
II. ELEKTRONISKA SPEKTRA

Källor:

- D. C. Harris och M. D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy, Oxford University Press, 1978.
- J. M. Hollas, Modern spectroscopy, John Wiley, Chichester, 1992.
- M. Karplus, R. N. Porter, Atoms & Molecules, Benjamin, 1970.
- E. F. H. Brittain, W. O. George, C. H. J. Wells, Academic Press, 1970.
- G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, 1950.
- G. Herzberg, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, 1966.
- K. P. Huber och G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, 1979.
- CRC Handbook of Spectroscopy.
- T. Hase, Spektrometriset taulukot, Otakustantamo, 1984.

II.1. Spektrets ursprung

I detta kapitel diskuteras sådana spektroskopiska metoder, som härrör sig från ändringar i molekylernas elektronstruktur. De två primära processerna är **elektronisk excitation**, som är basen för bl. a. **UV-vis** spektrometrin, och **jonisering**, som ger upphov bl. a. till **ESCA**. En förklaring av termerna följer senare i detta kapitel. Dessa primära processer leder till energetiskt ofördelaktiga elektronkonfigurationer och måste således efterföljas av **relaxationsprocesser**. I de flesta fallen är relaxationen icke-radiativ, alltså ger inte strålning som kunde observeras spektrometriskt, men man kan också ha spektroskopiskt användbara relaxationsvägar, såsom **fluorescens** eller **Auger process**, som också diskuteras senare.

Eftersom man med varje foton rubbar elektronhöljets struktur i en enda molekyl, måste fenomenet beskrivas på atomär eller molekylär nivå och då måste man använda **kvantkemiska** begrepp, t. ex. orbitaler och tillstånd. Kvantkemin ger möjlighet att arbeta på olika approximationsnivåer. Man bör alltid använda den enklaste teoretiska modellen, som förmår förklara de experimentella observationerna. Å andra sidan måste man använda en modell, som faktiskt ger den rätta förklaringen. Nedan diskuteras tre olika modeller för att beskriva ursprunget av elektroniska spektra.

Enkel Förklaring

Elektroner flyttas mellan orbitaler. Man använder alltså MO bilden för att beskriva elektronernas beteende i molekylerna. I denna modell kan en foton absorberas, om fotonens energi är exakt samma som energiskillnaden mellan en ockuperad och en vakant orbital. Då exciteras en elektron till en högre energinivå. Om den infallande fotonens energi överstiger den ockuperade orbitalens orbitalenergi förmår fotonen avlägsna en elektron och molekylen joniseras.

Betrakta t. ex. kvävemolekylen N_2 . Elektronkonfigurationen är

$$N_2 : (1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g^+)^2(1\pi_g)^0$$

En foton med våglängden 145 nm orsakar en excitation $3\sigma_g^+ \rightarrow 1\pi_g$. Denna excitation visas schematiskt i figur II.1.

Denna modell är åskådlig och i flesta fall helt tillräcklig. Betrakta dock syremolekylen: elektronkonfigurationen

$$O_2 : (1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$

ger upphov till tre elektroniska tillstånd, ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Delta_g$ och ${}^1\Sigma_g^+$, mellan vilka övergångar observeras. Dessa övergångar kan ej tolkas i den enkla bilden ty elektronkonfigurationen är den samma för alla tre tillstånd. Elektronerna är bara fördelade på olika sätt i π_g orbitalen.

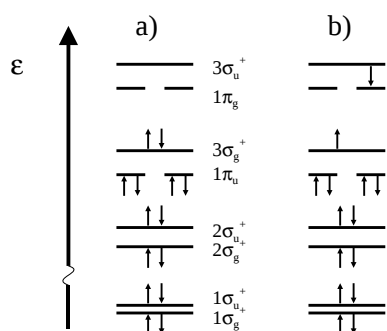


Fig. II.1. Elektronkonfigurationen hos N_2 . (a) Grundtillståndet. (b) Exciterat $3\sigma_g^+ \rightarrow 1\pi_g$.

Förbättrad Förklaring

Hela elektronhöljet byter tillstånd. Nu kan man inte prata om enskilda orbitaler utan man måste använda molekylen totala elektroniska vågfunktion som bildas av alla orbitaler tillsammans. Övergångarna sker alltså mellan elektroniska tillstånd.

Molekylen elektroniska tillstånd reflekterar elektronernas fördelning i molekylorbitalerna. De betecknas med **spektralterm**, som är etiketter med komprimerad information om tillståndets viktigaste egenskaper, det totala elektronspinn och tillståndets symmetriegenskaper. Spektraltermerna härleds från de enskilda molekylorbitalernas symmetriegenskaper.

Figur II.2. visar ett exempel av tolkningen på denna nivå. Molekylorbitalnivåerna med ockupationstalen och tillståndens spektralterm galler för syremolekylen.

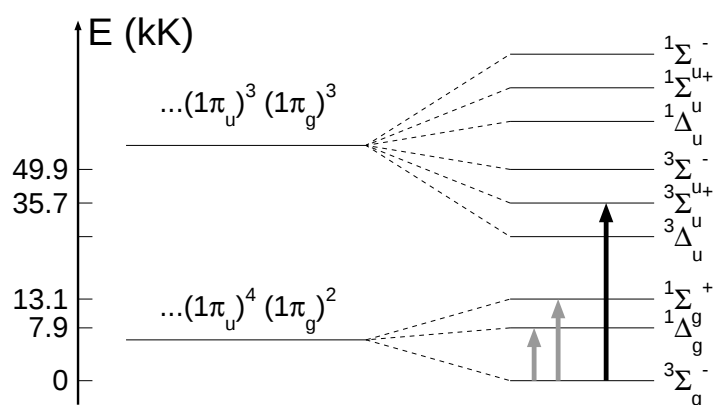


Fig. II.2. Övergångar mellan elektroniska tillstånd.

Avancerad Förklaring

Övergångar mellan **rovibroniska tillstånd**. Skriv den totala vågfunktionen för molekylerna i Born-Oppenheimer approximation

$$\Psi(r, R) = \chi_{\lambda}^{\ell}(R) \Psi_{el, \ell}(r, R). \quad (II.1)$$

Denna vågfunktion beskriver samtidigt både kärnornas och elektronernas rörelser. Vågfunktionen $\Psi_{el, \ell}(r, R)$ är den totala elektroniska vågfunktionen som bestämmer i vilken potentialenergi kurva kärnorna rör sig. Vågfunktionen $\chi_{\lambda}^{\ell}(R)$ beskriver kärnornas rörelser, dvs. vibrationer, i den potentialenergi som elektronerna bestämmer. Då ser man, att övergångarna sker från ett tillstånd med givna vibrations- och rotationskvantal och ett givet elektroniskt tillstånd till ett annat **rovibroniskt tillstånd**.

Ett exempel på den avancerade rovibroniska tolkningen visas i figur II.3. I figuren visas de smala linjerna för övergångarna till de enskilda vibrationsnivåerna. De ligger så nära varandra, att instrumentet oftast inte förmår skilja åt dem utan man ser ett brett enveloppband som också visas i figuren. I syre kan vibrationsövergångarna observeras, såsom figur II.3.(b) illustrerar.

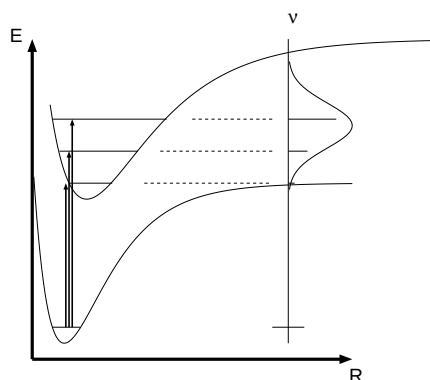


Fig. II.3. Rovibroniska övergångar mellan elektroniska tillstånd. (a) Övergångar från det elektroniska grundtillståndets vibrationsnivå 0 till det elektroniskt exciterade tillståndets vibrationsnivåer schematiskt. De betecknas 0,0, 1,0, 2,0 osv.

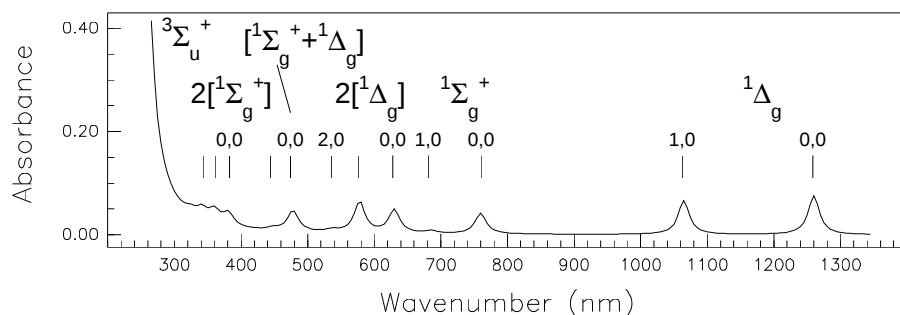


Fig. II.3. Rovibroniska övergångar mellan elektroniska tillstånd. (b) Spektrum av rovibroniska övergångar i O_2 molekylen i gasfas. Övergångarna är från det elektroniska grundtillståndet ${}^3\Sigma_g^-$ till de elektroniskt exciterade tillstånden ${}^1\Delta_g$, ${}^1\Sigma_g^+$ osv.

Jodmolekylen i gasfas är ett annat fall där vibrationsnivåerna observeras i det elektroniska spektret. Detta undersöks i en laboration.

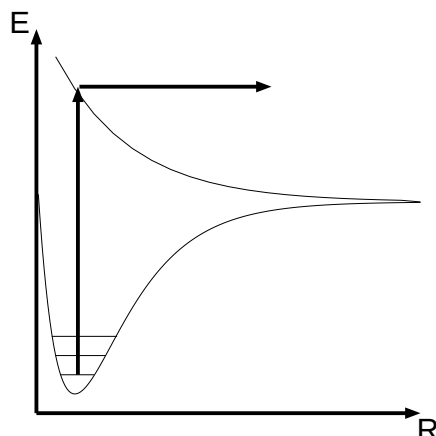


Fig. II.4. Dissociation schematiskt.

Fenomen som **fotodissociering** (se figur II.4.) eller **predissociering** (figur II.5.) kan bekvämt tolkas med denna modell. Fotodissociering betyder att molekylen absorberar en foton och övergår därmed till ett elektroniskt tillstånd som är repulsivt, vilket gör att molekylen spjälks. Predissociering betyder att molekylen exciteras till ett attraktivt elektroniskt tillstånd men molekylen kan hoppa till en repulsiv potentialenergikurva av samma symmetri och dissociera. Normalt skulle dissociering naturligtvis ske först när den infallande fotonens energi överskrider det exciterade tillståndets dissocieringsnivå. Vid predissociering sker dissocieringen vid en lägre energi än väntat.

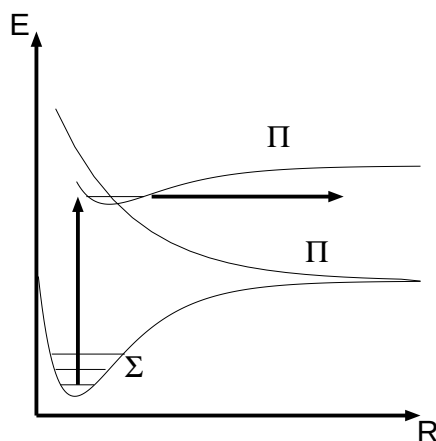


Fig. II.5. Predissociering schematiskt.

II.2. Vilka metoder?

UV-vis

I **UV-vis** spektrometrin studerar man elektroniska excitationer i det synliga och nära UV området. Metoden kallas ofta **spektrofotometri**. Den används oftast för **kvantitativ analys** av ämnesmängder. Man kan ibland se vissa för funktionella grupper karakteristiska drag i spektret och därigenom få en uppfattning om molekylens struktur, se avsnittet för **kromoforer**.

UV-vis spektrometri är med bred marginal den vanligaste metoden i detta kapitel. En spektrofotometer finns i varje kemiskt laboratorium. Det finns även andra relaterade metoder för kvantitativ analys, t.ex. atomabsorptionspektrometri (AAS).

UPS

I **UPS**, **UV Photoelectron Spectroscopy** eller **UV fotoelektronspektroskopi** används hårt UV ljus för att jonisera molekylen. Den avlägsnade fotoelektronen kommer från en valensorbital och beskriver således molekylens bindningar.

UPS är en mycket känslig metod, som ofta visar vibrationsfinstruktur i spektrallinjerna. Den används närmast i forskning.

ESCA

I **XPS**, **X-ray Photoelectron Spectroscopy** eller **röntgenfotoelektronspektroskopi** används röntgenstrålning för att jonisera molekyler. Då analyserar man fotoelektroner från de inre skalerna. Metoden ger materialets grundämnessammansättning men kemiska förskjutningar observeras också. Därav smeknamnet **ESCA**, **Electron Spectroscopy for Chemical Analysis**. Metoden används för att studera fasta ytor.

Fluorescens

Fluorescensspektrometri innebär, att man analyserar efterglödet av ett prov, som har exciterats med en ljuspuls. Det viktigaste tillämpningsområdet är kvantitativ analys.

Auger

Auger spektra förekommer ofta i samband med röntgenfotoelektronspektra och används för grundämnesanalys. De berättar om detaljerna av de högt exciterade och joniserade elektroniska tillstånden.

II.3. Beer-Lamberts lag

Den grundläggande frågan i spektrometrin, såväl i spektrofotometrin som i infraröd-spektrometrin, är hur mycket ljus provet fångar (*absorberar*) och hur mycket det släpper igenom (*transmitterar*) vid varje våglängd.

Transmittans

definieras som

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (II.2)$$

där I_0 är infallande intensitet (som fås från referensstrålen) och I är intensiteten efter provet.

Absorbans

är

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \log_{10}(1/T). \quad (II.3)$$

Observera, att provets absorbans och transmittans beror på den våglängd eller ljusfrekvens, som används. Därför borde man egentligen skriva $A(\nu)$ och $T(\nu)$ samt förstås $I(\nu)$ och $I_0(\nu)$.

Lambert-Bouguers lag¹²

säger att varje prov har en karakteristisk förmåga att absorbera ljus. Denna förmåga uttrycks med hjälp av en **absorptionskoefficient** $\gamma(\nu)$. Den relativa intensitetsförminskningen är

$$dI(\nu) = -\gamma(\nu)I(\nu)dx. \quad (II.4)$$

Om kvettens dimension (provlagrets tjocklek) är ℓ är ljusintensiteten efter provet

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\gamma(\nu)\ell}. \quad (II.5)$$

Man kan direkt avläsa från Lambert-Bouguers lag att absorbans A kan skrivas som

$$A(\nu) = \gamma(\nu)\ell, \quad (II.6)$$

där absorptionskoefficienten $\gamma(\nu)$ förstås är modifierad för att innehålla modulus.

¹ Pierre Bouguer (1698 - 1758). Kungliga professorn i hydrografi i Le Havre.

² Johann Lambert (1728 - 1777). Tysk fysiker, astronom och matematiker. Sitt viktigaste bidrag gjorde han inom värmestrålningens egenskaper. Hans namn förknippas också med en lag som säger hur värmestrålningens intensitet från en het yta beror på vinkeln.

Beer-Lamberts lag³

säger att provets förmåga att absorbera beror dels på de *enskilda molekylernas förmåga* att absorbera ljus och dels på *antalet molekyler* (halten). Absorptionskoefficienten γ kan spjälkas upp till dessa två bidrag och (II.6) kan skrivas som

$$A(\nu) = \epsilon(\nu) \cdot C \cdot \ell, \quad (\text{II.7})$$

där koncentrationen C och strålgångens längd i kyvetten, ℓ bestämmer antalet molekyler. Molekylernas inneboende förmåga att absorbera ges som en **molar absorptionskoefficient** ϵ . Den molara absorptionskoefficienten ϵ beror endast på det absorberande ämnets egenskaper.

Observera, att absorbansen är direkt proportionell mot halten. Transmittansen är inte det.

Den molara absorptionskoefficienten ϵ kallas i äldre litteratur för **extinktionskoefficient**. SI-enheten för den molara absorptionskoefficienten är $\text{m}^2\text{mol}^{-1}$. I den äldre litteraturen lämnas enheten för "extinktionskoefficienten" ofta ospecificerad. Den vanligaste (men ingalunda enda möjliga) enheten är $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$.

Den molara absorptionskoefficienten beror på våglängden, $\epsilon = \epsilon(\nu)$, och anges för en viss våglängd. Om man vill poängtera molekylen absorptionsegenskaper oavsett halten kan man rita $\epsilon(\nu)$ i stället för det vanliga absorptionsspektret $A(\nu)$. Formen av dessa två spektra är exakt den samma, den enda skillnaden är linjernas höjd. Den molara absorptionskoefficienten för porfinets starkaste absorptionslinje vid 397 nm är $26303 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$. Denna absorption ger molekylen en stark grön färg.

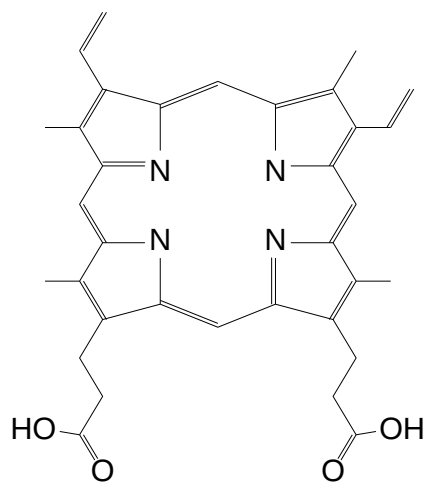


Fig. II.6. Porfin.

³ August Beer (1825 - 1863). Tysk fysiker. Professor vid Bonn universitet. Han specialicerade sig i optik, elastomekanik och elektrostatik.

II.4. Karakteristiska övergångar i UV-vis

I spektrofotometrin mäter man skillnader i orbitalenergierna. Ju större är gapet mellan den besatta och den vakanta orbitalen desto mera energi krävs det för excitationen och vid desto kortare våglängd observeras signalen. Det vanliga **spektrala området** i UV-vis-spektrometrin sträcker sig från 200 till 800 nm. Vid kortare våglängder än 200 nm börjar luften i spektrometern, både kväve och syre, absorbera starkt och täcker alla övriga signaler. Vid längre våglängder än 800 nm observerar man främst vibrationsövergångar i stället för elektroniska excitationer.

Skillnaden mellan de ockuperade och vakanta molekylorbitalernas orbitalenergier bestämmer absorptionsvåglängderna. I många fall har de olika orbitaltyperna i organiska molekyler karakteristiska orbitalenergier och således förekommer signalerna i typiska delar av spektret. Även andra faktorer än molekylformeln, bl.a. lösningsmedlet, påverkar spektralbandets position. Därför är det svårt att på basen av absorptionsvåglängden säga vilka typer av molekylorbitaler eller kemiska funktionella grupper det finns i molekylen. Vissa funktionella grupper, som kallas **kromoforer**, kan identifieras på basen av signalens position i spektret.

Följande tumregler kan vara nyttiga:

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -övergångarna

Alifatiska molekyler har endast σ -orbitaler och då har man ett stort gap mellan de besatta σ -orbitalerna och de vakanta σ^* -orbitalerna. Spektrallinjerna ligger djupt i UV området, normalt utanför området för de kommersiella spektrometrarna. T.ex. etan absorberar vid 135 nm. Molekylerna är alltså helt genomskinliga i kommersiella spektrometrar och kan därför användas som lösningsmedel.

2. $n \rightarrow \sigma^*$ -övergångarna

De icke-bindande molekylorbitalerna n i mättade molekyler härstammar från en heteroatom med fria elektronpar. Även $n \rightarrow \sigma^*$ -övergångarna har tämligen hög energi, som motsvarar typiskt 260-200 nm. Variationerna för olika heteroatomer är stora ty orbitalenergin för heteroatomens fria elektronpar är den viktigaste faktorn. Absorptionslinjerna i spektret brukar vara mycket svaga. Molekyler som aminer, alifatiska alkoholer, alkylhalider *etc.* faller i denna klass. De utgör bra lösningsmedel för de flesta tillämpningarna. Några typiska absorptionsvåglängder ges i Tabell II.1.

3. $\pi \rightarrow \pi^*$ -övergångarna

Denna situation förekommer hos kolväten med dubbelbindningar (och trippelbind-

Tabell II.1. Typiska absorptionsväglängder för mättade organiska molekyler med en heteroatom (i nm).

		λ_{max}
O	Alkoholer	180 - 185
	Eter	180 - 185
N	Aminer	190 - 210
S	Sulfider	210 - 230
		225 - 230
X	RCl	170 - 175
	CH ₂ Cl ₂	216
	CHCl ₃	230
	CCl ₄	236
	RBr	200 - 210
	RI	255

ningar). Energiavståndet mellan den ockuperade och den vakanta π -orbitalen är mindre än gapet mellan σ -orbitaler, men för icke-konjugerade π -bindningar ligger övergångsenergin fortfarande långt i UV-området. För en molekyl med en dubbelbindning finner man en medelstark absorption vid 195 nm. Om det finns en heteroatom i närheten, är absorptionsväglängden större, t.ex. för C=C-OR ca. 200 nm och för C=C-NR₂ ca. 230 nm.

I konjugerade molekyler blir gapet för de delokaliserade orbitalerna betydligt mindre och absorptionslinjerna kan ligga nära det synliga området men fortfarande i UV. Situationen för eten, butadien och hexatrien visas i figur II.7. I aromatiska system accentueras denna effekt. Bensen har en svag absorption vid 254 nm och en medelstark vid 230 nm, naftalenmolekylens första absorptionslinje ligger vid 320 nm, antracenens vid 373 nm och perylenens vid 434 nm.

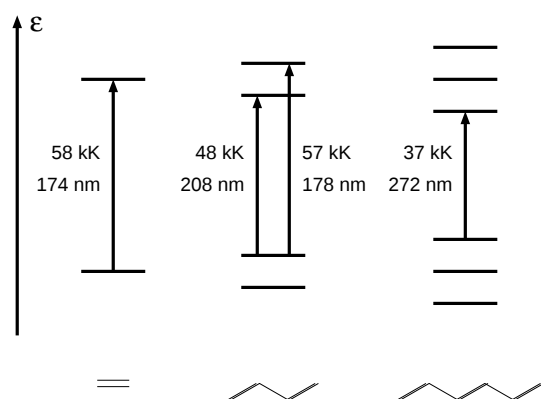


Fig. II.7. Exempel på konjugerade dubbelbindningar.

Substituenten, som ökar delokaliseringen av π -systemet flyttar absorptionen mot läng-

re våglängder. Exempel visas i Tabell II.2.

Tabell II.2. Typiska absorptionsvåglängder för monosubstituerade bensenföreningar Ph-R (i nm). Den molara absorptionskoefficienten ϵ är proportionell mot absorptionslinjens höjd.

R	λ_{max}	ϵ
H	203, 254	7400, 210
Me	206, 261	7000, 225
CH=CH-Ph	295	29000
OH	210, 270	6200, 1450
OPh	251	18300
SH	236, 280	10000, 700
NH ₂	230, 280	8600, 1430
Cl, Br	210, 257	7500, 170

4. $n \rightarrow \pi^*$ -övergångarna

Dessa övergångar är möjliga i organiska molekyler med en heteroatom bunden med en dubbelbindning till kolvätet, t. ex. i molekyler med en karbonylgrupp. Övergångsenergierna varierar beroende på heteroatomen. T. ex. R-C(O)-R absorberar vid 275 - 290 nm. Spektrallinjerna är normalt svaga.

5. $d \rightarrow d$ -övergångarna

Övergångsmetallerna som koppar eller nickel bildar lätt komplex med ligander. Metallatomens d -orbitaler deltar i komplexets koordinationsbindingar och då blir energigapet mellan de besatta och de vakanta orbitalerna kort. Absorptionslinjens våglängd är då lång så att absorptionen ofta ligger i det synliga området. Det är därför övergångsmetallernas komplex ofta har granna färger.

II.5. Kromoforer

Absorptionslinjernas positioner för funktionella grupper varierar kraftigt i olika molekyler eftersom molekylorbitalerna sträcker sig över hela molekylen. De känner av den kemiska omgivningen i hela molekylen och orbitalenergierna påverkas på motsvarande sätt. Även de svaga växelverkningarna som t. ex. vätebindningarna kan ha en stor inverkan. Därför kan man normalt *inte identifiera* funktionella grupper eller molekyler på basen av UV-vis spektret. Molekyler identifieras med vibrationspektrometri och kärnmagnetisk resonanspektrometri. Vissa molekylorbitaler är dock ganska väl isolerade från resten av elektronhöljet och kan ge en fingervisning av vilka grupper man kan söka efter i vibrationspektret.

En **kromofor** är en funktionell grupp eller bindning som ger karakteristiska spektrallinjer oberoende av den kemiska omgivningen.

T. ex en dubbelbindning orsakar en intensiv absorption nära 180 nm oberoende av molekylen. Denna linje observeras såväl i $H_2C = CH_2$ som i $XHC = CH_2$, $X_2C = CH_2$ eller cyclohexen. Om bindningen deltar i ett konjugerat system, är den inte en kromofor som skulle indikera en dubbelbindning utan absorberar vid en längre våglängd som ofta beror på den kemiska omgivningen.

En bensenring är en kromofor, som uppvisar en svag absorptionslinje nära 260 nm såväl i bensen själv som i t. ex. fenylcyclohexan. En etynstruktur $-C \equiv C-$ uppvisar en stark absorption vid ca. 190 nm och en allylgrupp $RR'C = C = CR''R'''$ vid ca. 225 nm. En aldehydgrupp har en svag absorption nära 280 nm om den inte deltar i ett konjugerat π system som t.ex. i benzaldehyd.

II.6. Övergångsmetallernas spektra

Fysikerna och kemisterna använder ofta **ligandfältteori** för att beskriva övergångsmetallernas komplexföreningar. Tanken bakom denna teori är att bindningarna mellan metalljonen och liganderna i komplexet är så svaga att den centrala metalljonen liknar en fri atom. Då kan man använda atomorbitaler för att beskriva metalljonen. Atomorbitalerna upplever dock ett elektriskt fält som liganderna orsakar (ligandfältet) och orbitalenergierna påverkas så att t. ex. alla d -atomorbitaler inte har exakt samma orbitalenergi såsom de har i fria atomer. Då kan man observera övergångar mellan de separerade d -atomorbitalnivåerna. Komplexföreningarna har ofta hög symmetri runt den centrala metalljonen, t. ex. oktaedrisk eller tetraedrisk, och det är därför brukligt att prata t. ex. om ett oktaedriskt ligandfält.

Betrakta som exempel en övergångsmetalljon med sex ligander, ML_6^{n+} , i oktaedrisk symmetri. Metalljonen har fem d -orbitaler, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ och d_{z^2} . Formen av dessa atomorbitaler visas i figur II.8.

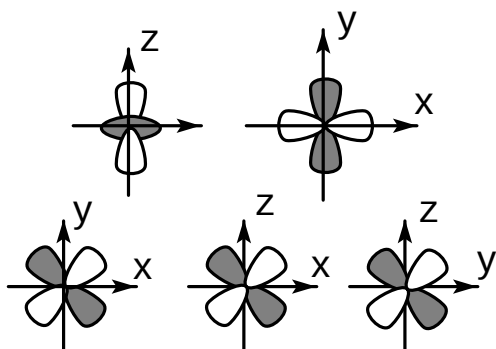


Fig. II.8. d -Atomorbitalerna.

I en komplexförening deformeras alltså den centrala metallatomens valensorbitaler p.g.a. ligandernas inverkan (**ligandfältet**), men man kan fortfarande approximativt betrakta dem som atomorbitaler.

Eftersom liganderna ligger i ett oktaedriskt fält i koordinataxlarnas riktning repellerar ligandernas elektroner starkare metallatomens elektroner i $d_{x^2-y^2}$ och d_{z^2} -orbitalerna än de övriga tre, som pekar mellan liganderna. Därför ökar orbitalenergierna av de två förstnämnda orbitalerna mera än de övriga orbitalernas och d -orbitalerna inte mera är degenererade. De modifierade orbitalenergierna under inflytandet av ligandfältet visas i figur II.9.

Orbitalenergidiagrammet i ett tetraedriskt ligandfält och i ett oktaedriskt ligandfält visas i figur II.10.

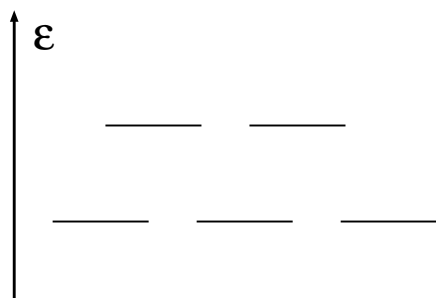
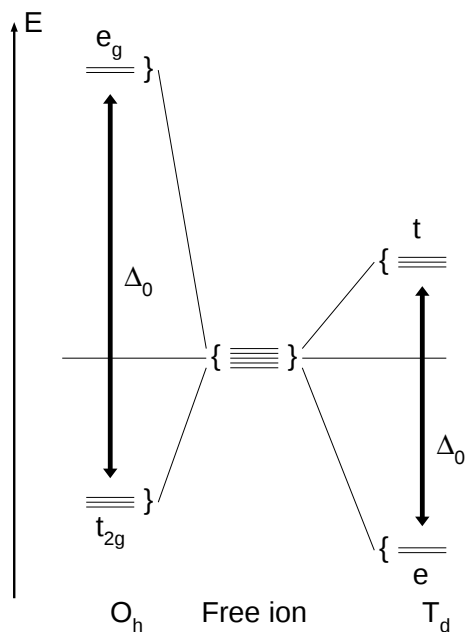
Fig. II.9. Orbitalenergierna av d -atomorbitalerna i ett oktaedriskt ligandfält.

Fig. II.10. Orbitalenergiendiagram för ett oktaedriskt och tetraedriskt ligandfält.

Exempel på värden för skillnaden i orbitalenergierna, Δ_0 , i vattenkomplex visas i tabell II.3.

Tabell II.3. Värden för Δ_0 för $M(H_2O)^{n+}$ komplex av övergångsmetalljoner.

Jon	Antalet d elektroner	Δ_0 (kK)	Jon	Antalet d elektroner	Δ_0 (kK)
Ti^{3+}	1	20.3	Mn^{2+}	5	7.5
V^{3+}	2	18.0	Fe^{3+}	5	14.0
V^{2+}	3	11.8	Fe^{2+}	6	10.0
Cr^{3+}	3	17.6	Co^{2+}	7	10.0
Cr^{2+}	4	14.0	Ni^{2+}	8	8.6
Mn^{3+}	4	21.0	Cu^{2+}	9	13.0

Elektronernas placering i dessa orbitaler skulle enligt Aufbau-principen ske så att man först fyller de orbitaler som har lägre energi och sedan de med högre orbitalenergi. De första elektronerna placeras i var sin orbital med α -spinn men sedan måste man bilda elektronpar. Det krävs en energi P för att bilda ett elektronpar eftersom elektronerna då måste placeras nära varandra. Om denna energi är mindre än skillnaden i orbitalenergierna, Δ_0 , är det energetiskt fördelaktigt att fylla orbitalerna enligt Aufbau-principen. Om det är energetiskt dyrare att bilda ett elektronpar än att placera en elektron i en orbital med högre orbitalenergi, dvs. P är större än Δ_0 , placeras varje elektron i sin egen orbital. Ett **“low spin”-system** innebär att man fyller orbitalerna i en komplexförening så att orbitalerna med lägre orbitalenergi fylls först även om man måste bilda elektronpar. Ett **“high spin”-system** innebär att man fyller orbitalerna med högre orbitalenergi hellre än att man bildar elektronpar.

II.7. Franck-Condonprincipen

En **vertikal excitation** är en elektronisk excitation, som sker så snabbt, att kärnorna inte hinner anpassa sig till den nya potentialenergikurvan under excitationen. I en **adiabatisk excitation** ändras molekylens geometri under processen. Dessa övergångar illustreras i figur II.11. En adiabatisk övergång lyder alltså inte Born-Oppenheimerprincipen. Så gott som alla elektroniska övergångar är vertikala.

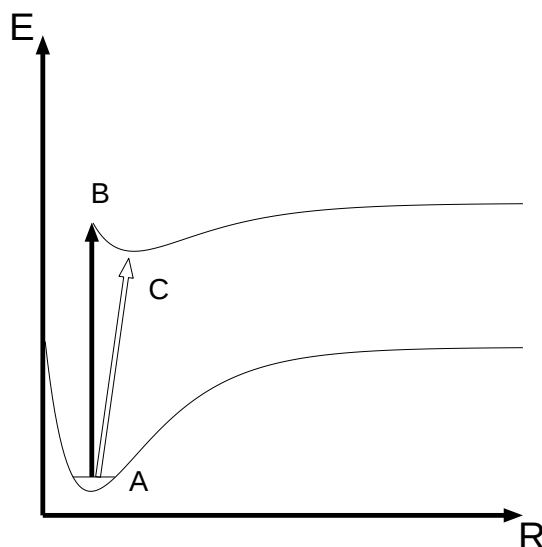


Fig. II.11. En vertikal övergång (A-B) och en adiabatisk övergång (A-C).

Franck-Condonprincipen⁴⁵ säger, att en vertikal excitation har låg intensitet om den sker till ett rovibroniskt tillstånd i ofördelaktig vibrationsfas, dvs. låg vibrationsväg-funktion. Franck-Condonprincipen visas schematiskt i figur II.12.

Franck-Condoneffekten påverkar absorptionslinjernas form i UV-vis spektrometrin. Principen bakom Franck-Condonprofilerna visas i figur II.13. Strängt taget sker övergångarna alltid från det elektroniska grundtillståndets lägsta vibrationsnivå till någon av det exciterade tillståndets vibrationsnivåer såsom figuren visar. Därför används i figuren också det exciterade tillståndets vibrationskvanttal v' för att numrera övergångarna. I praktiken ser man inte i spektret de enskilda övergångarna utan bara en bred strukturlös enveloppkurva. Bandets form följer dock de underliggande övergångarnas intensiteter.

⁴ James Franck (1882 - 1964). Amerikansk fysiker, född i Tyskland. Delade Nobel-priset år 1925 med Gustav Hertz för arbeten inom kvantmekanik, speciellt teorin för bombardering av atomer med elektroner.

⁵ Edward Uhler Condon (1902 - 1974). Amerikansk fysiker. Professor vid Princeton universitet och Washington universitet. Direktör vid U.S. National Bureau of Standards. Han forskade i kvantmekanikens teoretiska grundvalar.

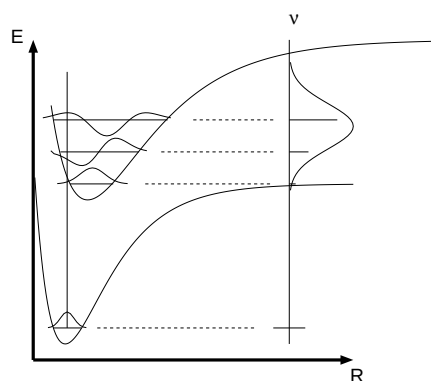


Fig. II.12. Franck-Condonprincipen.

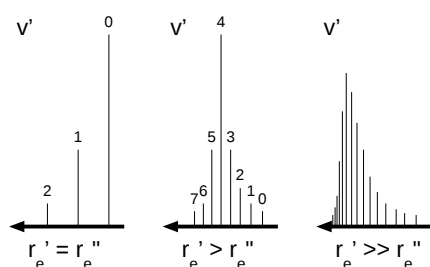


Fig. II.13. Franck-Condonprofiler.

Franck-Condoneffekten är en följd av att sluttillståndet måste beskrivas som en potentialenergikurva med vibrationstillstånd. Därför gäller principen lika väl för fotoelektron-spektroskopin. Upplösningen i UPS är ofta så bra att vibrationsfinstrukturen kan urskiljas. Figur II.14. visar formaldehyds ultraviolett fotoelektron-spektrum som har åstadkommit med *HeI* väckning. De elektroniska tillstånd har tillordnats med molekylorbitalernas symboler.⁶

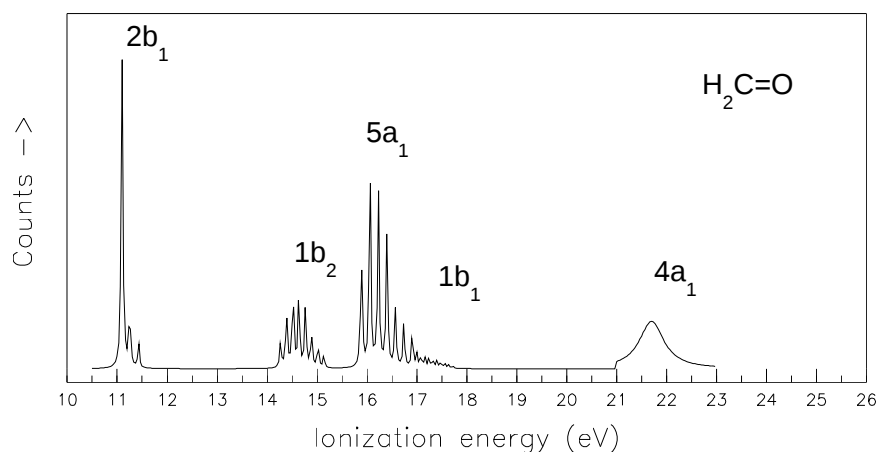


Fig. II.14. Franck-Condonprofiler i formaldehyds UPS.

⁶ Data är tagna ur C. R. Brundle *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1451.

II.8. Spektrallinjernas form

Spektroskopiska övergångar sker mellan två väldefinierade skarpa energinivåer vilket gör att spektrallinjen borde vara smal. I matematisk form brukar man beskriva en sådan idealiserad **linjeform** med **Diracs deltafunktion**⁷ $\delta(x - x_0)$ som är oändligt smal och oändligt hög. I verkligheten har spektrallinjerna en viss ändlig bredd och då måste man använda mera realistiska matematiska funktioner för att beskriva en spektrallinje. En sådan matematisk beskrivning kallas **linjeformsfunktion**. De vanligaste funktionerna som används för spektrallinjer är Gauss och Lorentz kurvor.

I det reella livet verkar många mekanismer som breder ut spektrallinjerna. En del av dem är *instrumentberoende*. Spektrometern har en **upplösningsförmåga** (*resolution*) som gör, att den inte kan återge oändligt smala linjer utan inför en viss bredd till spektrallinjen. Dessa effekters andel i linjeformsfunktionen brukar kallas **instrumentfunktion**.

Den spektrometriska breddningen av spektrallinjerna härstammar från det, att övergången inte sker mellan två energinivåer utan man har ett antal närbelägna energinivåer från / till vilka övergången kan ske. T. ex. vid elektroniska övergångar är sluttillståndet inte en enda energinivå utan någon av de många vibrationsnivåerna i det elektroniskt exciterade sluttillståndet såsom diskussionen om Franck-Condonprincipen visar. En spektrometer förmår sällan urskilja de olika vibrationsnivåerna utan signalerna smälter ihop till ett brett band. De enskilda vibrationsnivåerna är vidare fördelade till rotationsfinstruktur vilket gör att vibrationstrukturen blir bredare och allt svårare att upptäcka då temperaturen ökar eftersom molekylen börjar rotera allt häftigare. Figur II.15. visar spektret av $[(C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ vid olika temperaturer. Vid flytande heliums temperatur är rotationsrörelsen obefintlig och vibrationsdetaljer kan urskiljas. Vid flytande kväves temperatur kan man ännu se litet vibrationsfinstruktur men vid rumstemperatur har hela finstrukturen suddats ut.

En jämn linjeformsfunktion som döljer finstrukturen kallas **enveloppkurva** (*verhökäyrä*, eng. *envelope*).

Många andra fysikaliska processer än temperaturen kan ge upphov till spektrometrisk breddning av spektrallinjerna. Ett viktigt exempel är de intermolekylära växelverkningsarna bl. a. med lösningsmedlet. Man kan studera molekylen elektriska egenskaper genom att jämföra spektra som är körda i olika lösningsmedel.

Spektrallinjens linjebredd mäts som fulla bredden vid spektrallinjens halva höjd. Denna storhet betecknas som **FWHH** (*full width at half height*). Figur II.16. illustrerar denna storhet.

⁷ Paul Adrien Maurice Dirac (1902 - 1984). Engelsk fysiker. Fick Nobel-priset år 1933 för utvecklandet av den relativistiska kvantmekaniken.

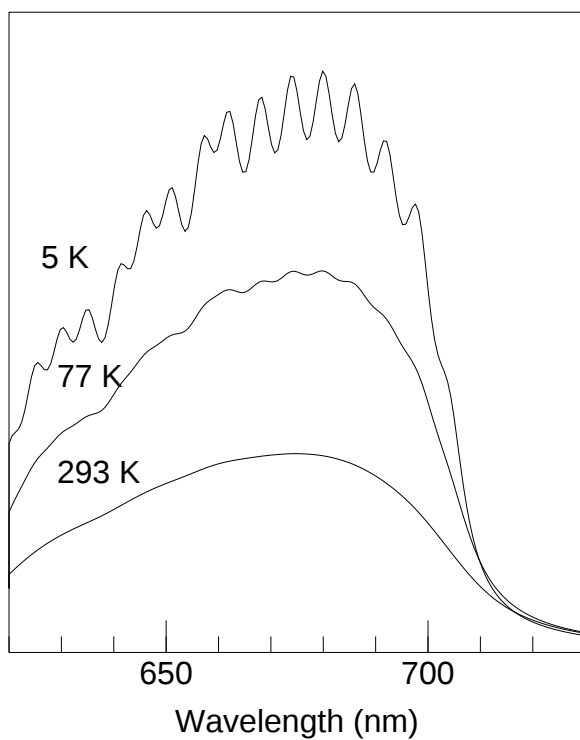


Fig. II.15. Absorptionspektret av $[(C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ vid olika temperaturer.

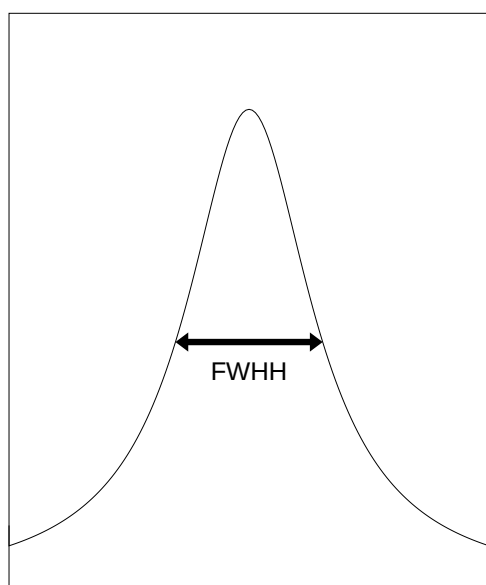


Fig. II.16. Spektrallinjens bredd.

De reella linjeformerna beskrivs matematiskt oftast med hjälp av en **Lorenz kurva**⁸

$$S_L(x, x_0) = A_0 \frac{1}{1 + (x - x_0)^2} \quad (II.8)$$

⁸ Hendrik Antoon Lorentz (1853 - 1928). Holländsk fysiker. Delade Nobel-priset år 1902 med Pieter Zeeman för arbeten gällande den elektromagnetiska teorin.

eller en **Gauss kurva**⁹

$$S_G(x, x_0) = A_0 e^{-(x-x_0)^2}, \quad (II.9)$$

där A_0 är intensiteten vid maximet och x_0 är maximets läge. Parametern som beskriver linjebredden har lämnats bort för enkelhetens skull.

Atomernas spektra uppvisar smala skarpa spektrallinjer eftersom den viktigaste orsaken för breda enveloppkurvor i molekylernas spektra, vibrationsrörelserna, inte förekommer i atomer eller joner. Därför kan man ibland i atomernas och jonernas spektra observera en viss finstruktur som orsakas av subtila detaljer i elektronhöljets struktur.

⁹ Karl Friedrich Gauss (1777 - 1855). Tysk matematiker. Hans viktigaste bidrag gäller talteorin och tillämpningar av matematik inom astronomin, fysiken (elektricitet och magnetism) och geodesin.

II.9. UV-visspektrometer

En **UV-visspektrometer** (**spektrofotometer**) visas schematiskt i figur II.17. Huvuddelarna är ljuskällan, monokromatorn, stråldelaren, provkammaren och detekterings-systemet.

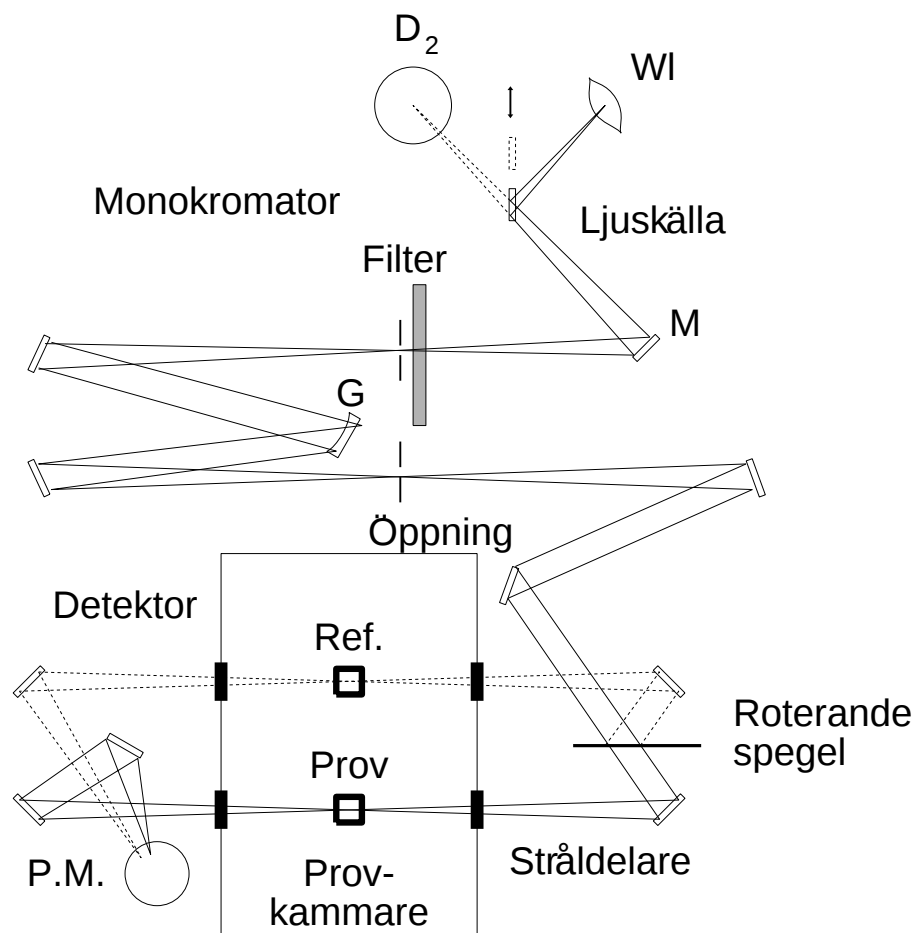


Fig. II.17. UV-visspektrometer schematiskt. Symbolerna är D_2 för deuteriumlampa; Wl för wolframlampa; G för gitter; M för spegel; $P.M.$ för fotomultiplikator.

Ljuskällan (eng. *light source*) i en UV-visspektrometer bör ha hög intensitet över instrumentets hela område, vilket i kommersiella spektrometrar är från 190 till 700 nm. Därför används normalt två olika lampor, en deuteriumlampa för UV-området från 190 nm upp till ca. 350 nm och en wolframlödlampa (eng. *tungsten filament lamp*) för det synliga området. I många spektrometrar har man dubbla uppsättningar optiska komponenter (närmast gitter) också, en för UV-området och en för det synliga området. Man brukar i sådana fall byta optik samtidigt som man byter lampa. Detta sker självfallet automatiskt i de moderna spektrometrarna, operatören behöver inte fundera på det. Däremot måste

man beakta detta vid tolkning av spektret emedan en diskontinuitet kan uppstå i spektret då lampan byts.

Monokromatorn (eng. *monochromator*) är en optisk komponent, som separerar de olika våglängderna i ljuset med ett **prisma** eller ett **gitter** och väljer en våglängd i taget. Monokromatorns **brännvidd** bestämmer hur bra **upplösning** man kan uppnå med instrumentet, dvs. hur fina detaljer man kan urskilja i spektret. I vanliga laboratorieinstrument är upplösningen ca. 0.5 nm. I det normala arbetet varierar den faktiska upplösningen beroende på provet. Om provet absorberar litet måste man släppa mycket ljus igenom monokromatorn till provet. Då öppnar man **aperturen** (eng. *slit*) vilket leder till att det ryms ett bredare våglängdsintervall igenom monokromatorn och *upplösningen blir sämre, men känsligheten bättre*.

Eftersom spektrofotometrar används främst för kvantitativ analys är den viktigaste storheten i spektret bandens absorbanter. De tillåter operatören att bestämma halten med hjälp av Beer-Lamberts lag. En absorbansmätning kräver att man mäter intensiteten av den infallande strålen, I_0 och intensiteten efter provet, I . Detta gör man genom att använda två strålar, en **referensstråle** för att mäta I_0 och en stråle genom provet. I referensstrålen brukar man lägga en kyvett med rent lösningsmedel för att eliminera lösningsmedlets absorption. En stråldelare (eng. *beam splitter*) styr strålen alternerande till referensen och till provet. Den är oftast en roterande spegel där man har borrarat hål på vissa ställen så att den är transparent. Rotationen av spegeln synkroniseras med spektrometers detektor, så att spektrometern vet när den mäter provet och när referensen.

Provkammaren (eng. *sample compartment*) är konstruerad så att man lätt kan installera olika typer av provhållare och mät huvuden i instrumentet.

Detektorn är i äldre instrument ett fotomultiplikatorrör. I moderna instrument används oftast en halvledarkomponent, en fotodiod eller en fototransistor. Numera förekommer ofta också en bred detektor som består av en rad mycket smala fotodioder bredvid varandra (**diodraddetektor**, eng. *diode array*) så att man kan avläsa hela spektret på en gång utan att behöva vrida på monokromatorns gitter. Den nyaste teknologin använder sig av videokameror (**CCD detektor**).

II.10. Laboratorietekniker

Det man oftast studerar med en spektrofotometer är lösningar. Även fasta prov och gaser kan analyseras, men detta kräver speciella provhållare och kyvetter.

En vanlig vätskekyvett med hatt visas i figur II.18. Den är gjord av optiskt glas eller plast. För UV-området måste **kvartskyvetter** eller **plastkyvetter** användas eftersom optiskt glas är transparent endast i det synliga området ovanför 350 nm och kan ge spuriösa blåa fluorescenssignaler om de belyses med UV-ljus. Kvartskyvetter är användbara ända ner till 180 nm.

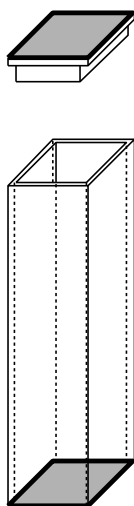


Fig. II.18. En vanlig vätskekyvett.

Kyvetterna för UV-vis arbete har normalt två polerade fönster eller väggar genom vilka strålen passerar. *Rör inte vid de polerade fönstren* så att fett och annan smuts från fingrarna fastnar vid dem. Kyvettens optiska ytor kan rengöras försiktigt med aceton och mjukt papper vid behov. Plastkyvetterna är engångsvaror och slängs efter användning.

Valet av lösningsmedel påverkar också analysmöjligheterna vid korta våglängder eftersom själva lösningsmedlet kan absorbera. Då döljs alla signaler från provet. I Tabell II.4. visas vid vilken våglängd några av de vanligaste lösningsmedlen börjar absorbera och blir oanvändbara.

Tabell II.4. Gränsvåglängder för vissa lösningsmedel.

Lösningsmedel	$\lambda_{Gr\ddot{a}ns}$ (nm)	Lösningsmedel	$\lambda_{Gr\ddot{a}ns}$ (nm)
Vatten	180	Metylendiklorid	238
Dietyleter	210	Kloroform	252
Etanol	210	Koltetraklorid	268
Isooktan	215	Bensen	285
Metanol	215	Xylen	300
Cyclohexan	220	Pyridin	312
Isopropanol	222	Aceton	335
Dioxan	226		

Spektrofotometrisk bestämning av halter baserar sig på Beer-Lamberts lag. Lagen säger, att absorbansen beror lineärt av halten. Man använder alltså en modifierad "molar absorptionskoefficient" ϵ som leder till ekvationen

$$A = \epsilon \cdot c. \quad (II.10)$$

Analysen görs på följande sätt:

- Tillverka tre prov med exakt kända halter av det aktuella ämnet. En referens som innehåller bara lösningsmedel skall hela tiden finnas i en kyvett i referensstrålen.
- Välj ett prov och kör hela spektret. Välj den lämpligaste spektrallinjen, oftast den starkaste, och använd den linjens absorbans.
- Bestäm absorbansen för alla tre kända prov vid den valda våglängden och rita en kalibreringskurva.
- Mät absorbanserna av de okända proven och avläs halterna från kalibreringskurvan.

Eftersom spektrallinjens bredd beror på att man har flera absorptioner nära varandra brukar man i omsorgsfullt arbete beakta dem alla genom att använda *arean under spektrallinjen* i stället för enveloppkurvans höjd.

Observera, att kalibreringskurvan bör vara en *rät linje*. I princip bör den gå genom origo, men i praktiken gör störsubstanserna och instrumentets osäkerhet att kurvan ofta har ett intercept. En typisk kalibreringskurva visas i figur II.19. En precis likadan kalibreringskurva används även om man mäter arean i stället för höjden. Då är arean proportionell mot halten. De okända proven bör falla i det kalibrerade området.

Observera, att absorbansvärden över 2 ger suspekta resultat. I sådana fall bör man späda ut lösningarna i stället.

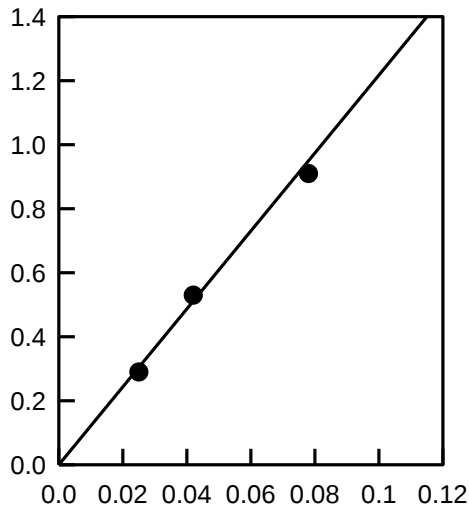


Fig. II.19. En typisk kalibreringskurva.

Absorbanserna vid en given våglängd för två olika föreningar A och B i samma lösning är additiva,

$$A(\lambda) = \epsilon_{\lambda,A} \cdot c_A + \epsilon_{\lambda,B} \cdot c_B. \quad (II.11)$$

Detta tillåter kemisten att analysera lösningar med flera komponenter även om spektrallinjerna delvis täcker varandra. Låt absorptionsmaxima för de rena komponenterna, λ_1 och λ_2 , ligga nära varandra. Man bestämmer de modifierade molara absorptionskoefficienterna $\epsilon_{A,1}$, $\epsilon_{A,2}$, $\epsilon_{B,1}$ och $\epsilon_{B,2}$ från kända rena lösningar. Sedan mäter man det okända provets absorbanser vid de två våglängderna. Låt de uppmätta absorbanserna vara A_1 respektive A_2 . Nu kan man bilda ekvationssystemet

$$\begin{cases} \epsilon_{A,1} \cdot c_A + \epsilon_{B,1} \cdot c_B = A_1 \\ \epsilon_{A,2} \cdot c_A + \epsilon_{B,2} \cdot c_B = A_2 \end{cases} \quad (II.12)$$

och lösa de okända halterna c_A och c_B .

Om man mäter en serie olika blandningar av två ämnen I och J så att den totala halten

$$c_{Tot} = c_I + c_J \quad (II.13)$$

är konstant kommer alla absorptionsspektra att skära i **isobestiska punkter**. Betrakta först de rena substansernas spektra som visas i figur II.20. Halten i dessa lösningar måste vara $c_I = c_{Tot}$ och $c_J = c_{Tot}$. Låt kurvorna skära varandra åtminstone i en punkt vid våglängden λ_1 . Eftersom kurvorna skär varandra är absorbansen den samma, $A_I = A_J$ vid den våglängden, och eftersom halterna av de rena substanserna är samma (c_{Tot}) så måste de molara absorptionskoefficienterna ϵ_I och ϵ_J vara lika vid våglängden λ_1 . Då gäller för

en godtycklig blandning med halterna c_I och c_J , $c_I + c_J = c_{Tot}$ att

$$\begin{aligned}
 A(\lambda_1) &= \epsilon_I(\lambda_1)c_I + \epsilon_J(\lambda_1)c_J \\
 &= \epsilon_I c_I + \epsilon_J(c_{Tot} - c_I) \\
 &= \epsilon_I c_I + \epsilon_J c_{Tot} - \epsilon_J c_I \\
 &= \underbrace{(\epsilon_I - \epsilon_J)}_{=0} c_I + \epsilon_J c_{Tot} \\
 &= \epsilon_J c_{Tot} = \textit{konstant}.
 \end{aligned}
 \tag{II.14}$$

Detta ser man ofta t. ex. då man följer en kemisk reaktion där ett ämne konverteras till ett annat men den totala halten förblir konstant.

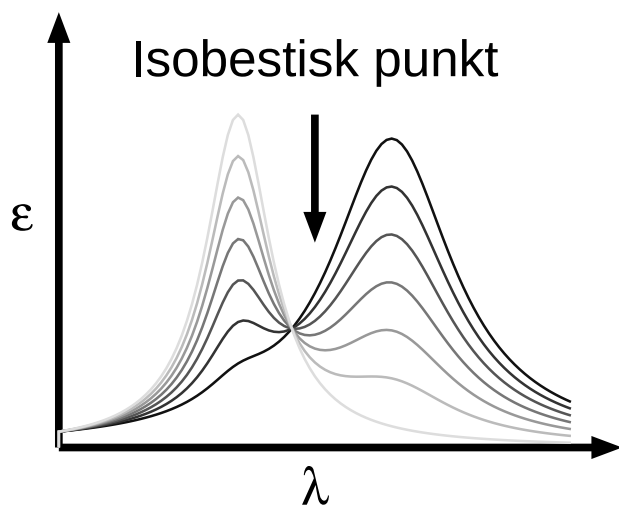


Fig. II.20. Isobestisk punkt.

II.11. Atomabsorptionspektrometri

Plasma bildas då molekyler hettas upp till en så hög temperatur, att de söndras till enskilda atomer och joner. Man kan använda förbränning i en het låga, intensiv laserstrålning, induktion eller andra metoder för att bilda plasma. Atomerna i plasmat kan lätt identifieras emedan varje atom och jon har sina karakteristiska absorptionsvåglängder. Ännu viktigare är, att man tack vare de smala spektrallinjerna kan noggrant bestämma mycket små halter.

Den vanligaste tekniken, där plasma används, är **Atomabsorptionspektrometri (AAS)**. I den bränns provet i en het låga så att plasma av atomer bildas. Acetylenlåga, dvs en blandning av etyn och syre, brukar ofta användas; då uppnår man ca 3000 graders temperatur. En ljusstråle styrs genom lågan, där en liten mängd av provet har tillförts, och absorptionsen mäts. För kvantitativ analys konstrueras en kalibreringskurva, från vilken analysprovets halter kan läsas precis som i UV-visspektrometrin.

Instrumentet visas schematiskt i figur II.21. Ljuskällan är en **hålkatodlampa**, som är tillverkad så, att den ger ljus med just den våglängd, som den sökta atomen absorberar. Skall man analysera natriumhalter använder man en natriumlampa; skall man analysera kalium måste man byta till en motsvarande hålkatodlampa osv. En stråldelare styr ljusstrålen turvis genom provet i lågan och genom referensstrålgången precis som i UV-visspektrometrar. I moderna instrument används en grafitugn för att skapa plasma i stället för en brännare. Ljusstrålen är färdigt monokromatisk med exakt den rätta våglängden. Någon monokromator behövs alltså inte för att välja det infallande ljusets våglängd såsom i UV-visspektrometrin men den behövs i stället för att filtrera bort allt ströljus som kommer från lågan. Detektorn brukar vara ett fotomultikattorrör eftersom de är oerhört känsliga.

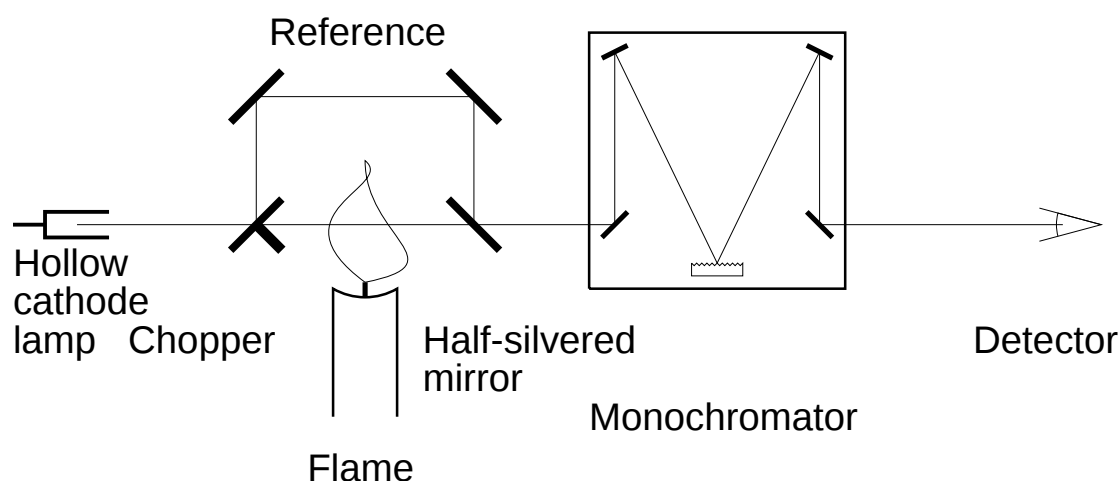


Fig. II.21. Atomabsorptionspektrometer schematiskt.

De flesta grundämnena, speciellt de metalliska, kan analyseras såsom visas i figur II.22.

AAS är en mycket känslig metod för kvantitativ analys. Man kan bestämma halter ner till $1 - 100 \mu\text{g dm}^{-1}$. Den analytiska metodens **sensitivitet** är ett mått på kalibreringskurvans lutning, dvs haltbestämningens noggrannhet. Den säger hur stor ökning i halten krävs för att den observerade transmittansen skulle minska med en procent, vilket motsvarar 0.0044 absorptionsenheter. Några exempel visas i tabellen nedan.

H																He																																			
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne																												
2	1																	500																																	
0.1	0.02																	15																																	
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
0.2	0.3																	30	100																																
0.005	0.004																	0.01	0.1																																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																		
3	0.5	40	70	50	3	2	2	4	90	1	0.5	60	200	200	250																																				
0.1	0.01	-	0.5	0.2	0.01	0.01	0.2	0.02	0.1	0.02	0.001	0.5	-	0.2	0.5																																				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																		
7	2	200	1000	20000	20		60	4	10	2	0.4	40	30	0.08	30																																				
0.05	0.1	-	-	-	0.02		1	-	0.3	0.005	0.003	1	0.2	-	0.1																																				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																		
4	10	2000	2000	2000	1000	600	100	400	100	10	150	20	10	40																																					
0.2	0.04	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.1	2	0.1	0.05	0.1																																					
Fr	Ac	Ac																																																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																			
				6000	10		1000	0.5	2000	500	30	40	30	900	4	300																																			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																			
					40000																																														

Fig. II.22. De flesta atomerna kan analyseras med AAS. Atomerna i cirklar kräver hög temperatur.

Grundämne	Våglängd nm	Sensitivitet [$\mu\text{g/mL}$ (1%)]	Detekteringsgräns [ng/mL]
Aluminium	309.3	1.0	30
Arsen	193.7	1.0	120
Barium	553.6	0.4	9
Beryllium	234.9	0.03	1
Bor	249.7	35.0	700
Cadmium	228.8	0.03	1
Krom	357.9	0.15	6
Koppar	324.7	0.10	3
Järn	248.3	0.15	6

I **laserablationsmetoder** avdunstar man plasma från fasta prov med en intensiv och noggrant fokuserad laserpuls. På provets yta bildas en ca $1 \mu\text{m}$ djup och $5 \mu\text{m}$ bred krater

från vilket plasmat kommer. Plasmats ämnessammansättning och halterna bestäms med infallande ljusstråle precis som i spektrofotometrin. Fasta provens ytor kan också analyseras med en **induktivt kopplad plasmabrännare (ICP, Inductively Coupled Plasma)**. Analysen görs ofta med massaspektrometriska metoder i stället för optisk spektrometri.

II.12. Relaxation

Efter att ha absorberat en foton måste molekylen avlägsna excitationenergin på ett eller annat sätt och övergå tillbaka till grundtillståndet. Dessa **relaxationsprocesser** är oftast **icke-radiativa**, dvs. de ger inte ut ljus. Dylika relaxationsvägar är oanvändbara i spektrometrin. I vissa fall observerar man **fluorescens** eller **fosforescens** eller emission av en **fotoelektron**. I sådana fall säger man att den infallande strålningen **väcker** emission av fotoner eller elektroner.

De viktigaste mekanismerna för icke-radiativ relaxation är en intern konversion av elektronisk energi till vibrationsenergi och energiutbyte vid en kollision med en annan molekyl. I båda fallen blir resultatet en molekyl som vibrerar kraftigt. Den vibrationella relaxationen sker snabbt eftersom energin kan förmedlas i små mängder. Sannolikheten för en intern konversion beror på tätheten och symmetrierna av vibrationstillstånden i de respektive elektroniska potentialenergikurvorna. Sannolikheten för systemets interna konversion beror på det inelastiska spridningstvärsnittet.

En sammanfattning av systemets relaxationsprocesser kan visas schematiskt i form av ett **Jablonskidiagram**. Ett exempel på ett Jablonskidiagram visas i figur II.23.

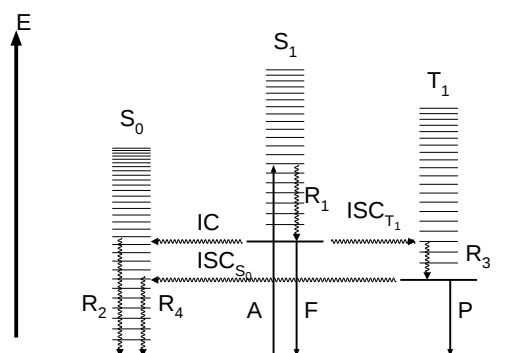


Fig. II.23. Jablonskidiagram.

De olika relaxationsvägarna tävlar med varandra. De relativa sannolikheterna för processerna anger förhållandet av de olika mekanismerna som observeras i ett makroskopiskt prov.

I figur II.24. visas relaxationsprocesserna för klornaftalen. De raka pilarna i figuren motsvarar radiativa processer och de krulliga icke-radiativa processer.

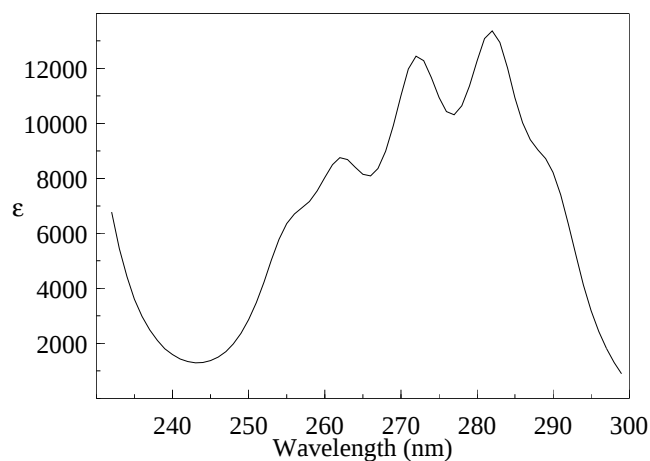


Fig. II.24. (a) Ett exempel på Jablonskidiagram; klornaftalens vanliga absorptionsspektrum.

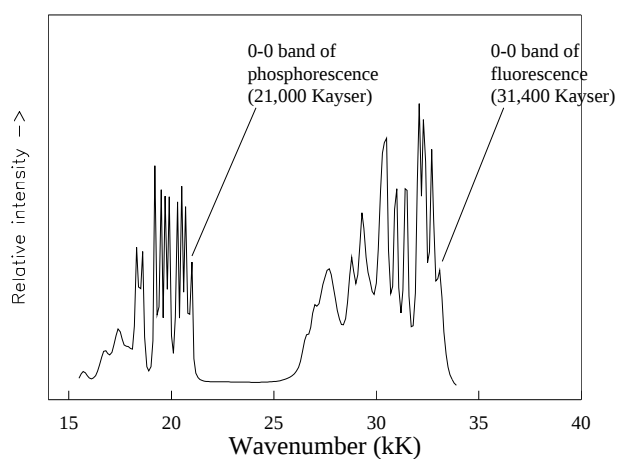


Fig. II.24. (b) Ett exempel på Jablonskidiagram; klornaftalens fluorescens- och fosforescensspektrum.

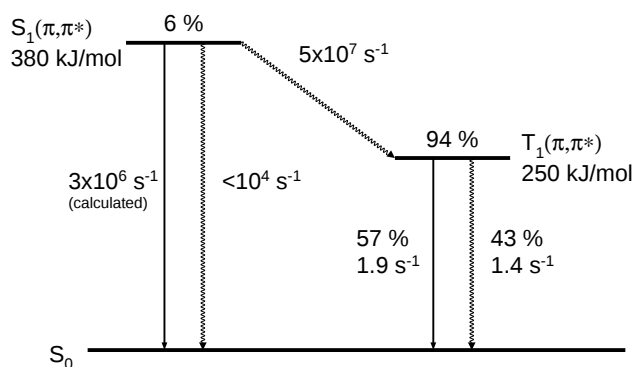


Fig. II.24. (c) Ett exempel på Jablonskidiagram; klornaftalens Jablonskidiagram.

II.13. Fluorescens och fosforescens

Fluorescens är emission av en foton vid övergång från ett exciterat tillstånd till grundtillståndet, där båda tillstånden har samma **spinnmultiplicitet**. **Fosforescens** är emission vid en övergång mellan tillstånd, som har olika spinnmultipliciteter.

Fluorescens är en process, som följer tämligen snabbt efter excitationen, typiskt inom upp till 100 ns. Vid fosforescens har man en tämligen lång period mellan excitation och emission, typiskt i μs eller ms skalan.

Fluorescensspektrometri används oftast för att analysera kvantitativt små ämnesmängder. Den är en bra analysmetod eftersom den kräver minimal provpreparering, är känslig och användbar över ett brett koncentrationsintervall.

Fluorescensspektra av prov i gasfas kan uppvisa finstruktur, som tillåter analys av högt exciterade vibrationstillstånd i det elektroniska grundtillståndet. Principen för detta visas schematiskt i figur II.25. Märk väl att detta är ett mycket sällsynt fall. Oftast består spektret av strukturlösa enveloppkurvor precis som i spektrofotometrin.

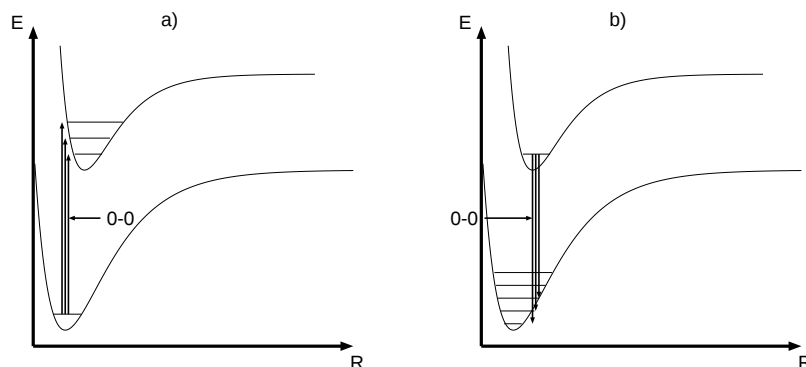


Fig. II.25. (a) Absorptionspektrum; (b) fluorescensspektrum.

Fluorescens väcks genom att molekylen absorberar en foton. Således måste det vanliga absorbansspektret köras först för att bestämma vid vilken våglängd det lönar sig att bestråla provet. Fluorescens kan ske från det tillståndet till vilket man exciterade men ofta sker det interna konversioner innan molekylen fluorescerar. Då observerar man fluorescenssignalen vid lägre energi (längre våglängd) än absorptionen. Figur II.26. visar både absorptionsspektret och fluorescensspektrumet av N-metylkarbazol. Där sker fluorescensen direkt från det exciterade tillståndet.

Den fysikaliska mekanismen för övergångarna och således också urvalsreglerna är samma som i UV-vis spektrometri.

Man kan detektera och analysera prov från långt avstånd med fluorescensspektrometri.

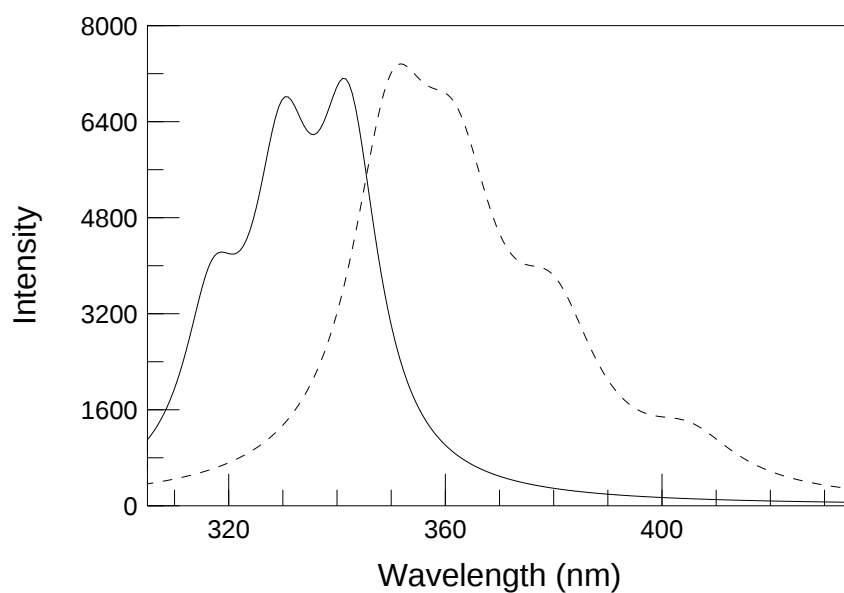


Fig. II.26. Absorptionsspektret (hela linjen) och fluorescensspektret (prickade linjen) av N-metylkarbazol.

En tillämpning är identifiering av spilloljor i havet från flyplan vilket visas schematiskt i figur II.27. Modellspektra av de vanligaste råoljorna finns i databanker så att källan av utsläppet lätt kan identifieras.

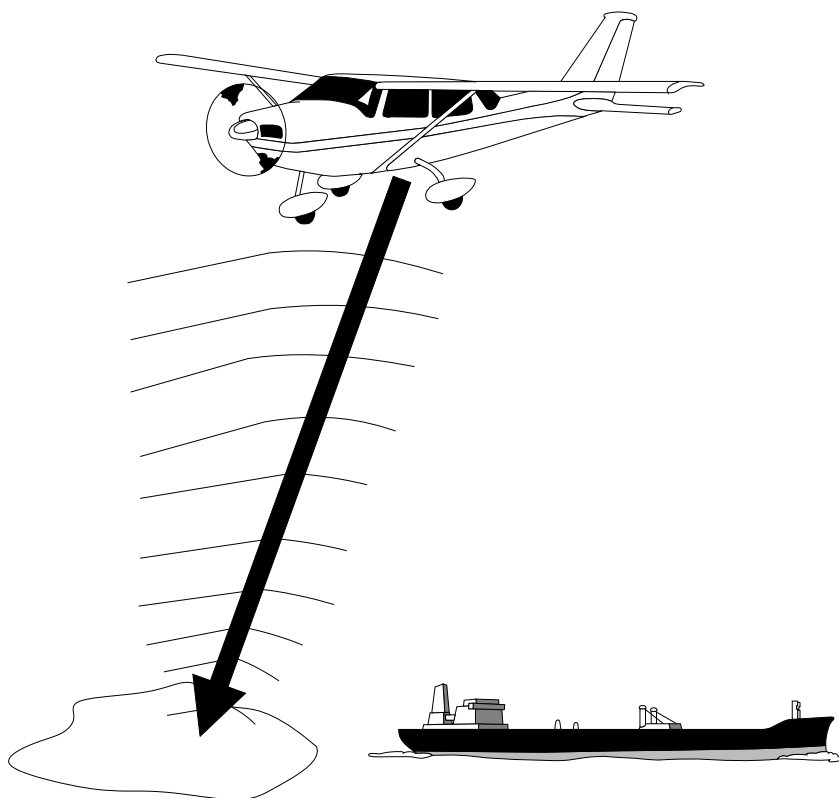


Fig. II.27. Fluorescensspektrometri i miljövård.

En annan teknik inom miljövärdet är **LIDAR** (Light Detection And Ranging), som används till att detektera luftföroreningar på långa avstånd. En tänkbar tillämpning visas schematiskt i figur II.28.

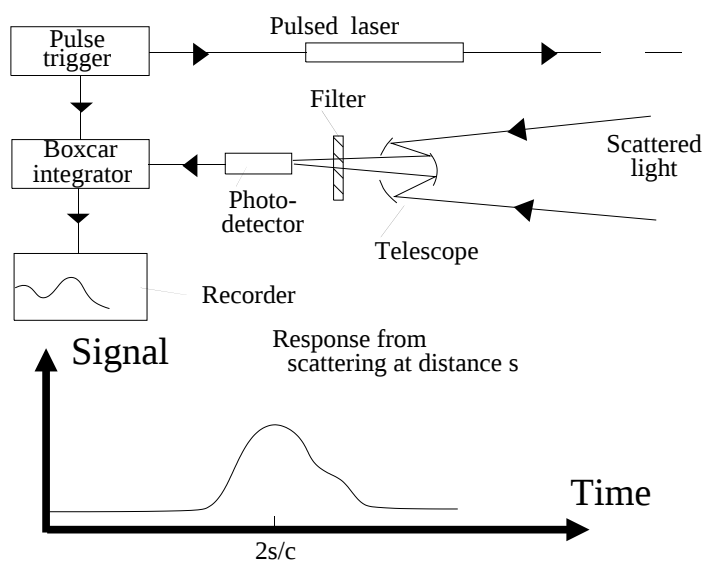


Fig. II.28. LIDAR teknik.

II.14. Fotoelektronspektroskopi

Fotoelektronspektroskopi (photoelectron spectroscopy, PES) innebär, att man **joniserar** molekylen genom att avlägsna en elektron. Den infallande strålningen **väcker** emissionen. Med moderata energier i fjärran ultraviolettområdet kan endast en löst sittande valenselektron avlägsnas medan hårdare strålning i röntgenområdet förmår avlägsna en elektron även från de innersta molekylorbitalerna. Man mäter den utflygande elektronens kinetiska energi varav följer namnet **elektronspektroskopi**. Om UV-ljus används, pratar man om **UV-fotoelektronspektroskopi** (UPS) och om röntgenstrålning används pratar man om **röntgenfotoelektronspektroskopi** (XPS) eller **ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Principen för dessa metoder visas schematiskt i figur II.29.

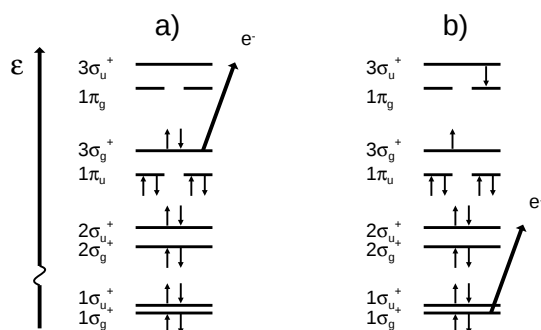


Fig. II.29. (a) UPS; (b) XPS.

Koopmans' teorem

säger, att molekylen joniseringsenergi E_i (i äldre litteratur "joniseringspotential" I_p) direkt ger den berörda molekylorbitalens orbitalenergi ϵ genom

$$E_i = -\epsilon. \quad (II.15)$$

Intensiteten av ESCA övergångarna i molekyler (I_{MO}) kan uppskattas på basen av atomernas MO-LCAO koefficienter (c_{AO}) och de motsvarande atomernas absorptionsintensiteter i ESCA (I_{AO}),

$$I_{MO} = \sum c_{AO}^2 \cdot I_{AO}. \quad (II.16)$$

Valensmolekylorbitalerna, som berörs i UPS är *karaktäristiska för den kemiska omgivningen*. Koopmans' teorem antyder, att man kan se hur lätt elektronerna i molekylen är tillgängliga, och hur molekylorbitalerna modifieras, i t.ex. en kemisk reaktion. En mera detaljerad analys avslöjar finstruktur i UPS spektret. Från denna kan man härleda information om jonens vibrationsnivåer och därmed om bindningsstyrkan *etc.* I XPS skapar

man ett hål i en inre molekylorbital. De inre molekylorbitalerna har inte helt förlorat sin *atomära karaktär* (vilket är fallet för valensmolekylorbitalerna). Därför kan man se vilka atomer molekylen är uppbyggd av. Orbitalerna är dock *inte rena atomorbitaler*, utan den kemiska omgivningen återspeglas i vissa subtila detaljer. ESCA är främst en metod för *kvantitativ grundämnesanalys* men ger också information om grundämnens oxidationstillstånd. XPS är synnerligen användbar för studier av fasta ytor och adsorption. Effekten av den kemiska omgivningen skulle visserligen finnas mera utpräglat i UPS spektret, men UPS-spektrallinjerna är ofta mycket svåra att tolka i fallet av fasta prov.

Figur II.30. visar exempel på fotoelektronspektra.

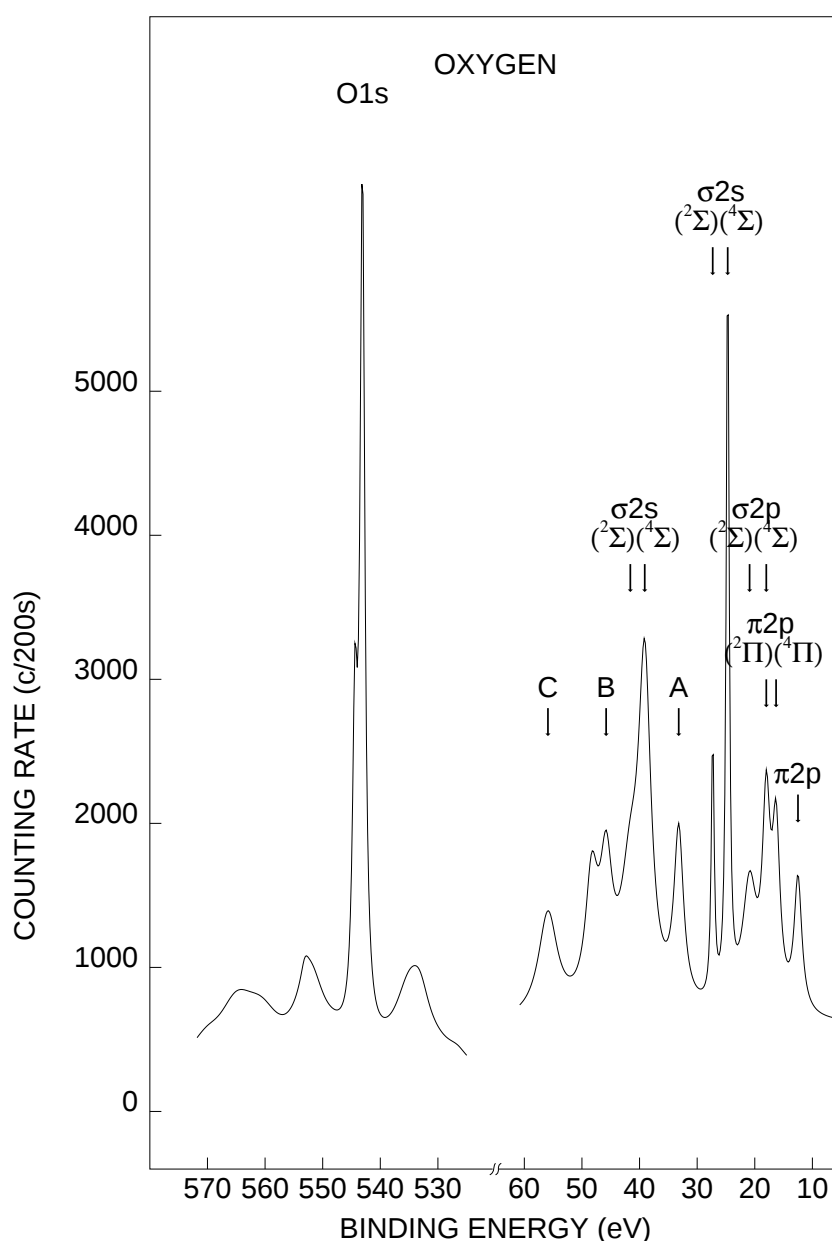


Fig. II.30. Exempel på UPS och XPS.

II.15. XPS (ESCA)

Ytornas egenskaper kan studeras genom att bombardera ytan med t. ex. fotoner, elektroner eller joner. Detta resulterar i någon karakteristisk ändring i strålningen (projektilerna sprids i alla riktningar eller en del absorberas vilket ändrar den uppfångade strålningens intensitet) eller emission från ytan. Några vanliga metoder visas i tabell II.5. De vanligaste metoderna i kemisk ytanalytik är XPS och AES.

Tabell II.5. En sammanfattning av foton- elektron- och jonväckta ytanalytiska spektroskopier.

emission	Väckning		
	$h\nu$	e^-	jon
$h\nu$	SEXAFS		
e^-	UPS	AES	INS
	XPS	LEED	
jon		ESD	SIMS
			ISS
			RBS

SEXAFS	Surface extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy
UPS	Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (a.k.a. ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
AES	Auger Electron Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
ESD	Electron Stimulated Desorption
INS	Ion Neutralization Spectroscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
RBS	Rutherford Back-scattering Spectroscopy

Fotoelektronspektrometri baserar sig på Einsteins fotoelektriska fenomen ,

$$A + h\nu \rightarrow A^{+*} + e^-. \quad (II.17)$$

Då atom A bombarderas med en foton ($h\nu$) emitteras en elektron (e^-) och atomen lämnas i ett joniserat (+) och elektroniskt exciterat (*) tillstånd. I fallet XPS är den väckande strålningen mjuk röntgenstrålning (AlK_α ; $E = 1486.6$ eV eller MgK_α ; $E = 1253.6$ eV med

linjebredder ner till 0.2 eV). I fallet UPS används vanligen heliumatomens emissionslinjer *HeI* eller *HeII* (20 - 40 eV) med linjebredder 3 meV.

Fotoelektronerna kan komma ut från provet endast genom några få atomlager. Även om den infallande strålningen tränger djupt in i provet absorberas de från de inre atomerna frigjorda fotoelektronerna av närbelägna atomer. *Fotoelektronspektroskopi analyserar provets yta på några atomlagers djup.* Detta illustreras i figur II.31.

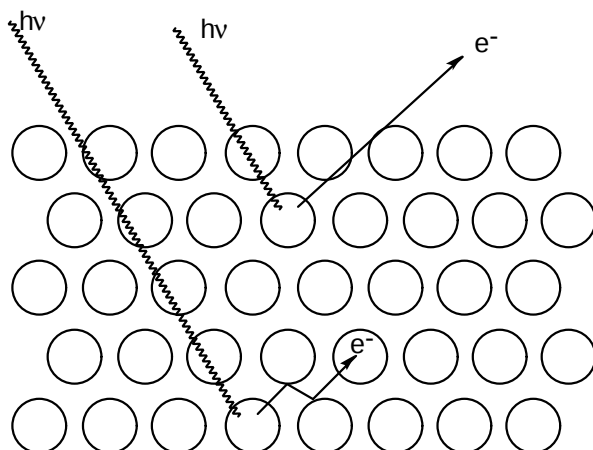


Fig. II.31. Fotoelektronspektra ger information om provets yta.

Spektrometern mäter primärt de emitterade fotoelektronernas hastighet (kinetiska energi). I spektret visas elektronens joniseringsenergi E_i som räknas från formeln

$$E_i = E_{in} - E_k, \quad (II.18)$$

där E_{in} är den infallande strålningens energi (karaktäristisk för instrumentets ljuskälla) och E_k är den uppmätta kinetiska energin.

Provet måste hållas i ultrahögt vakuum under experimentet av två orsaker. För det första, en eventuell atmosfär skulle absorbera de emitterade fotoelektronerna innan de når detektorn. För det andra, atomer från en atmosfär skulle förgifta ytan (syre skulle oxidera ytan och koldioxid – även kväve – skulle absorberas) så att spektrometern bara skulle se föroreningarna. I moderna instrument är vakuumet typiskt $10^{-7} - 10^{-9}$ Pa. Provet måste tåla vakuumet, dvs. *man kan köra spektra på fasta prov*. Eftersom elektroner avlägsnas från atomerna blir provet laddat om man inte tillför elektroner till det. Detta förutsätter att *provet är elektriskt ledande, oftast metall*. Spektra på isolerande material kan köras i vissa fall med specialtekniker.

Ytan som analyseras måste vara ren. När provet placeras i spektrometern har det varit i luft och har föroreningar absorberade på ytan. Därför putsas ytan före mätning genom att **sputtra**, dvs. man bombarderar ytan med lämpliga joner (He^+) så att de översta atomlagren avlägsnas. Man kan med samma metod *skala bort atomlager skikt för skikt från provet och på så sätt undersöka de inre delarna av provet*. Tekniken där man

alternerar mellan spektroskopiska mätningar och sputtringsperioder kallas **DP-teknik** (*Depth profiling*).

XPS är en metod för att bestämma provets grundämnessammansättning. Varje grundämne har sina karakteristiska orbitalenergier och således linjepositioner i fotoelektronspektret. Den kemiska omgivningen påverkar dock även de inre atomorbitalerna litet och detta medför **kemiska förskjutningar** i spektrallinjernas positioner. Denna effekt illustreras för krom i olika kemiska omgivningar i figur II.32.

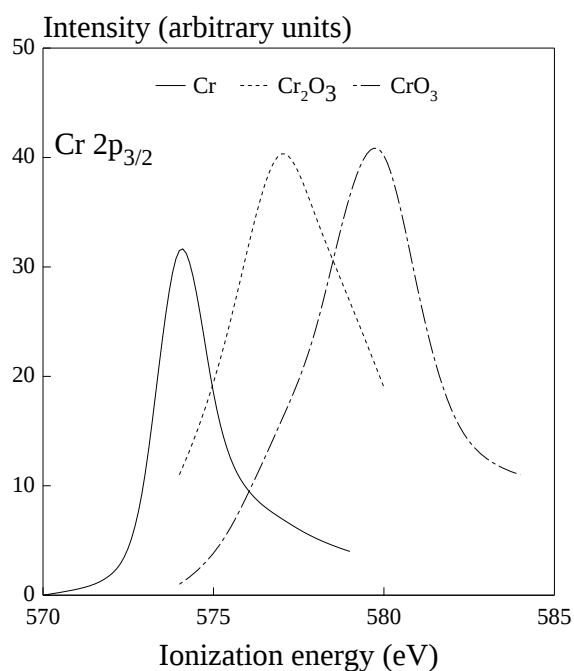


Fig. II.32. XPS spektra av krom i olika kemiska omgivningar.

II.16. Augerspektrometri

Efter en jonisation i en av de allra innersta molekylorbitalerna som t. ex. i ESCA är den resulterande jonen mycket högt exciterad. Ett antal olika spontana relaxationsprocesser kan följa. De tunga grundämnenas K-excitationer relaxeras ofta genom emission av en röntgenfoton. De lätta grundämnenas K-excitationer och de tunga atomernas excitationer med ett hål i L- eller M-skalet relaxeras ofta genom emission av en Augerelektron. I **Augerprocessen**¹⁰ fylls hålet i den inre orbitalen genom att en valenselektron faller ner. Därvid skapas ett nytt hål i en valensorbital. Eftersom orbitalenergin av den inre orbitalen är mycket lägre än den donerande valensorbitalens, frigörs i denna process energi, som används till att samtidigt avlägsna ytterligare en elektron från valensskalet. Då har man ett sluttillstånd med två hål i valensskalet. Principen av Augerelektronspektroskopi (**AES**) visas i figur II.33.

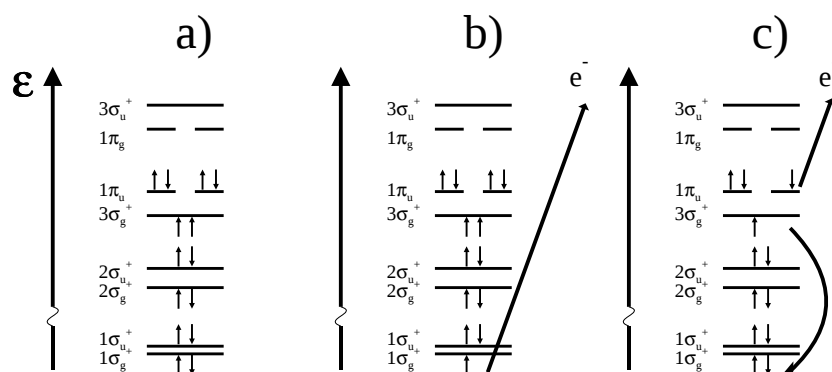


Fig. II.33. Augerspektroskopins princip.

Fig. II.34. visar ett exempel på Augerspektrum.

¹⁰ Pierre Victor Auger (1899 -). Fransk fysiker, professor vid Sorbonne universitet 1937 -. Han forskar i atom- och kärnfysik, speciellt kosmisk strålning.

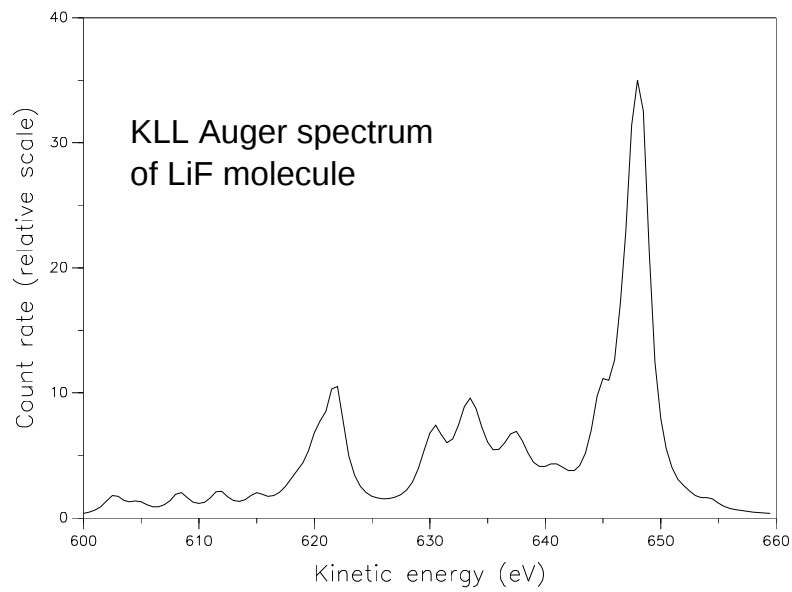


Fig. II.34. Ett exempel på Augerspektrum.