TFYA78 Molekylfysik Föreläsning 12 – Bilder

Thomas Ederth Linköpings universitet IFM

#### Elektronspektroskopi

Energier ~ eV krävs för att ändra elektronkonfigurationer

 $1 \text{ eV} \approx 8000 \text{ cm}^{-1} \approx 100 \text{ kJ/mol}$ 

Vid fotoelektronspektroskopi (PES), emitteras elektroner med hjälp av infallande strålning:

#### XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

Elektroner i inre skal emitteras vid absorption av röntgenstrålning, bestämning av karakteristiska bindningsenergier möjliggör elementaranalys.

UPS: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* UV-Vis-spektroskopi för valenselektroner, (t.ex. fluorescensspektroskopi).

#### Bandstruktur i elektronspektra

Spektroskopi på molekyler i gasfas är relativt okomplicerat, då övergångar sker vid diskreta energier (väldefinierade linjer).



 $\mathbf{E}_{\mathbf{F}}$ , Ferminivån, är energin för de elektroner som befinner sig i det högsta ockuperade tillståndet.

Utträdesarbetet  $\Phi$  är den energi som krävs för att ta en elektron från  $\mathbf{E}_{\mathbf{F}}$  till vakuumnivån (ut ur materialet).



#### XPS / ESCA

X-ray photoelectron spectroscopy / Electron spectroscopy for chemical analysis

Röntgenstrålning med känd energi (hv) ger fotoemission av elektroner vars kinetiska energi ( $E_k$ ) mäts. Utträdesarbetet  $\Phi$  är känt, och elektronens bindningsenergi ( $E_h$ ) kan då beräknas.

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi$$

 $E_b$  är karaktäristisk för varje element, och varierar med oxidationstillstånd och kemiska bindningar.

Koopmans teorem: Antag att jonisationsenergin = orbitalenergin hos den emitterade elektronen.



Excitation vanligen via:

Mg K<sub> $\alpha$ </sub> radiation : hv = 1253,6 eVAl K<sub> $\alpha$ </sub> radiation : hv = 1486,6 eV

#### XPS-spektra (översiktsspektrum)





(Arean är proportionell mot degenerationen, 2j+1)

När t.ex. en 3p-elektron avlägsnats, kan den återstående elektronen ha spinn "upp" eller spinn "ner". Spinn-bankopplingen för dessa är olika, vilket påverkar den detekterade bindningsenergin hos den avlägsnade elektronen.

#### Kemiska skift



Chemical shift (eV)

| Functional group   |                                | Binding Energy |
|--------------------|--------------------------------|----------------|
|                    |                                | (eV)           |
| hydrocarbon        | <u>С</u> -Н; <u>С</u> -С       | 285.0          |
| amine              | <u>C</u> -N                    | 286.0          |
| alcohol; ether     | <u>С</u> -О-Н; <u>С</u> -О-С   | 286.5          |
| Cl bound to carbon | <u>C</u> -Cl                   | 286.5          |
| F bound to carbon  | <u>C</u> -F                    | 287.8          |
| carbonyl           | <u>C</u> =O                    | 288.0          |
| amide              | N- <u>C</u> =O                 | 288.2          |
| acid; ester        | О <b>-<u>С</u>=</b> О          | 289.0          |
| urea               | N- <u>C(</u> =O)-N             | 289.0          |
| carbamate          | O- <u>C(</u> =O)-N             | 289.6          |
| carbonate          | O-C(=O)-O                      | 290.3          |
| 2F bound to carbon | -CH2 <u>C</u> F2-              | 290.6          |
| 3F bound to carbon | -CF <sub>3</sub>               | 293-294        |
| carbonyl           | C= <u>O;</u> O-C= <u>O</u>     | 532.2          |
| Alcohol; ether     | С- <u>О</u> -Н; С- <u>О</u> -С | 532.8          |
| ester              | C-O-C=O                        | 533.7          |

Table 3. Typical C 1s and O 1s binding energies for organic samples\*

\* The observed binding energies will depend on the specific environment where the functional groups are located. Most ranges are ± 0.2 eV, but some (e.g. flurocarbon samples) can be larger.

Intensity (Arb. units)

#### Primär användning av XPS

- Elementaranalys (alla element utom H och He) och kvantitativ analys av sammansättning.
- Information om de kemiska tillstånden hos respektive element.
- Ger elektronstruktur och elektronisk tillståndstäthet i t.ex. fasta material eller molekyler (d.v.s. MOenergier och/eller bandstruktur).
- Den kemiska informationen är vad som främst skiljer XPS från andra metoder för elementaranalys.

## Övergångar i yttre skal (valensskal)

Egenskaperna domineras av strukturen hos s.k. *frontier orbitals*, dvs HOMO och LUMO, och skillnaden mellan dessa, 'HOMO-LUMO *gap*'.

LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital* HOMO: *highest occupied molecular orbital* 

Möjliga MO:Bindande:  $\sigma$ ,  $\pi$ Antibindande:  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ Icke-bindande: n

~10-200 nm





## Vad händer efter en elektronexcitation?

- Intern omvandling  $S_n \rightarrow S_1$ (*internal conversion*)
- Vibrationsdeaktivering
  (intramolecular vibrational redistribution)
- Resonant energiöverföring (resonance energy transfer, FRET)
- Livstidsförkortning, utan emission (*quenching*)
- Övergång (tunnling) till tripletttillstånd (*intersystem crossing*)
  - $\rightarrow$  fosforescens.





#### Avvikelser från Kashas regel



#### Vad avgör om intersystem crossing inträffar?



J. Chem. Phys. 154, 234301 (2021); doi: 10.1063/5.0056299

C-I Distance

#### Evolutionärt val av kvävebaser

Adenin (6-aminopurin)



2-Aminopurin



Båda binder lika starkt till tymin via två vätebindningar, och kan stabilisera nukleinsyrastrukturer. Varför 'valde' naturen adenin?

Efter UV-excitation återgår adenin till grundtillståndet efter ~ ps, i 2-aminopurin har det exciterade tillståndet en livstid omkring 20-30 ns. Skillnaden beror på snabb intern omvandling hos adenin, och en '*molecular funnel*' som starkt favoriserar återgång till grundtillståndet för adenin, men inte för 2-aminopurin.

Längre livstid i ett exciterat tillstånd ökar risken att excitationsenergin orsakar reaktioner som förändrar molekylen.

 $\rightarrow$  Lägre risk för mutationer via fotokemiska reaktioner i adenin!

Av samma skäl används 2-aminopurin ofta vid mutagenes!

### "Vertikala" övergångar

Franck-Condons princip: Elektroniska övergångar sker snabbt (10<sup>-15</sup> s) i förhållande till atomkärnornas rörelser, och antas ske under konstant kärn-kärn-avstånd.

Efter övergången anpassas kärn-kärn-avståndet till den nya elektronkonfigurationen.

Övergångar mellan tillstånd med stort överlapp mellan vibrationstillståndens vågfunktioner är mest sannolika.

Beräkna överlappsintegralen!



# Franck-Condon och vibrationsstruktur

Möjligt, men

inte sannolikt!

 $S_1$ 

 $S_0$ 

'Typiskt' utfall; excitation till v > 0



OBS! Regeln  $\Delta v = \pm 1$  gäller EJ vid samtidig elektronövergång!



### Overgångsdipolmoment vid elektronövergång

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \qquad \hat{\mu} = \sum q_i \hat{r}_i$$

I Born-Oppenheimerapproximationen är  $\psi = \psi_{\rho l}(r)\psi_{\nu ih}(R)$  $\psi_f = \psi_{f,el} \ \psi_{f,vib}$  $\mu_{fi} = -e \left[ \psi_{f,el}(r) \psi_{f,vib}(R) \ r \ \psi_{i,el}(r) \psi_{i,vib}(R) \ dr dR = \right]$  $= -e \int \psi_{f,el}(r) r \psi_{i,el}(r) dr \int \psi_{f,vib}(R) \psi_{i,vib}(R) dR$ Elektroniskt övergångs-Vibrationsöverlapp dipolmoment  $S(v_f, v_i)$ Intensiteten i övergången (sannolikheten)  $\propto \mu_{_{fi}}^{^2}$  $\mu_{fi}^{2} \propto \left(\int \psi_{f,el}(r) r \psi_{i,el}(r) dr\right)^{2} \left(\int \psi_{f,vib}(R) \psi_{i,vib}(R) dR\right)^{2}$  $\Psi_i = \Psi_{i,el} \ \Psi_{i,vib}$ 

Ger urvalsreglerna för elektronövergångar Franck-Condon-faktor

#### Vibrationsstruktur i elektronövergångar

Kollisioner och bindningar till omgivande molekyler breddar absorptionstopparna i kondenserade faser.



#### Struktur i elektronspektra

Vi noterar från tidigare att vi har rotationsstruktur i vibrationsövergångar:



Vi har också vibrationsstruktur i elektronövergångar:



#### Struktur i elektronspektra

Rotationer: 0,1 – 10 cm<sup>-1</sup> 10 μeV – 1 meV

Vibrationer: 1000 – 5000 cm<sup>-1</sup> 0,1 – 0,6 eV

Elektronövergångar: 10000 cm<sup>-1</sup> – 1 eV –



#### Vibrationsstruktur

De elektroniska övergångarna (både excitation och deexcitation) sker i regel från de elektroniska tillståndens vibrationsgrundtillstånd, vilket innebär att:

- Absorptionsspektrumet speglar det exciterade tillståndets vibrationsstruktur, och
- Emissionsspektrumet speglar grundtillståndets vibrationsstruktur.





Övergången 0-0 har i regel olika energi vid excitation och emission – Stokes-skift!



#### Vibrationsstruktur

Om excitationen har liten påverkan på kärnavstånden blir absorptions- och emissionsspektra spegelbilder av varandra.

Vibrationsstrukturen är i regel regiospecifik, d.v.s. kan ofta hänföras till en specific (identifierbar) del av molekylen.

...men vissa molekyler har lite eller ingen vibrationsstruktur alls.



#### Högre grad av symmetri ger i regel mer väldefinierad vibrationsstruktur.



#### Lösningsmedelsbidrag till Stokes-skiftet

Den exciterade molekylens elektronkonfiguration inducerar polarisation i det omgivande lösningsmedlet  $\Rightarrow$  större effekt med ökande polaritet!





Liu, RSC Adv., 6, 94833 (2016), DOI: 10.1039/c6ra16408k