

Praktikum Physikalische Chemie II

Absorption und Emission organischer Moleküle
Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Energieübertragung



UNIVERSITÄT REGENSBURG

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Prof. Dr. B. Dick

SS 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zustände des Elektronensystems	1
1.2	Das Jablonski-Schema	2
1.3	Schwingungs-Energieniveaus	3
1.4	Strahlungsübergänge	3
1.5	Strahlungslose Übergänge	4
2	Energieübertragung	6
3	Aufgabenstellung	8
3.1	Emissionsmessungen	8
3.2	Absorptionsmessungen	8
3.3	Auswertung	9
3.4	Wichtige Hinweise zur Protokollführung	9
	Literaturverzeichnis	10

1

Einleitung

1.1 Zustände des Elektronensystems

Vernachlässigt man in grober Näherung die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, so bewegen sich diese unabhängig voneinander in Elektronenorbitalen (Einelektronen-Schema). Die Zustände des gesamten Elektronensystems lassen sich in dieser Näherung durch die mit dem Pauli-Prinzip verträglichen Besetzungen der Einelektronen-Orbitale beschreiben. Die im Grundzustand eines organischen Moleküls höchsten besetzten Orbitale (HOMO = highest occupied molecular orbital) und niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) gehören meistens zu π -, n - (nichtbindenden) oder π^* -Einelektronenzuständen. Die elektronischen Übergänge werden in dieser Näherung Anregungen des Typs $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ etc. zugeordnet [1–3].

Für eine genauere Beschreibung der Elektronenzustände ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu berücksichtigen. Aus jeder Besetzung der Orbitale (Elektronenkonfiguration) resultieren dann ein oder mehrere Gesamtzustände (Mehrelektronenterme). Da die Spin-Bahn-Kopplung in organischen Molekülen relativ klein ist, können die Mehrelektronenterme durch die räumliche Symmetrie des Moleküls und die Multiplizität ($2S + 1$) zur Gesamtspin-Quantenzahl S beschrieben werden. Bei gerader Elektronenzahl kann ($2S + 1$) die folgenden Werte annehmen:

- Multiplizität ($2S + 1$) = 1: Singulett, alle Spins antiparallel, $S = 0$
- Multiplizität ($2S + 1$) = 3: Triplett, 2 Spins parallel, $S = 1$
- Höhere Multiplizitäten entsprechend

Häufig wird auf die Verwendung einer gruppentheoretischen Symmetrie-Symbolik verzichtet, oder die Moleküle besitzen eine zu niedrige Symmetrie, so dass eine entsprechende Angabe nicht sinnvoll ist. Dann werden die Energiet Terme der Moleküle nur durch die Symbole Singulett (z. B. S_1 , S_2 , S_3 , ...) bzw. Triplett (z. B. T_1 , T_2 , T_3 , ...) bezeichnet. Organische Moleküle mit gerader Elektronenzahl haben in der Regel einen Singulett-Grundzustand. Dieser wird mit S_0 bezeichnet (vgl. Abb. 1.1).

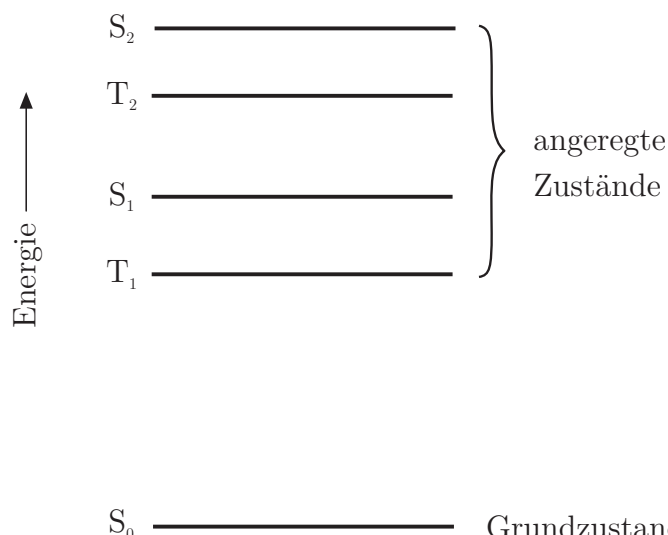


Abbildung 1.1: Mehrelektronen-Energieniveauschema eines organischen Moleküls mit gerader Elektronenzahl. Die angeregten Zustände T_1 , S_1 und T_2 , S_2 können z. B. durch $\pi \rightarrow \pi^*$ - und/oder $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge entstanden sein.

Aus jeder Elektronenkonfiguration i , die aus dem Grundzustand durch Anregung eines Elektrons hervorgeht, resultieren jeweils ein Triplett T_i und ein Singulett S_i . Der Triplett-Zustand T_i liegt energetisch stets unter dem zugehörigen Singulett S_i . Somit ergibt sich das in Abbildung 1.1 gezeigte, formal sehr einfache Energieniveauschema.

1.2 Das Jablonski-Schema

Nach Jablonski kann man die spektroskopischen, photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften vieler organischer Moleküle näherungsweise im Rahmen eines sehr vereinfachten Energieniveauschemas beschreiben, das aus dem Grundzustand S_0 und nur den tiefsten angeregten Zuständen T_1 und S_1 besteht. Abbildung 1.2 zeigt ein solches Jablonski-Schema. Neben den Strahlungsübergängen der Absorption und der Emission (\rightarrow) sind auch strahlungslose Übergänge (\rightsquigarrow) wesentlich. Die Absorption ist wegen des Interkombinationsverbots nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität von Bedeutung: $S_0 \rightarrow S_1$. Dagegen ist der Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ verboten. Den umgekehrten Prozess, die Emission von $S_1 \rightarrow S_0$, nennt man Fluoreszenz. Die Desaktivierung des angeregten Singuletts S_1 kann aber auch durch die strahlungslosen Prozesse $S_1 \rightsquigarrow S_0$ (strahlungslose Relaxation) und $S_1 \rightsquigarrow T_1$ (intersystem crossing) erfolgen. Von T_1 aus ist dann neben der strahlungslosen Relaxation $T_1 \rightsquigarrow S_0$ die spinverbotene Emission (Phosphoreszenz) $T_1 \rightarrow S_0$ möglich. Diese wird bei rein organischen Molekülen zumeist nur bei tiefen Temperaturen (z. B. 77 K) beobachtet. Ist die strahlungslose Relaxation sehr stark, dann tritt keine Emission auf (vgl. Abschnitt 1.5).

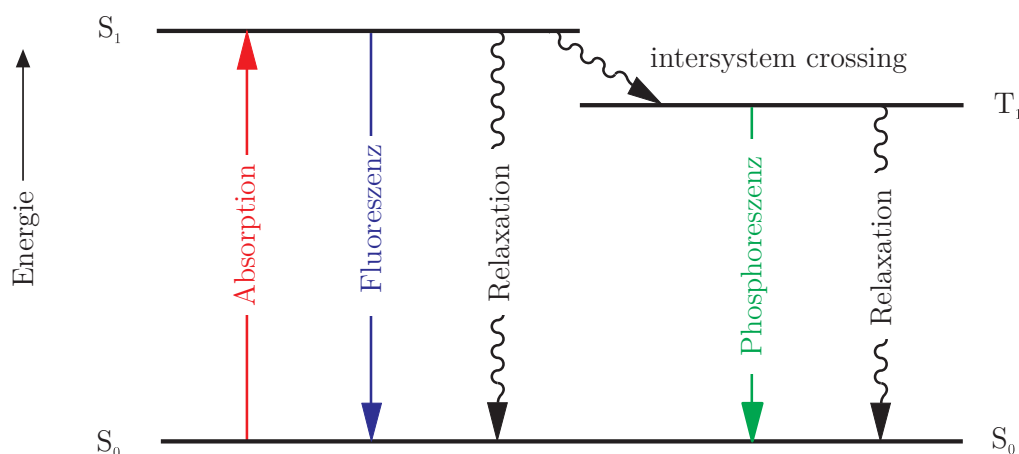


Abbildung 1.2: Vereinfachtes Energieniveauschema für organische Moleküle (Jablonski-Schema, → Strahlungsübergänge, ↘ strahlungslose Übergänge). Der Triplett-Term T ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nach rechts versetzt gezeichnet.

1.3 Schwingungs-Energieniveaus

Durch die Elektronenbindungen sind die Kerne des Moleküls elastisch aneinander gebunden und können daher Schwingungen um die Gleichgewichtslage ausführen. Das ist näherungsweise vergleichbar mit einem klassischen System zweier Massen verbunden mit einer Feder. Die elektronische Bindung entspricht der Feder an deren Enden sich die Massen (Atomkerne) befinden.

Durch Anregung mittels Licht ändert sich die Elektronenkonfiguration und damit einhergehend das für die Kerne spürbare elektrische Feld, sowie die Bindungskräfte zwischen den Kernen. Als Folge dieser durch Anregung veränderten elektronischen Konfiguration schwingen die Kerne in angeregten Zuständen meist um andere Gleichgewichtslagen als im Grundzustand. Abbildung 1.3 zeigt diese unterschiedlichen Gleichgewichtslagen durch die Verschiebung der klassischen parabelförmigen Kernpotenzialkurven $V(Q)$. Außerdem sind die Schwingungsniveaus $0, 1, 2, 3, \dots$ einer einzigen Normalschwingung dargestellt, die auf jeden Elektronenzustand in Form einer (bei harmonischer Näherung) äquidistanten Leiter aufgesetzt sind. Für mehrere Normalschwingungen ist das Diagramm komplizierter.

1.4 Strahlungsübergänge

Typische Eigenschaften der optischen Absorption und Emission beruhen auf dem Franck-Condon-Prinzip [2–4]. Dieses besagt, dass die Strahlungsübergänge (in Abb. 1.3) senkrecht nach oben (Absorption) bzw. unten (Emission) erfolgen (Prozesse **1**, **2** bzw. **2'**). Je stärker also die Gleichgewichtslagen der angeregten Zustände

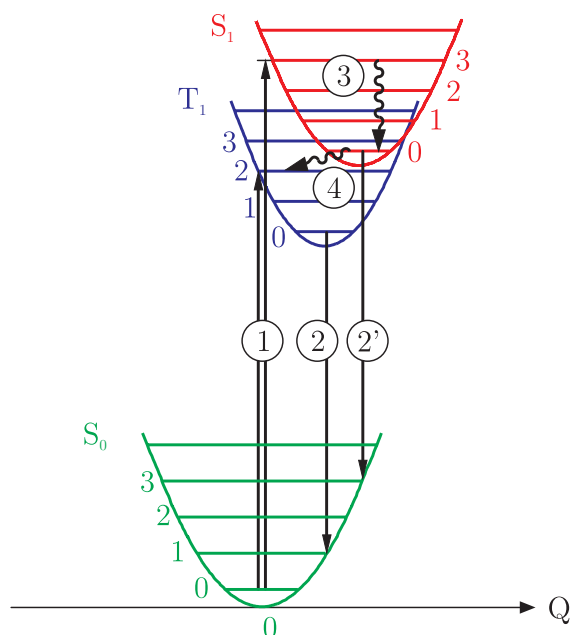


Abbildung 1.3: Modell der verschobenen Gleichgewichtslagen in einer Normalkoordinate Q . Die einzelnen Prozesse werden in den Abschnitten 1.4 und 1.5 diskutiert.

gegenüber der des Grundzustandes verschoben sind, desto höhere Schwingungszustände werden in Absorption und Emission mit angeregt. Dieses Verhalten kann man sich folgendermaßen verständlich machen: Die Dauer der Absorption oder Emission eines Photons durch ein Molekül ist mit $\approx 10^{-15}$ s wesentlich kürzer als die Schwingungsdauer ($\approx 10^{-12}$ s) des Moleküls. Damit erfolgen während der kurzen Absorptions- bzw. Emissionsprozesse praktisch keine Kernbewegungen. Der Absorptionsprozess $S_0 \rightarrow T_1$ ist zwar in Abb. 1.3 eingezeichnet, er ist aber sehr stark verboten und im allgemeinen unbedeutend.

1.5 Strahlungslose Übergänge

In einer Lösung kann ein angeregtes Molekül bei Zusammenstößen mit Lösungsmittelmolekülen Energie z. B. in Form von Schwingungen übertragen und dabei selbst, ohne Strahlung abzugeben, in einen tieferen Zustand übergehen. Zwei Typen von strahlungslosen Übergängen sind besonders wichtig:

- Übergänge innerhalb eines Elektronenzustandes (**3** in Abb 1.3). Diese führen dazu, dass das Molekül bei tiefen Temperaturen im Allgemeinen nur vom untersten Schwingungsniveau eines Elektronenzustandes emittiert. Dadurch ist das Emissionsspektrum gegenüber dem Absorptionsspektrum zu kleineren Energien hin verschoben (Stokes-Verschiebung). Absorptions- und Emissionsspektrum liegen energetisch etwa spiegelsymmetrisch zueinander, wobei der 0-0-Übergang (energetischer Abstand der Nullpunktschwingungsniveaus zwis-

chen elektronischem Grundzustand und angeregtem Zustand) etwa in der Mitte zwischen den beiden Spektren liegt.

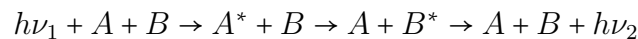
- Strahlungslose Übergänge erfolgen auch zwischen Elektronenzuständen verschiedener Multiplizität (Intersystem Crossing, **4** in Abb. 1.3). Durch diese Übergänge kann z. B. das in den Singulett-Zustand angeregte Molekül in den tieferliegenden Triplett-Zustand übergehen und von diesem auch emittieren.

Die strahlungslosen Übergänge führen aber auch häufig dazu, dass in vielen Molekülen die gesamte Anregungsenergie direkt strahlungslos in den Grundzustand übergeht und somit überhaupt keine Emission auftritt. Da bei strahlungsloser Desaktivierung die Anregungsenergie durch Stöße an die Lösungsmittelmoleküle abgegeben wird, ist es verständlich, dass die strahlungslosen Übergänge bei tiefen Temperaturen meistens schwächer werden, da dann weniger Stöße stattfinden. Infolgedessen wird eine Emission oft erst bei tiefen Temperaturen beobachtet.

2

Energieübertragung

Bei einem Gemisch gelöster Moleküle der Typen A und B in einem geeigneten Lösungsmittel kann die Wechselwirkung zwischen A und B dazu führen, dass Anregungsenergie zwischen den Molekülen übertragen wird.



Man regt also mit dem Lichtquant $h\nu_1$ das Molekül A an ($A + h\nu_1 \rightarrow A^*$). A^* gibt die Anregungsenergie strahlungslos an B ab (strahlungsloser Energietransfer, $A^* + B \rightarrow A + B^*$), und anschließend emittiert B^* das Lichtquant $h\nu_2$ [2–5]. Typischerweise werden zwei verschiedene Prozesse unterschieden:

- **Förster-Resonanz-Energietransfer** oder kurz FRET
Dieser Prozess basiert auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und ist deshalb relativ langreichweitig (bis ca. 50 Å). Beim FRET bleibt der Spin der beiden beteiligten Moleküle erhalten, weshalb der FRET in der Regel zwischen zwei Singulett Zuständen verschiedener Moleküle auftritt.
- **Dexter-Energietransfer**
Bei diesem Prozess ist ein Überlapp der Wellenfunktionen beider Moleküle nötig, da er auf einem Austausch von Elektronen basiert. Deshalb ist er relativ kurzreichweitig (bis ca. 10 Å). Dieser Prozess ist der dominierende Effekt beim Energietransfer zwischen zwei Triplett Zuständen unterschiedlicher Moleküle.

Eine genauere Darstellung dieser Prozesse findet sich in Ref. [2]. Dieser Prozess sei anhand des Beispielsystems Benzophenon (A)/Naphthalin (B) erläutert (vgl. Abb. 2.1). Dabei sei angenommen, dass sich beide Moleküle in ausreichender Konzentration in der Lösung befinden. Die langwelligste Singulett-Absorptionsbande ($S_0 \rightarrow S_1$) des Benzophenons hat eine niedrigere Energie als die des Naphthalins. Somit kann man Benzophenon isoliert mit der 365 nm-Linie der Hg-Lampe anregen. (Die Triplett-Terme verursachen keine nachweisbare Absorption.) Vom Singulett-Term S_1 gehen die Benzophenonmoleküle unter Abgabe von Schwingungsenergie in den tieferen Triplett-Term T_1 über (Intersystem Crossing). Einige dieser im T_1 -Zustand angeregten Moleküle geben dann die Energie an den Triplettzustand der Naphthalinmoleküle weiter. Das ist z. B. möglich, wenn beide Moleküle benachbart sind. Als

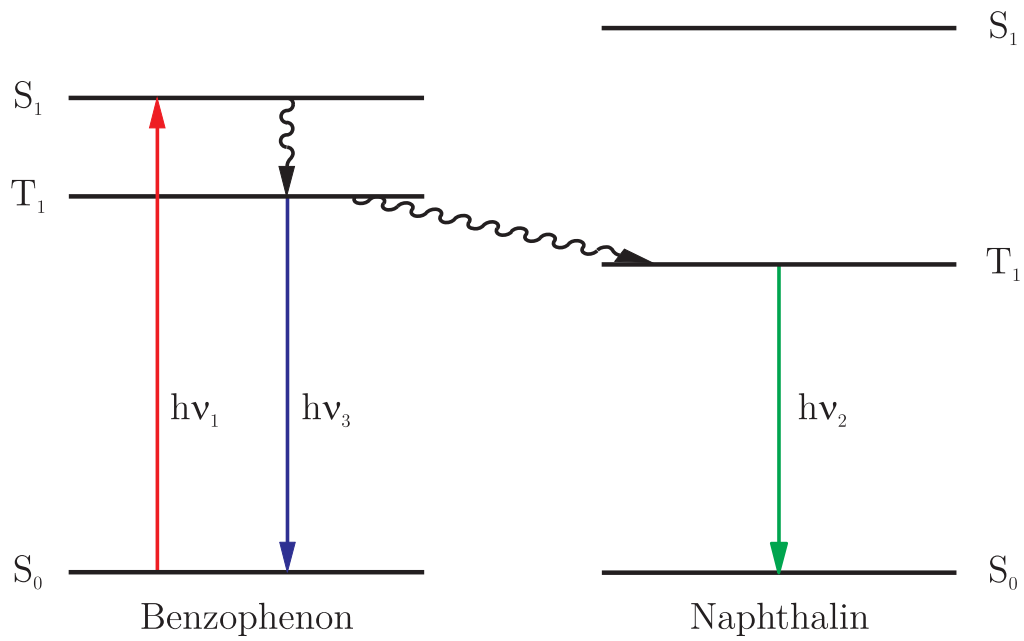


Abbildung 2.1: Energieübertragung von Benzophenon auf Naphthalin

Ergebnis beobachtet man dann (bei tiefer Temperatur) neben der Phosphoreszenz des Benzophenons ($h\nu_3$) auch die Phosphoreszenz des Naphthalins ($h\nu_2$) [2].

3

Aufgabenstellung

3.1 Emissionsmessungen

Messen Sie die Lumineszenz bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K), und zwar von folgenden Lösungen in Ethanol/Ether (2:1) (Reinheit: für UV-Spektroskopie):

1. Benzophenon (10^{-2} mol/L), Anregungswellenlänge: 365 nm.
2. Benzophenon (10^{-2} mol/L) mit Naphthalin ($6 \cdot 10^{-1}$ mol/L), Anregungswellenlänge: 365 nm.
3. Naphthalin ($6 \cdot 10^{-1}$ mol/L), Anregungswellenlänge: 365 nm. Vorher nachdenken!
4. Naphthalin ($6 \cdot 10^{-1}$ mol/L), Anregungswellenlänge: 310 nm.
5. Messen Sie die Lebensdauer τ von Naphthalin mit dem dafür vorgesehenen Programm! τ ist die Zeit, in der die Emission auf $1/e$ abgeklungen ist.

Hinweise: Die jeweiligen Lösungen werden in Proberöhrchen zur Verfügung gestellt. Die Messungen werden an den Emissionsspektralphotometern durchgeführt.

3.2 Absorptionsmessungen

Messen Sie Absorptionsspektren folgender Lösungen in *n*-Hexan (Reinheit: für UV-Spektroskopie) bei Raumtemperatur, Küvette 1 cm:

1. Naphthalin ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L)
2. Benzophenon ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/L und $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L)

Hinweise: Die Lösungen werden gestellt. Die Substanzen sind in *n*-Hexan gelöst, da Ethanol/Ether (Emissionsmessungen) zu schnell verdunstet und sich dann die Konzentration verändert. Die Absorptionsmessungen werden mit einem Zweistrahl-Absorptions-Spektralphotometer unter Verwendung der D₂-Lampe im UV-Bereich durchgeführt.

3.3 Auswertung

1. Womit lässt sich das Auftreten eines strahlungslosen Energietransfers nachweisen (konkret mit den gemessenen Emissions- und Absorptions-Spektren argumentieren!).
2. Geben Sie die Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) an, die in den Benzophenon-Absorptionsspektren und im Benzophenon-Emissionsspektrum zu beobachten sind. Es sollen nur die deutlich beobachtbaren Progressionen berücksichtigt werden. Um welche Schwingungstypen könnte es sich handeln? Vergleichen Sie diese mit Raman- bzw. IR-Daten aus der Literatur (z. B. Ref. [6]). Aus welchen Spektren erhält man eine Information über die Schwingungsfrequenzen im angeregten Zustand, aus welchen über die Frequenzen im Grundzustand? (Absorptions- oder Emissions-Spektren?) Die Frequenzen werden sich unterscheiden. Was könnte die Ursache sein?
3. Ordnen Sie im Emissionsspektrum der Mischung aus Benzophenon und Naphthalin die Peaks den reinen Substanzen zu. Erstellen Sie dafür eine Tabelle mit den Wellenlängen der Peaks, den zugehörigen Wellenzahlen und der Zuordnung.
4. Warum werden die Emissionsmessungen bei $T = 77\text{ K}$ und nicht bei $T = 300\text{ K}$ durchgeführt?
5. Ermitteln Sie die Emissionslebensdauer (Abklingzeit) für Naphthalin.
6. Handelt es sich bei der grünen Naphthalin-Emission um eine Fluoreszenz oder um eine Phosphoreszenz? Bitte kurz begründen.

Hinweis: Die Energieangaben sollen in Wellenzahlen (cm^{-1}) erfolgen.

3.4 Wichtige Hinweise zur Protokollführung

Das Protokoll ist spätestens eine Woche nach dem Versuch beim Assistenten in elektronischer Form abzugeben. Es soll einen kurzen Theorieteil, eine Beschreibung der Durchführung (vermessene Substanzen und deren Konzentration, Lösungsmittel und Anregungswellenlängen) und eine **vollständige** Auswertung der Versuchsergebnisse enthalten. Beachten Sie bei der Angabe von Zahlenwerten, dass die Anzahl der geltenden Ziffern zur Genauigkeit der Messung passen muss. Die in der Anleitung gestellten Fragen sind möglichst knapp zu beantworten. Richtige Rechtschreibung und eine ordentliche äußere Form des Protokolls werden erwartet.

Assistenten:

Sebastian Bergwinkl (Raum 22.2.14, eMail: Sebastian.Bergwinkl@chemie.uni-r.de)

Fabian Brandl (Raum 22.2.15, eMail: Fabian.Brandl@chemie.uni-r.de)

Literaturverzeichnis

- [1] siehe Praktikum PC I (Spektroskopie, 3. Semester), Lehrstuhl Prof. Dr. B. Dick, *Elektronische Übergänge in Molekülen, Absorption im UV und im Sichtbaren*
- [2] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publ. Co., Menlo Park, California, 1978
- [3] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, G.-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983
- [4] J. N. Murrell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, BI Hochschultaschenbücher
- [5] G. Porter, F. Wilkinson, *Energy transfer from the triplet state*, Proc. Roy. Soc. A **264**, Nr. 1, 1961
- [6] *Raman/IR-Atlas*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974