption och Fluorescens

# 1 Introduktion

Absorption och emission av synligt ljus är två fenomen som är av stor betydelse, både inom forskningen och i det verkliga livet. Absorption av ljus är viktig i t ex fotosyntes, i våra ögon, i solceller m m. Emission har stor betydelse i t ex lasrar, i ljusemitterande dioder eller hos fluorescerande färgämnen. Det finns en del tillämpningar i vardagen också, t ex optiska vitgörare i tvättmedel och papper. Dessa fluorescerar blått när de utsätts för ultraviolett ljus. Detta gör att vit tvätt eller papper ser vita ut fast de i själva verket är lite gulaktiga. Utöver dessa tillämpningar används absorptions- och emissionspektroskopi även för att studera olika elektronnivåer i molekyler.

## 2 Excitation av molekyler genom ljusabsorption

En molekyl i dess grundtillstånd är en ansamling av tunga och positivt laddade atomkärnor, anordnade med en viss geometri, som hålls ihop av elektroner i olika orbitaler kring dessa atomkärnor. Grundtillståndet av en molekyl är specifikt eftersom kärnorna och elektronerna spontant antar denna geometri om man kastar dem huller om buller i en liten låda. Geometrin och orbitalerna är naturligtvis givna av kvantmekaniska regler. Kärnorna och elektronerna tillsammans hålls ihop av attraktiva krafter (Coulomb-krafter) och hela systemet befinner sig i ett tillstånd av *minimal energi*. För en tvåatomig molekyl kan sambandet mellan avstånd mellan atomerna och energi av systemet beskrivas med en graf som visas i fig. 1. Den tjockare linjen visar energin som funktion av kärnavståndet,  $R$ .  $R_0$  är jämviktsavståndet och vid låg temperatur (där de flesta molekylerna finns på den lägsta vibrationsnivån) är  $R_0$  det mest sannolika avståndet i sannolikhetsfunktionen för atomavståndet  $R$ . Hur exakt potentialkurvan ser ut beror på den elektroniska strukturen i det elektroniska grundtillståndet.

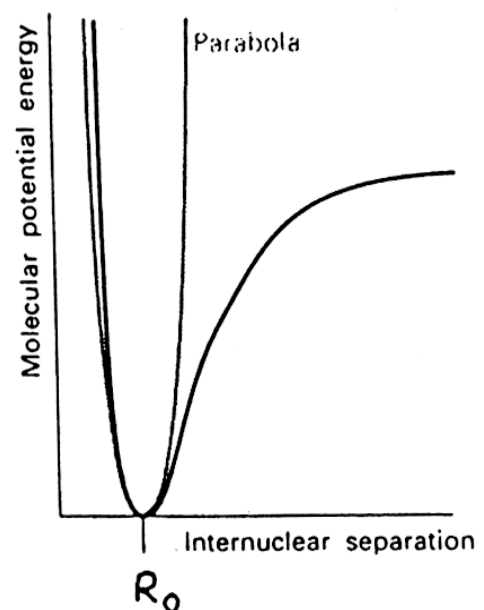


Fig. 1: Potentialenergikurvan av en tvåatomig molekyl.

Grundtillståndet hos en molekyl karaktäriseras också av hur elektronspinnen är fördelade i orbitalerna. Ett elektronspinn är egenskapen av en elektron, att uppvisa magnetiskt beteende under vissa omständigheter, t ex i ett magnetiskt fält. Spinnen representeras ofta av små pilar som kan peka antingen uppåt eller nedåt. I ett externt magnetiskt fält har de två tillstånden (”uppåt” eller ”nedåt”) olika energier; ändrar man riktningen på fältet 180 grader, så byter de två energierna plats. Att ändra en elektrons spinn i ett magnetfält innebär även det en energiändring.

Molekylorbitaler rymmer maximalt två elektroner, som dessutom måste ha olika spinn (parade elektroner). Ett tillstånd där alla elektroner är parade kallas för ett singlett-tillstånd och representeras med symbolen S. I ett singlettillstånd ändras inte energin om man ändrar riktningen av ett externt magnetfält: Det finns bara ett kvanttillstånd. Grundtillståndet av de flesta molekylerna är ett singlett-tillstånd, och symboliseras  $S_0$ .

Vid den här punkten av diskussionen introducerar vi ljus i vårt tänkta system. Ljus kan beskrivas som transversal elektromagnetisk våg. Detta betyder att styrkan av det elektromagnetiska fältet varierar i tid och rum, när ljus finns närvarande. Vi vet även att ljus kan beskrivas som små paket av energi, s k *fotoner*. Ljusets påverkan är ganska enkel: det fluktuerande elektriska fältet skakar elektronerna (och inte de tunga kärnorna!), vilket kan leda dem till att inta en annan orbital. I foton-språket skulle man säga att de tar upp energin från energipaketet vilket tvingar dem att lämna grundtillståndet och att förflytta sig till ett exciterat tillstånd. På grund av symmetrireglerna i kvantmekaniken får elektronernas spinn inte ändras under excitationprocessen. Även det exciterade tillståndet är alltså ett singlett-tillstånd.

Kvantmekaniken lär oss att molekyler har diskreta energinivåer, grundtillstånd och exciterade tillstånd, och ljus absorberas enbart om dess frekvens matchar energiskillnaden mellan två nivåer:  $h\nu = \Delta E$ , där  $h=6,626 \cdot 10^{-34}$  Js (Plancks konstant),  $\nu$  ljusets frekvens i Hz och  $\Delta E$  energiskillnaden mellan de två nivåerna i J. Exciterade tillstånd kan vara bindande (attraktiva) eller dissociativa (repulsiva). Potentialkurvan för bindande exciterade tillstånd ser ut som den i fig. 1 fast vid högre energi. Dess minimum ligger dessutom vanligen vid större avstånd mellan kärnorna (och – i molekyler med fler än tre atomer – vid andra bindningsvinklar). De olika processer som har med bindande exciterade elektrontillstånd att göra undersöks i ett forskningsområde som kallas *fotofysik*. En molekyl kan ha flera exciterade tillstånd med ökande energi, kallade  $S_1$ ,  $S_2$  osv.

Potentialkurvan för ett dissociativt tillstånd har inget minimum (det har den, men det ligger vid ett oändligt stort avstånd ...) vilket innebär att atomerna (eller delarna av molekylerna) spontant flyger iväg. Denna process ligger till grund för alla kemiska reaktioner som orsakas av ljus, och forskningsgrenen som behandlar sådana reaktioner heter *fotokemi*.

### 3 Franck-Condon-principen

Tiden det tar att absorbera en foton är ungefär lika lång som en period av ljusvågen, ungefär  $10^{-15}$  sekunder. Det är en mycket kort tid och de tunga kärnorna hinner inte förflytta sig alltför mycket trots att elektronerna hinner byta plats till orbitaler som tillhör det exciterade tillståndet och som således har en annan potentialkurva. Eftersom jämviktsavståndet av denna kurva finns vid  $R_1 > R_0$ , så ligger kärnorna inte längre på jämviktsläget och kommer att förflytta sig tills de har uppnått det större avståndet  $R_1$ .

Franck-Condon-principen illustreras i fig. 2. Först och främst bör man vara medveten om skillnaden mellan elektroniskt grundtillstånd och vibrationsgrundtillstånd. I fig. 2 ser man två potentialkurvor som tillhör det elektroniska grundtillståndet och ett exciterat elektroniskt tillstånd. I båda elektroniska tillstånden (som är olika i hänseende till hur elektronerna är fördelade över orbitalerna) kan molekylens föreligga i olika vibrationstillstånd: Grundtillstånd eller exciterade tillstånd. I det elektroniska grundtillståndet (nedre potentialkurvan) oscillerar atomavståndet kring  $R_0$ , i det exciterade tillståndet kring  $R_1$ . Frekvenserna av dessa vibrationer bestäms av potentialkurvornas former. Energinivåerna i dessa kurvor representerar olika vibrationstillstånd. Vibrationsfrekvenserna i grundtillståndet mäter man med IR-spektroskopi, där absorptionen av en IR-foton (som har låg frekvens och därmed låg energi) leder till excitationen av molekylens till ett exciterat vibrationstillstånd, dock fortfarande i det elektroniska grundtillståndet.

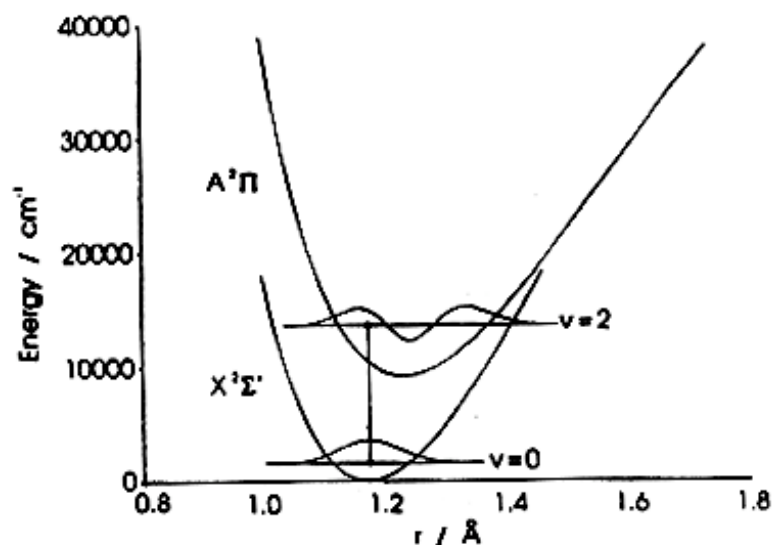


Fig. 2: Övergången mellan det elektroniska grundtillståndet och det exciterade tillståndet.

I det lägsta vibrationstillståndet av det elektroniska grundtillståndet har sannolikhetsfördelningen av atomavståndet ett maximum vid  $R_0$  (dvs vågfunktionen har en stor amplitud just där). I exciterade elektroniska tillstånd är så inte fallet utan det kan hända att vågfunktionen av *exciterade* vibrationstillstånd är stor just vid  $R_0$ . I figuren är fallet så för vibrationstillståndet med  $v=2$  ( $v$  är vibrationskvanttalet). Därför kommer molekylerna efter excitationen sannolikt att hamna i ett sådant (exciterat) vibrationstillstånd. En annan parameter är givetvis energiskillnaden mellan grundtillståndet  $S_0$  och det passande vibrationstillståndet i det exciterade tillståndet (den vertikala linjen i fig. 2) som ju måste matcha fotonernas energi. Absorptionen av en foton kommer alltså att ske om (1) det finns ett vibrationstillstånd i det exciterade elektrontillståndet vars energidifferens till grundtillståndet matchar fotonens energi samt (2) sannolikhetsfördelningen av kärnavståndet vid denna vibrationsnivå är hög omkring  $R_0$ . (Det finns en till faktor som är förmågan av det elektriska fältet att putta in elektronen i en ny orbital). Som man kan förstå från fig. 2 så är båda villkoren uppfyllda bara vid några få våglängder. Figur 3 visar ett absorptionspektrum för bensen där man tydligt ser topparna som uppkommer på grund av övergång till olika vibrationstillstånd i det elektroniskt exciterade tillståndet.

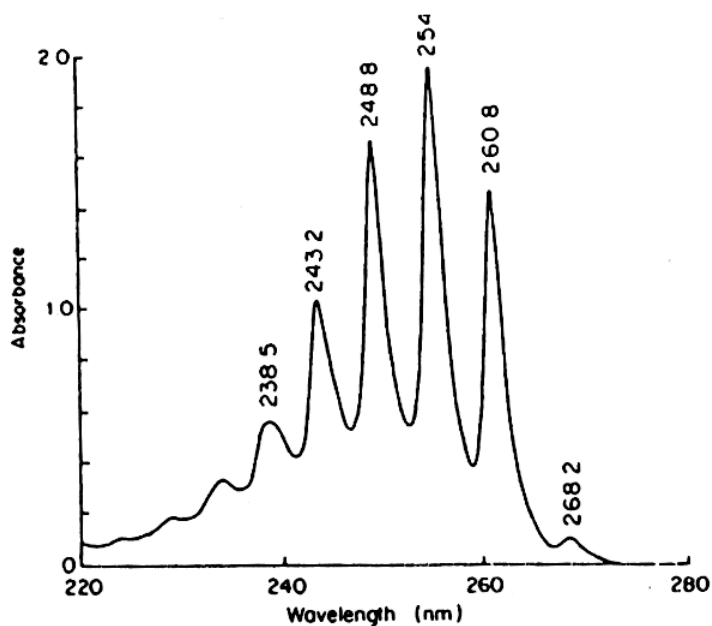


Fig. 3: UV/Vis-spektrum av bensen.

#### 4 Strålningsfria övergångar och fluorescens

Den exciterade molekylerna har flera möjligheter vad den ska göra. Först så kan den direkt "re-emittera" den absorberade energin och trilla tillbaka till grundtillståndet (stimulerad emission). Lagg märke till att även om molekylerna gör detta så kommer vi att observera en absorption vid denna frekvens. Anledningen är att ljusstrålen vi mäter med är riktad åt ett håll och absorptionsen

mäts bakom provet, alltså efter att strålen har passerat provet. Den emitterade strålningen däremot går åt alla håll vilket gör att den till största delen är ”förlorad” för detektorn. Mera spännande blir det om det finns andra molekyler runt omkring som ju är fallet i t ex vätskor. I så fall kommer de olika molekylerna att krockar med varandra på en tidsskala på  $10^{-12}$  s. Det som kommer att hända vid sådana krockar är att den exciterade molekylen tappar lite av sin energi medan den andra molekylen tar upp den. Med kvantmekanikens termer skulle man säga att den exciterade molekylen går över i ett tillstånd på lägre vibrationsnivå medan den andra molekylen hamnar på en högre nivå. Denna övergång kallas för strålningsfri övergång (radiationless transfer) eller ”internal conversion (IC)”. För eller senare kommer molekylen att hamna i vibrationsgrundtillståndet (av det exciterade elektroniska tillståndet).

De strålningsfria övergångarna leder till att molekylernas energi (dvs energin av de molekyler som inte har absorberat några fotoner) ökar, dvs vätskans temperatur ökar. Strålningsfria övergångar kan t o m överföra den exciterade molekylen till dess elektroniska grundtillstånd.

I många fall kommer dock detta inte att ske utan molekylen kommer fortfarande efter ca  $10^{-10}$  s att befinna sig i vibrationsgrundtillståndet. Vad händer nu? Nu kan ett fenomen inträffa som kallas ”spontan emission”. Det som händer är att molekylen faller tillbaka i det elektroniska grundtillståndet och energin sänds ut som en foton, dvs som ljus. Sannolikheten för en sådan övergång är förhållandevis liten, varför detta tillstånd har en förhållandevis lång livslängd (ca  $10^{-8}$ - $10^{-9}$ s). Även här måste Franck-Condon-principen tillämpas, här dock omvänt. I det exciterade tillståndet hittar man jämviktsavståndet mellan kärnorna vid  $R_1$ , vilket gör det fördelaktigt för molekylen att falla tillbaka till ett vibrationstillstånd där vågfunktionen är stor vid detta avstånd. När molekylen sedan har trillat ner till det elektroniska grundtillståndet sker övergången till vibrationstillståndet genom strålningsfria övergångar. Fig. 4 sammanfattar alla dessa övergångar.

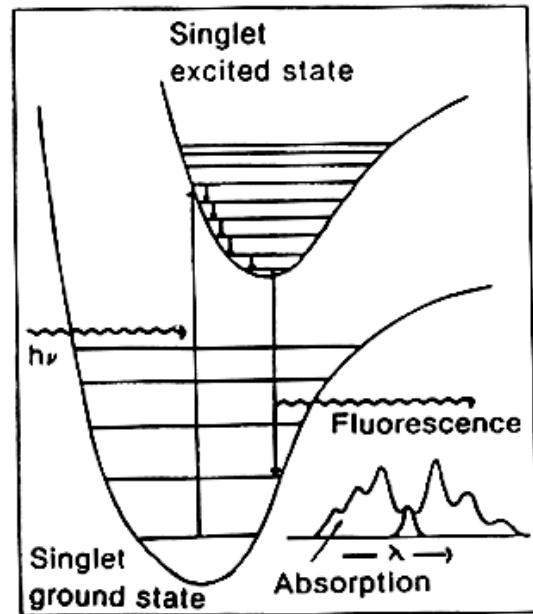


Fig. 4: De olika processer som leder till absorption och fluorescens.

Sammanfattningsvis kan man säga att ljusets öde ser ut så här: Ljus absorberas och skickas ut med en viss fördröjning (ca  $10^{-8}$ - $10^{-9}$ s) och med något lägre frekvens.

Med hjälp av fluorescens kan man samla ihop värdefull kemisk information. I vissa kemiska omgivningar, såsom i närvaro av joner och paramagnetiska molekyler (som t ex  $O_2$ ), kan energi flyttas i stora paket från de exciterade molekyler till dessa joner och molekyler. Detta leder till att de exciterade molekyler inte stannar tillräckligt länge i det exciterade tillståndet. De hinner alltså aldrig att sända ut något ljus. I sådana fall observerar man bara mycket svag fluorescens. Om depopulationshastigheten (genom kollisioner med t ex  $O_2$ ) är  $k$  och hastigheten av den spontana emissionen är  $k_F$ , så är kvantutbytet  $\Phi_F = k/k_F$ . Om  $\Phi_F$  är nära noll så säger man att fluorescensen är "quenched".

Även polariteten av de omgivande molekyler påverkar fluorescensen. De elektriska dipolerna i molekylernas omgivning kan påverka de exciterade tillstånden och således förändra våglängden av ljuset och livslängden av det exciterade tillståndet i en viss sondmolekyl. (En "sondmolekyl" är just den molekylen man mäter fluorescens på.) Eftersom polariteten av vatten skiljer sig en del från den av t ex proteiner som sondmolekylen kan binda till, så är dessa fenomen mycket viktiga i tillämpningar av fluorescens inom biokemin. Man borde också lägga på minnet att inte bara separata molekyler utan även vissa funktionella grupper kan uppvisa fluorescens. Dessa grupper kallas *fluoroforer* (jmf. kromoforer).

och fluorescens.

## 5 Vibrationsfstruktur

Ur den s k *vibrationsfstrukturen* kan energiskillnaden mellan olika vibrationsnivåer beräknas. Kvantmekaniken ger följande samband mellan energin av en harmonisk oscillator och vibrations-kvanttalet  $v$ :

$$E_v = (v + 1/2)h\nu,$$

där frekvensen  $\nu = (1/2\pi) \cdot (k/\mu)^{1/2}$  ( $k$ : kraftkonstant,  $\mu$ : reducerad massa).

Känner man till energiskillnaden ( $\Delta E$ ) mellan två energinivåer med kvanttalen  $v$  och  $(v+1)$ , så kan man beräkna  $(k/\mu)$ . Den reducerade massan är  $\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$  för en tvåatomig molekyl med atommassorna  $m_1$  och  $m_2$ . Den reducerade massan är ju alltid densamma för en given molekyl, däremot kan kraftkonstanten skilja sig i olika elektroniska tillstånd.  $(k/\mu)$  kommer alltså att ha olika värden, beroende på om molekylens föreligger i dess elektroniska grundtillstånd eller i ett exciterat tillstånd.

## 6 Källor

Chang R: Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences 3<sup>rd</sup> ed , University Science Books, 2000.

Kap. 17.1, 17.2, 17.4, 17.7

Engel, Reid, Physical Chemistry, Pearson, 2006.

19.2, 19.3, 26.1, 26.4-26.7

Atkins, de Paula, Elements of Physical Chemistry, 4<sup>th</sup> ed, Oxford, 2005

19.9, 20.0-20.1, 20.3-20.4



## 7 Experimentellt

I denna laboration ska ni ta upp fyra spektrum: Ett UV/Vis spektrum av bensofenon och antracen och ett fluorescensspektrum av dessa två ämnena.

UV/Vis-spektrumen mäts med en Varian Cary Bio300 spektrometer. Fig. 5 visar en principskiss över en sådan spektrometer.

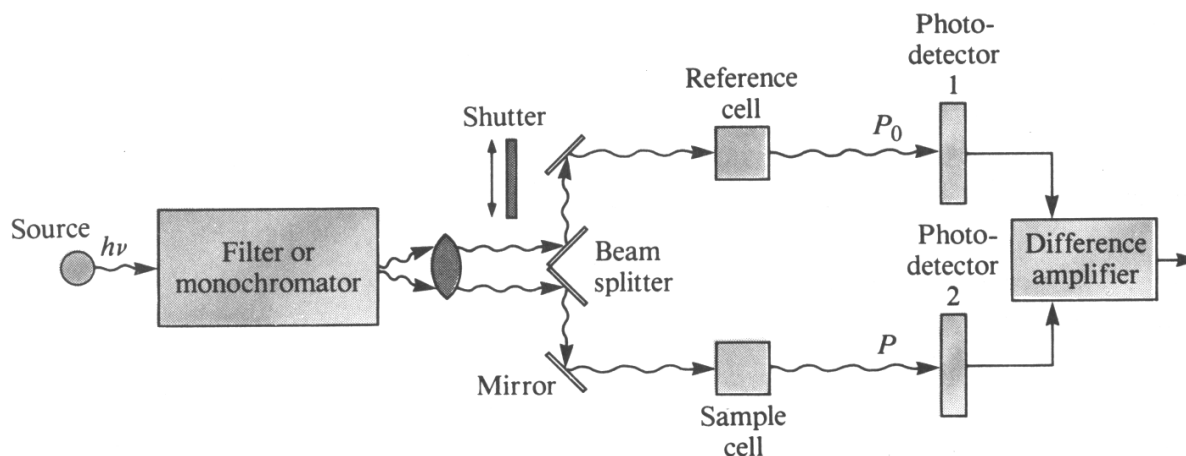


Fig. 5: Principskiss över en spektrofotometer.

In en sådan spektrofotometer jämför man provet med en referens, vanligen har man en lösning av provet och det rena lösningsmedlet som referens.

Assistenten visar hur spektrometern fungerar och hur man startar programvaran.

Fluorescensspektret mäts med en Varian CaryEclipse fluorescensspektrometer. Fig. 6 visar en principskiss över en sådan.

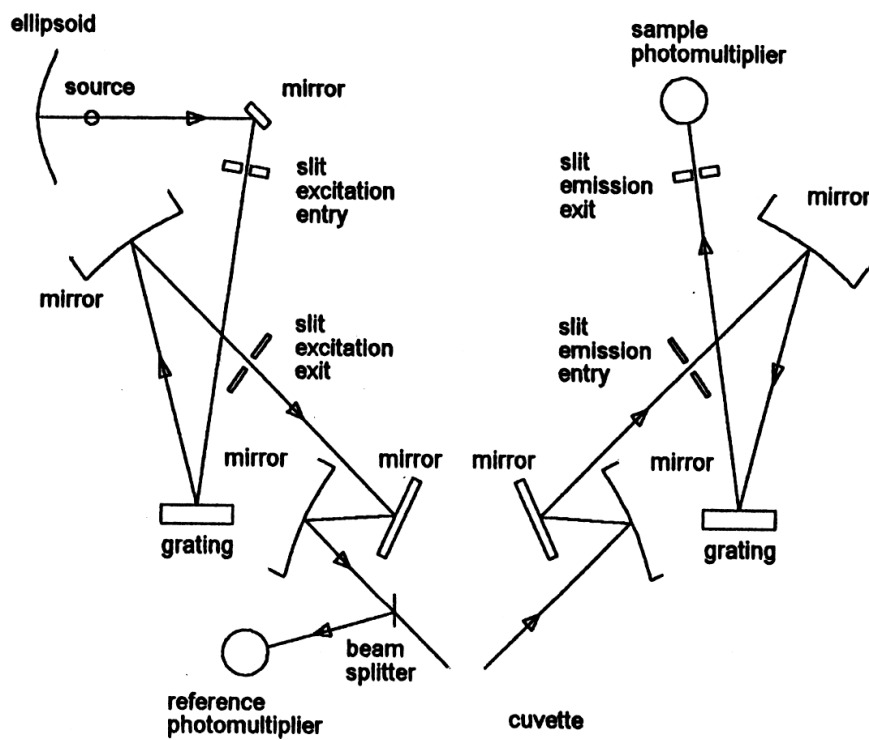


Fig. 6: Principskiss över en spektrofluorometer.

Assistenten visar hur spektrometern fungerar och hur man startar programvaran.

Parametrar:

I fluorescens-mätningarna ska följande parametrar användas:

	antracen	bensofenon
<b>Cary-flik:</b>		
koncentration	0,1 % i etanol	5 % i etanol
Instrument setup	Fluorescence	
Scan setup	Emission	
Excitation	250 nm	
Start	350 nm	
Stop	500 nm	
Excitation slit	5 nm	20 nm
Emission slit	5 nm	5 nm
Scan control	Medium	Manual: Averaging time: 8s Data interval: 2 nm
<b>Options-flik:</b>		
PMT-detector voltage	high	Manual, 1000V

I UV/Vis-mätningarna ska följande parametrar användas:

	antracen	bensofenon*	
	0,1 % i etanol	0,1 % i etanol	0,01 % i etanol
Scan range	450-300 nm	450-200 nm	450-200 nm
Integration time	0,5s	0,5s	0,5s
data interval	1 nm		
kyvett	1 mm-kvartskyvett		

\*Absorptionstopparna av bensofenon har extremt olika intensiteter. Det är därför nödvändigt att mäta två lösningar med olika koncentrationer.

### Labbrapporten ska innehålla

- en beräkning av energiskillnaden mellan det elektroniska grundtillståndet och det exciterade tillståndet för både antracen och bensofenon.
- En beräkning av avståndet mellan vibrationsnivåerna i både antracen och bensofenon i både grundtillstånd och exciterat tillstånd.
- En beräkning av förhållandet  $k_{ex}/k_{grund}$  i bensofenon, där  $k_{ex}$  är kraftkonstanten i det exciterade tillståndet och  $k_{grund}$  kraftkonstanten i grundtillståndet.
- En kort diskussion varför dessa är olika i grundtillstånd och exciterat tillstånd.
- En diskussion varför avståndet mellan topparna i de två antracenspektrum minskar med minskande våglängd.