

F8: Fluoreszenz-Spektroskopie

1. Problemstellung:

Es sollen Fluoreszenzspektren von organischen Molekülen in flüssiger Lösung gemessen werden. Für zwei ausgewählte Farbstoffe sollen Fluoreszenzlöschung und Excimerenbildung verglichen werden.

2. Theorie:

Ein Molekül kann in verschiedenen elektronischen Zuständen vorliegen. Angaben über diese Elektronenschwingungszustände (vibronische Zustände) kann man mittels der Spektralanalyse erhalten. Grund- und Anregungszustand von Molekülen in der Gasphase werden durch Angabe ihres elektronischen Zustands, der Schwingungsquantenzahlen und der Rotationsquantenzahlen charakterisiert. Der Grundzustand ist dabei der Zustand mit der niedrigsten Energie.

Die Moleküle befinden sich vor der spektroskopischen Anregung in der Regel im Schwingungsgrundzustand S_0 des elektronischen Grundzustandes. Nach Absorption eines Photons geeigneter Frequenz kann das Molekül in einen angeregten Zustand überführt werden. Nach der Absorption werden dann eine Reihe von photophysikalischen Prozessen durchlaufen, bis das Molekül schließlich in den Grundzustand zurückkehrt.

Die möglichen Übergänge zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen werden in zwei Gruppen unterteilt: Strahlungsübergänge (Absorption, spontane und verzögerte Fluoreszenz, Phosphoreszenz) und strahlungslose Übergänge (VR (vibrational relaxation, Schwingungsrelaxation), IC (internal conversion, innere Umwandlung) und ISC (intersystem crossing, Interkombinationsübergänge). In einem Jablonski-Diagramm können diese Prozesse veranschaulicht werden.

Praktisch alle Moleküle durchlaufen bei der Desaktivierung die Schwingungsgrundzustände von S_1 und T_1 , von wo aus sie durch Fluoreszenz (F; Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität) oder Phosphoreszenz (P; Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität) mit typischen Ratekonstanten ($k_F \sim 10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$; $k_P \sim 10^{-2} - 10^4 \text{ s}^{-1}$) strahlend (d. h. unter Emission eines Photons) in den S_0 -Zustand zurückkehren.

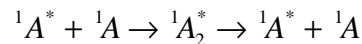
Spontane Fluoreszenz und Phosphoreszenz – beide Begriffe werden unter dem Sammelbegriff Lumineszenz zusammengefasst – sind Emissionsprozesse von einem angeregten Zustand zum Grundzustand. (Der angeregte Zustand ist nicht stabil und besitzt nur eine begrenzte Lebensdauer.)

Die Lumineszenz erfolgt nach der Regel von Kasha in den meisten Fällen vom niedrigsten Anregungszustand S_1 zurück zu S_0 .

Zur quantitativen Beschreibung von Emissionsprozessen führt man den Begriff der Quantenausbeute ein, die das Verhältnis der Zahl der fluoreszierenden Moleküle zur Zahl der absorbierten Photonen angibt.

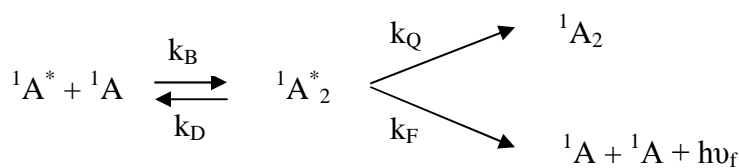
$$\phi_F = \frac{\text{Anzahl der emittierten Fluoreszenzphotonen}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}}$$

Bei der verzögerten Fluoreszenz vom P(Pyren)-Typ erfolgt die Wiederbesetzung des S_1 -Zustandes aus Excimeren, welche sich bei hinreichend großer Konzentration aus einem angeregten und einem nichtangeregten Molekül A bilden.



Das Excimer zeichnet sich durch eine charakteristische eigene breite Fluoreszenzbande aus. Nach Zerfall in ein nichtangeregtes 1A und ein angeregtes ${}^1A^*$, kann letzteres unter Abstrahlung der normalen Fluoreszenz emittieren. Auch hier ist die Lebensdauer auf Grund der zwischenzeitlichen Excimerenbildung wesentlich größer als die der spontanen Fluoreszenz.

Im photostationären Zustand ist die zeitliche Veränderung einer photophysikalischen oder photochemischen Observablen $\langle X \rangle$ gleich Null. Somit muss gelten, dass $d\langle X \rangle/dt = 0$. Im hier betrachteten Fall bezeichnet diese Eigenschaft die Konzentration der Excimeren. Das folgende Schema zeigt diesen Prozess:



Unter Annahme des photostationären Zustandes gilt demnach:

$$\frac{d[{}^1A_2^*]}{dt} = 0 = k_B [{}^1A][{}^1A^*] - (k_D + k_F + k_Q)[{}^1A_2^*]$$

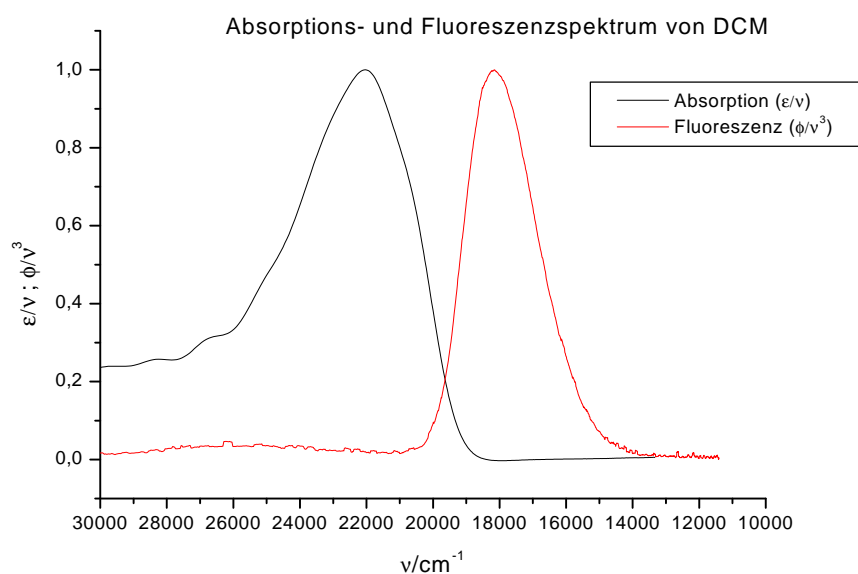
Darin bedeuten die Größen:

k_B	Geschwindigkeitskonstante der Excimerenbildung
k_D	Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation
k_F	Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz
k_Q	Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung
$[{}^1A]$	Konzentration des nicht angeregten Pyrens
$[{}^1A^*]$	Konzentration im angeregten Zustand
$[{}^1A_2^*]$	Konzentration der Excimeren

3. Auswertung:

3.1. Absorption und Fluoreszenz von DCM und Anthracen:

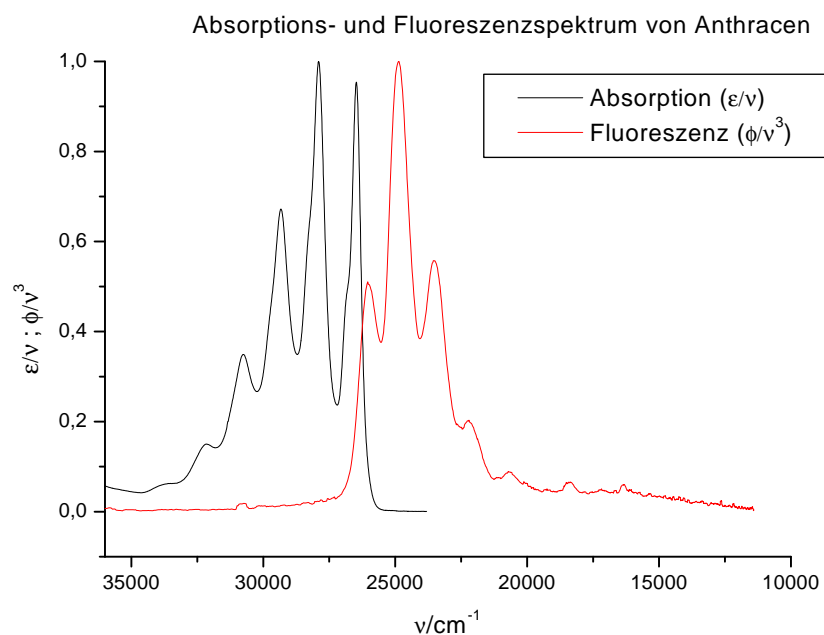
Durch Auftragung von ϵ/ν gegen die Wellenzahl ν erhält man die UV-Spektren, durch Auftragung von Φ/ν^3 die Fluoreszenzspektren von DCM und Anthracen. Beide Spektren werden - zur besseren Vergleichbarkeit - so normiert, dass die jeweiligen Maxima bei 1 liegen.



Es ist ein etwa spiegelbildlicher Verlauf der Absorptions- und Fluoreszenzkurve zu erkennen, wobei die Bande der Absorptionskurve jedoch breiter ist. Für die Lage der 00-Übergänge lassen sich die folgenden Werte ermitteln:

$$\nu_A = 22000,88 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_F = 18126,51 \text{ cm}^{-1}$$

Die Fluoreszenz ist also zu kleineren Wellenzahlen (kleineren Energien) hin verschoben. Die Ursache dafür liegt darin, dass sie erst nach der Schwingungsrelaxation (vibrational relaxation) eintritt und das Molekül somit schon Energie in Form von Wärme (Zusammenstößen) verloren hat.



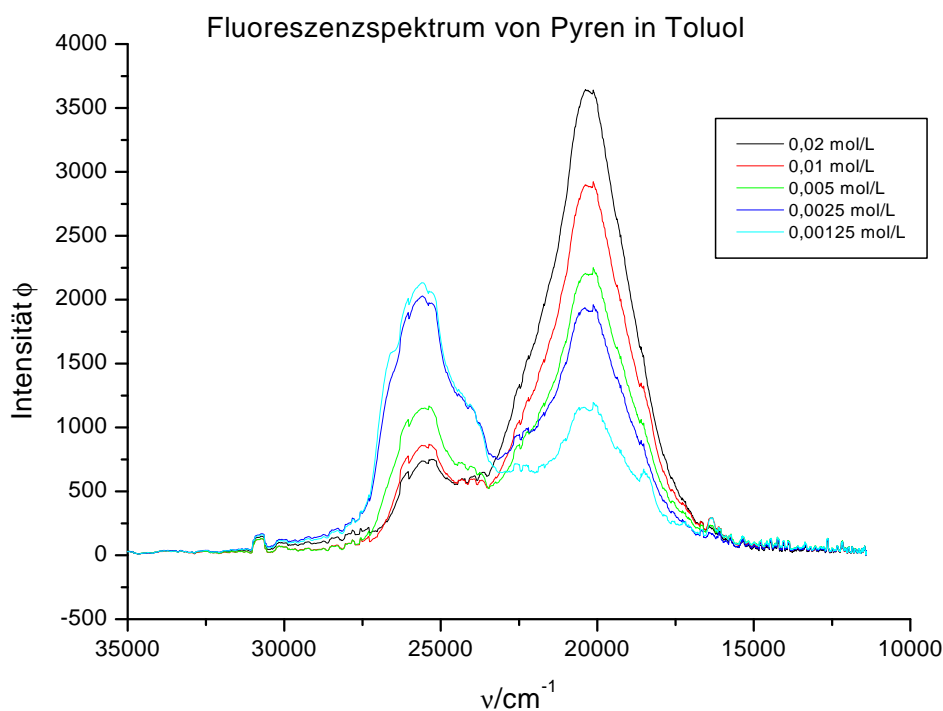
Auch hier ist ein spiegelbildlicher Verlauf der beiden Spektren zu erkennen. Für die Lage der Übergänge und ihre Progression ergibt sich folgende Tabelle:

Übergang	ν_A	ν_F	$\Delta\nu_A$	$\Delta\nu_F$	
00	26469,14	26035,14	1461,89	1193,5	
01	27931,03	24841,64	1404,79	1353,39	
02	29335,82	23488,25	1410,5	1244,89	
03	30746,32	22243,36	1404,79	1570,4	
04	32151,11	20672,96	1420,4925	1340,545	Mittelwert

Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass die Absorptionsbande breiter ist als die der Fluoreszenz. Die Absorptionsübergänge sind, bis auf die Werte der 01-Übergänge, alle intensiver als die der entsprechenden Fluoreszenzübergänge (Emission). Dies betrifft v. a. den 00-Übergang. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich darin, dass ein emittiertes Fluoreszenzphoton wieder durch ein Molekül im Grundzustand absorbiert werden kann.

3.2. konzentrationsabhängige Fluoreszenzspektren von Pyren:

Für diesen Aufgabenteil wurde eine Verdünnungsreihe einer Pyrenlösung ($c = 0,02$ mol/L) angesetzt. Von diesen verschiedenen Pyrenkonzentrationen in Toluol wurden anschließend die Fluoreszenzspektren gemessen.

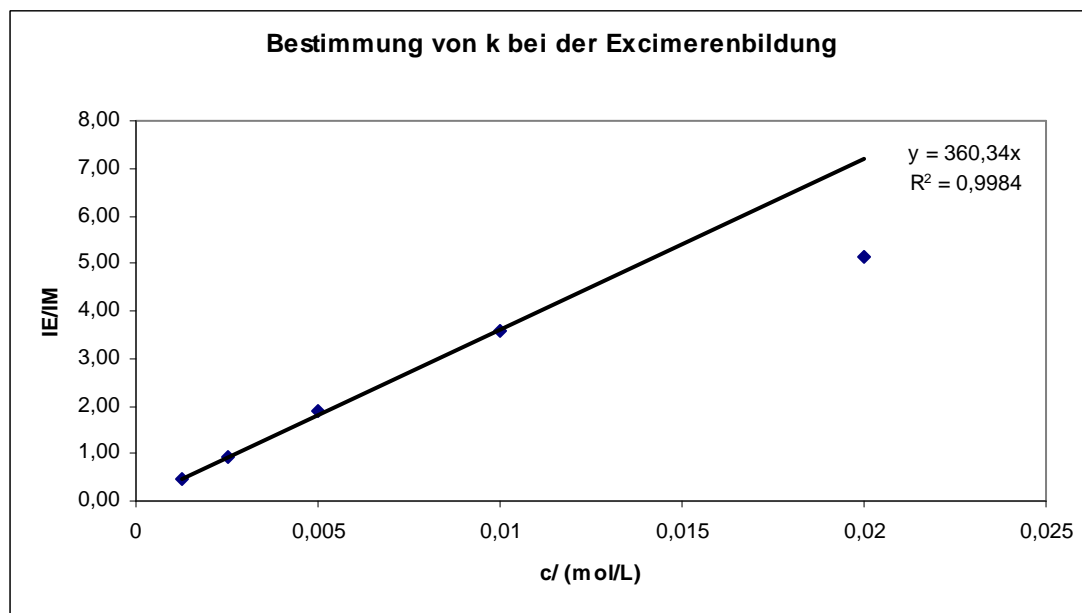


An Hand des Diagramms lassen sich die unterschiedlichen Intensitäten der Monomeren- (I_M) und Excimerenbanden (I_E) bestimmen.

Zur genaueren Ermittlung der Intensitätsmaxima wird mit Hilfe des Programms „Microcal Origin“ ein Doppel-Gauß-Fit mit anschließendem Non-linear-curve-Fit durchgeführt. Die entsprechenden Diagramme befinden sich im Anhang.

Konz	I_E	I_M	I_E/I_M
0,02	3.388	657	5,16
0,01	2.665	749	3,56
0,005	2.019	1077	1,87
0,0025	1.762	1916	0,92
0,00125	999	2064	0,48

Die Geschwindigkeitskonstante k wird aus dem folgenden Diagramm ermittelt, in dem das Verhältnis I_E/I_M gegen die Konzentration c aufgetragen wird. Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung der Geraden. Dabei wurde der Wert für $c = 0,02 \text{ mol/L}$ nicht berücksichtigt, da er die Steigung der Geraden - auf der alle restlichen Werte liegen - stark verändern würde.



Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich demnach:

$$k = 360,34 \text{ L/mol}$$

4. Fehlerbetrachtung:

Folgende Fehlerquellen sind bei der Betrachtung der Ergebnisse zu berücksichtigen:

- Ungenauigkeit beim Ansetzen der Verdünnungsreihe
- Rückstände anderer Proben (z. B. Anthracen) in der Küvette
- Apparatur kann nicht vollständig vom Außenlicht abgeschirmt werden

Diagramme zu Pyren: