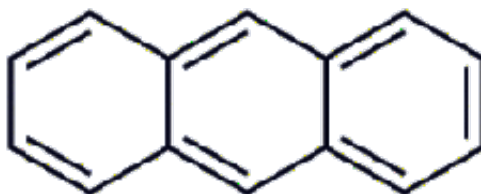


Fluorescentie

dr. Th. W. Kool, N.G. Schultheiss

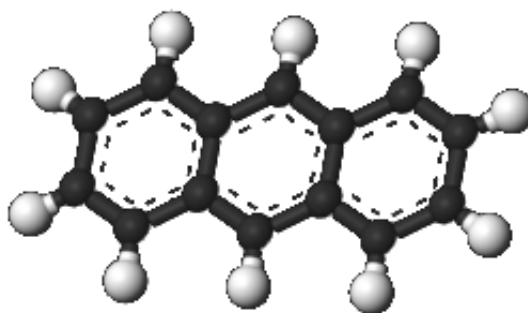
1 Inleiding

Deze module volgt op de module “de Broglie”. Het detecteren van kosmische straling in onze ski-boxen geschiedt met behulp van het organische molecuul antraceen met molecuulformule: $C_{14}H_{10}$.



Figuur 1.1: De structuurformule van Anthraceen

Op de hoekpunten van de ring bevinden zich de C atomen. Elk streepje in Figuur 1.1 stelt 2 elektronen voor. Bovenstaand plaatje is eigenlijk niet correct, omdat bij de dubbele bindingen de elektronen vast zitten, hetgeen in de praktijk niet het geval is. Tussen de atomen bevinden zich 2 elektronen, maar daar C een covalentie van 4 heeft ontbreken er nog in totaal 14 elektronen. Die kunnen zich vrij bewegen over de 3 ringen. Dit is te zien in Figuur 1.2.



Figuur 1.2: Een betere voorstelling van Anthraceen

2 Atoombouw

Om te begrijpen hoe *fluorescentie* tot stand komt zullen we eerst iets over de *bouw van atomen* en de opbouw van het periodiek systeem moeten weten. Daarna kunnen we de *chemische binding* beschouwen. Rutherford beschreef een atoom als een positieve kern met daar omheen cirkelende elektronen.

Opdracht 1: *Uit welk experiment haalde Rutherford zijn ideeën?*

Volgens het model van Bohr bewegen de elektronen in banen (orbits) om de kern, net zoals de bewegingen van de planeten om de zon. Volgens berekeningen met behulp van de wetten uit de klassieke mechanica (Newton) kwam hij erop dat de elektronen zich in verschillende banen bewegen, n.l. de K-, L-, M-schil enz. De opvulling geschiedt volgens de volgende formule: $2n^2$, met n een geheel getal. Zo kan de K-schil 2, de M-schil 8 en de N-schil 18 elektronen bevatten. In het periodiek systeem heet dat periode. Veel eigenschappen van de atomen kunnen hierdoor begrepen worden.

	1																	18
	1a																	0
1	1 H	2 He																
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg	3 IIIb	4 IVb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8 VIIIb	9 VIIIb	10 VIIIb	11 Ib	12 IIb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	(104) Rf	(105) Db	(106) Sg	(107) Bh	(108) Hs	(109) Mt	(110) Ds	(111) Rg	(112) Cn	(113) Uut	(114) Uuq	(115) Uup	(116) Uuh	(117) Uus	(118) Uuo
*Lanthaniden	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	(61) Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**Actiniden	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	(93) Np	(94) Pu	(95) Am	(96) Cm	(97) Bk	(98) Cf	(99) Es	(100) Fm	(101) Md	(102) No	(103) Lr			

Chemische reeksen van het Periodiek Systeem

Alkalimetalen	Aardalkalimetalen	Overgangsmetalen	Hoofdgroepmetalen	Metalloïden
Niet-metalen	Halogenen	Edelgassen	Lanthaniden	Actiniden

Figuur 2.1: Het periodiek systeem

Nadat de Broglie het idee gepostuleerd had dat deeltjes golfkarakter hadden en golven deeltjes karakter bezaten, hetgeen later in experimenten bevestigd werd, ontstond langzamerhand de moderne kwantummechanica.

Opdracht 2: *Geef een synoniem voor postuleren.*

Met behulp van de beroemde Schrödinger golfvergelijking was men in staat om van het H-atom exact de banen van de elektronen en de bijbehorende energie niveaus te berekenen. Dit was een enorme doorbraak in de natuurkunde.

De golfvergelijking luidt:

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Dit is een z.g.n. 2^{de} orde differentiaalvergelijking. De hamiltoniaan H bevat termen voor de beweging

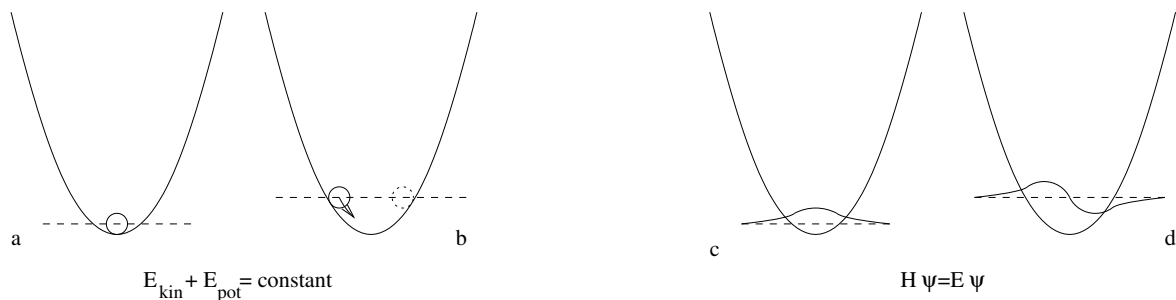
van de kernen en de elektronen, alsmede de interacties tussen de kernen onderling, de elektronen onderling en de kernen met elektronen. De energieën E kunnen ook gevonden worden. ψ is de zogenaamde golffunctie. We zullen hierop terugkomen.

Opdracht 3: Welke interacties (krachten) zullen de kernen en elektronen hebben?

Opdracht 4: Welke formule in de mechanica van Newton geeft de energie voor beweging?

De oplossingen van deze 2^{de} orde differentiaal vergelijking zijn niet eenvoudig te vinden, maar o.a. de banen van de elektronen met bijbehorende gekwantiseerde energieën kunnen berekend worden. De banen, waarin de elektronen zich bevinden zijn:

$$\begin{aligned}
 &1s \\
 &2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z \\
 &3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d \\
 &\text{enz.}
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$



Figuur 2.2: Energie en golfvergelijking

In Figuur 2.2 zijn de energie en golfvergelijking voor de grondtoestand (a & c) en de eerste aangeslagen toestand (b & d) van een harmonische oscillator te zien. Voorbeelden van harmonische oscillatoren zijn bijvoorbeeld een slinger, een massa-veer systeem of een kogel op een parabolische baan. Als we de situatie in Figuur 2.2b bekijken zien we dat de potentiële energie bij de maximale uitwijking ook maximaal is. Deze wordt omgezet in kinetische energie, die maximaal is in het midden.

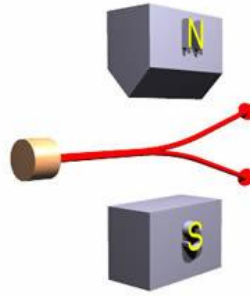
Opdracht 5: We kijken op een willekeurig moment naar Figuur 2.2b, leg uit waar je het deeltje waarschijnlijk waarneemt.

De diagrammen in Figuur 2.2c en Figuur 2.2d geven de oplossing van de 2^e orde differentiaalvergelijking $H\psi = E\psi$. Ook hier kan de kans worden gevonden om een deeltje waar te nemen. Deze kans is te berekenen met ψ^2 .

3 Spin

Nu was al eerder in experimenten met H atomen en inhomogene magneetvelden aangetoond dat een elektron slechts twee standen in de ruimte kan innemen. Dit werd de elektronen spin S genoemd (to spin = draaien). Hierbij gaat een magneetveldje gepaard (zie Figuur 3.1).

Opdracht 5: Leg uit wat N en S in Figuur 3.1 betekenen. Teken de veldlijnen.



Figuur 3.1: Spin

Om de opbouw van het periodiek systeem te begrijpen introduceerde Pauli zijn regel dat alleen elektronen met tegengestelde spin in een baan kunnen bevinden $S = \pm \frac{1}{2}(\frac{h}{2\pi})$. Hierbij is h de constante van Planck. Deze waarde is te vinden in Binas.

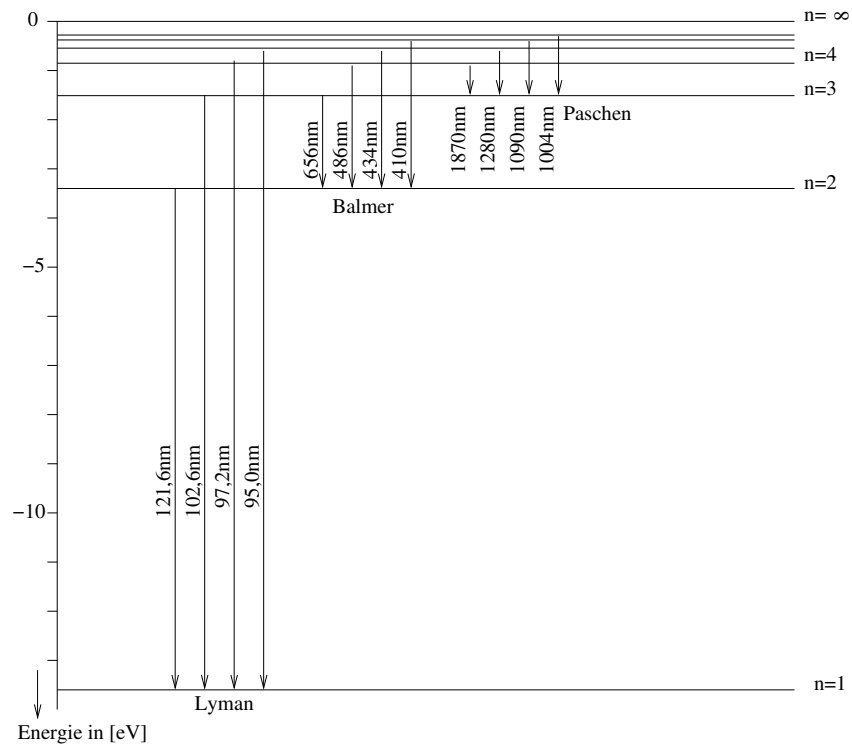
Zo kan er in de eerste schil (nu orbitaal genaamd) zich maximaal 2 elektronen bevinden (He). In de tweede schil maximaal 8, maar wel verdeeld over de $2s$, $2p_x$, $2p_y$ en $2p_z$ banen (zie periodiek systeem).

Laten we het H-atoom eens nader bekijken: H heeft atoomnummer 1. Het elektron bevindt zich als het in de laagste energie toestand zit in de $1s$ orbitaal. In Figuur 3.2 zijn de orbitalen van de verschillende banen getekend. De bijbehorende energieniveaus zijn in Figuur 3.3.

	$s (l=0)$	$p (l=1)$			$d (l=2)$					$f (l=3)$						
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$	$m=\pm 2$		$m=0$	$m=\pm 1$	$m=\pm 2$	$m=\pm 3$				
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_z^3	f_{xz}^2	f_{yz}^2	f_{xyz}	$f_z(x^2-y^2)$	$f_x(x^2-3y^2)$	$f_y(3x^2-y^2)$
$n=1$.															
$n=2$.															
$n=3$.															
$n=4$																
$n=5$									
$n=6$				
$n=7$	

Figuur 3.2: Orbitalen

Energie in de vorm van straling kan door het atoom opgenomen worden. Dit wordt absorptie genoemd en energie in de vorm van straling kan worden afgestaan. Dit wordt emissie genoemd. De pijlen in Figuur 3.3 zijn de emissielijnen van het H-atoom.



Figuur 3.3: Vervalreeksen in waterstof

4 Singulet versus triplet

Laten we nu naar het He-atoom kijken. We hebben te maken met 2 elektronen. Deze kunnen volgens Pauli zich in de grondtoestand (laagste energie) bevinden met tegengestelde spin. Nu komen we tot een nieuw begrip in de moderne natuurkunde, n.l. de elektronen zijn ononderscheidbaar. Dus we weten niet waar welk elektron zich bevindt.

Wiskundig formuleren ¹ we dit als volgt, waarbij α spin-up (omhoog) en β spin-down (omlaag) betekent:

$$N\{1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)\} = N\{1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\} \quad (4.1)$$

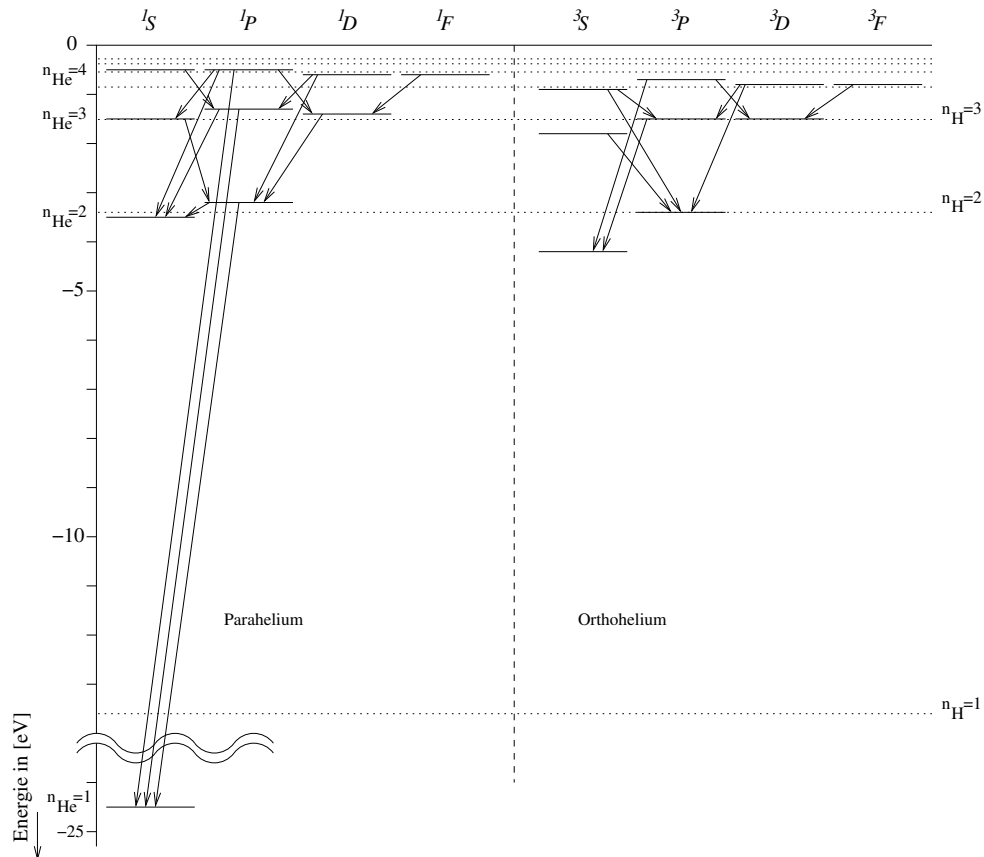
Het eerste elektron heeft label 1 en het tweede elektron heeft label 2. Bovenstaande uitdrukking noemen we een *golffunctie* ψ .

Opdracht 6: Leg in eigen woorden uit wat $1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)$ natuurkundig betekent.

We zien in de formule dat elk elektron met α -spin is gepaard met een elektron met β -spin.

Opdracht 7: Wat betekent dit voor het totale magnetische moment?

¹De functie $1s(1)$ wil zeggen dat atoom 1 in de baan $1s$ zit. De eerste term geeft de kans dat de elektronen 1 en 2 in een bepaalde toestand zitten. Omdat we door de onbepaaldheid niet weten of dit op deze manier gebeurt, trekken we hier de kans af dat de spin verwisseld is.



Figuur 4.1: Singulet en triplet verval

Deze gepaarde toestand noemen we een *singulet*.

We beschouwen nu He in de eerste aangeslagen toestand. De elektronen kunnen zich nu in zowel de 1s als de 2s baan bevinden met hun respectievelijke spins.

We zullen alleen naar het spindeel kijken en niet naar het baandeel (anders wordt het voor nu te gecompliceerd). In formule 4.2 zien we de golf functies van het aangeslagen He (alleen het spindeel):

$$\begin{aligned}
 & N\{\alpha(1)\alpha(2)\} \\
 & N\{\beta(1)\beta(2)\} \\
 & N\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \\
 & N\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Opdracht 8: Wat denk je dat het totale spin moment van de vier uitdrukkingen in formule 4.2 is?

De eerste drie formules vormen een zogenaamde *triplet* (magnetisch) en de laatste een *singulet* (niet magnetisch).

In Figuur 4.1 is het energiediagram van He weergegeven. Het linker gedeelte wordt door de singuletten gevormd. Het rechter gedeelte door de tripletten.

5 De binding in het waterstofmolecuul

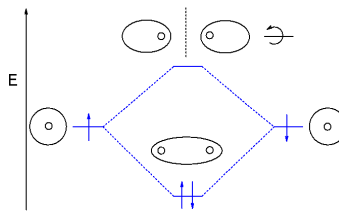
Hoe kunnen wij de chemische binding in de kwantumfysica voorstellen? Allereerst bekijken we het molecuul H_2 . De $1s$ van het ene atoom met de $1s$ van het andere atoom vormt een moleculaire baan. Zowel de + als de – combinatie is mogelijk.

De volgende combinaties zijn mogelijk tussen atoom a en atoom b :

$$\varphi = N\{1s(a) \pm 1s(b)\} \quad (5.1)$$

Hierin is de + combinatie bindend (bonding) en de – combinatie anti-bindend (anti-bonding) en ligt ook hoger in energie.

Ieder H-atoom in H_2 heeft een elektron tot zijn beschikking, hierdoor bevinden zich in de bindende moleculaire baan twee elektronen met tegengestelde spin (volgens het Pauli-principe). Zie figuuronderstaand diagram.

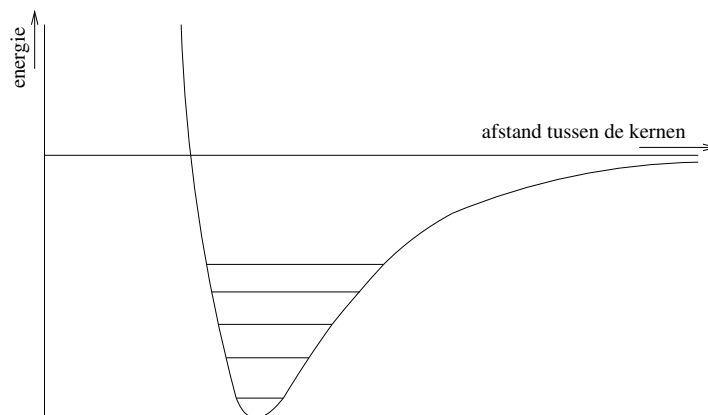


Figuur 5.1: Spin in een waterstof molecuul

In de aangeslagen toestand kunnen er weer triplet en singulet toestanden voor komen.

Opdracht 9: Teken in bovenstaand diagram de aangeslagen toestanden en schrijf de bijbehorende spin-golffuncties op.

Moleculen trillen ook en dat geeft aanleiding tot andere energieniveaus (sneller en langzamer trillen).



Figuur 5.2: De energieniveaus van een waterstofmolecuul

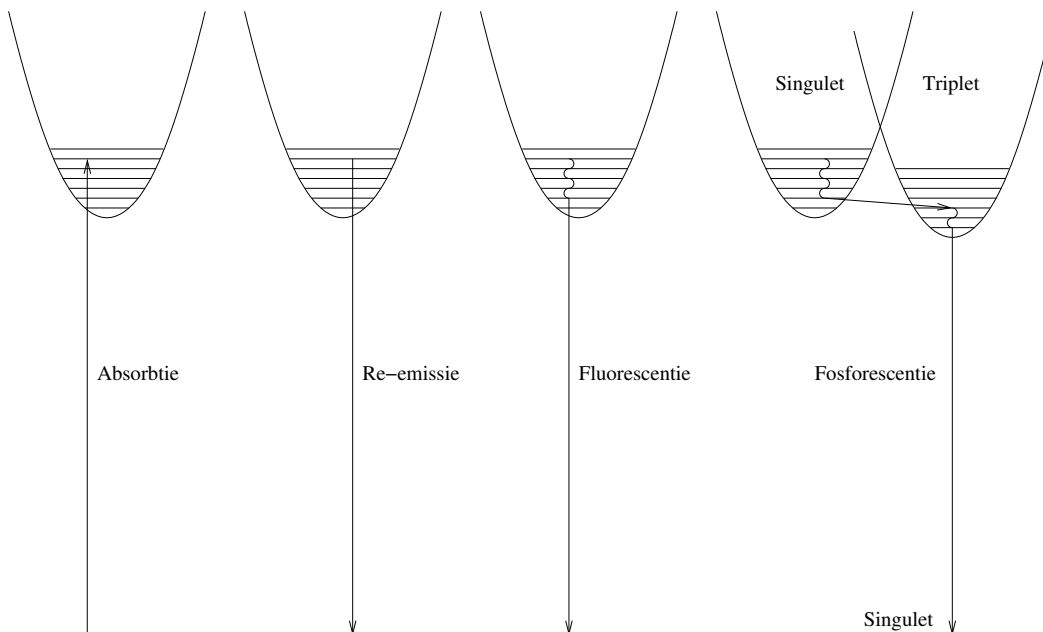
De horizontale as van de figuur geeft de afstand tussen de H-atomen aan, de verticale as de energie.

Er is dus een meest gunstige afstand waarop de atomen van elkaar verwijderd zijn om te binden. De figuur die op een parabool lijkt is stelt de verschillende energieën voor, die het twee-atomige molecuul kan innemen. De energieniveaus, die daarin getekend zijn, stellen de trillingsenergieën (vibraties) voor.

6 Bindingen in anthraceen

Nu stappen we over op het koolstofatoom dat deel uitmaakt van het antraceenmolecuul. C heeft atoomnummer 6. In de 1s orbital bevindt zich 2 elektronen en in de 2s, 2p_x 2p_y 2p_z de overige 4 elektronen. In elk van de orbitals bevindt zich nu 1 elektron.

Opdracht 10: *Heb je een idee waarom er zich maar 1 elektron in elk van de 2s en 2p banen bevindt, terwijl er volgens het Pauli principe er zich maximaal 2 elektronen met tegengestelde spin in iedere baan kunnen bevinden?*



Figuur 6.1: Verval in een molecuul

Als we nu naar het antraceen molecuul kijken hebben we bindingen tussen de C atomen onderling en tussen de C en H atomen.

De laag in energie liggende 1s banen van het C-atoom beschouwen niet. Deze dragen niet bij aan de chemische binding. We beschouwen alleen de 1s van het H-atoom en de 2s en 2p_{x,y,z} banen van het C-atoom.

De C-H bindingen worden gevormd door de 1s van het H-atoom en de p_x van het C-atoom. De C-C bindingen worden gevormd door de p_y van de C-atomen. Deze liggen in het vlak van het molecuul. In de chemie worden dit σ-bindingen genoemd. De p_z vormen de zogenaamde π-bindingen. Deze staan loodrecht op het vlak van het molecuul.

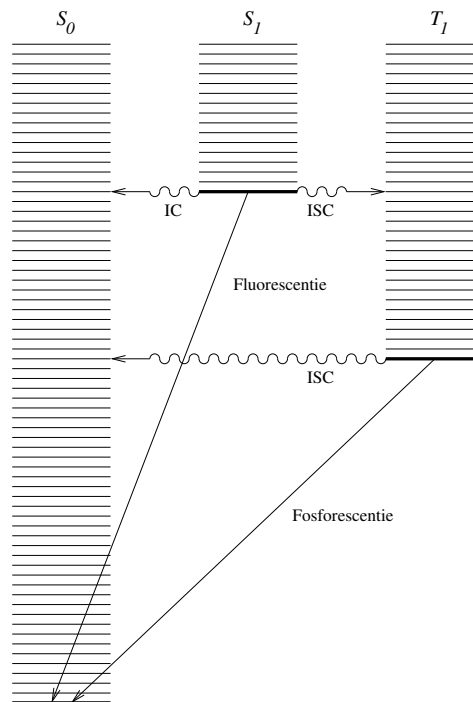
Opdracht 11: *Teken de p_z banen in het antraceen molecuul.*

Fluorescentie en (fosforescentie) in antraceen heeft alleen te maken met de π -elektronen. We beschouwen nu de buitenste twee π -elektronen. De rest van de elektronen vormen paren, volgens het Pauli-principe. Deze twee elektronen kunnen zich weer hetzelfde verdelen als de elektronen in He, namelijk een singulet grondtoestand, en aangeslagen singulet en triplet toestanden.

Fluorescentie is alleen mogelijk tussen een aangeslagen singulet toestand en een singulet grondtoestand. Dit geschiedt in 10^{-8} s. Fosforescentie is eigenlijk ‘verboden’ en duurt daarom ‘veel’ langer. Deze vindt plaats tussen een triplet toestand en de singulet grondtoestand. Als energie wordt geabsorbeerd valt het eerst via de vibratie toestanden terug en valt dan middels het uitzenden van een lichtfoton terug naar de grondtoestand.

Opdracht 12: *Leg Figuur 6.1 uit.*

Het energiediagram in Figuur 6.2 geeft de mogelijke energie overgangen in het antraceen molecuul weer.



Figuur 6.2: Verval in Anthraceen

ISC betekent intersystem crossing. Overgangen van de aangeslagen singulet toestand naar de vibraties (trillingen van de triplettoestand. IC betekent internal conversion. Overgang van de aangeslagen singulet toestand naar de vibraties van de singulet grondtoestand.

Opdracht 13: *Wat valt je op met betrekking tot de vibratieniveaus van de S_0 (singulet grondtoestand) en de S_1 (eerste aangeslagen singulet toestand).*

Fluorescentie vindt plaats van de aangeslagen singulet toestand (π^*) naar de singulet grondtoestand (π). Dit nemen we waar in het antraceen molecuul.

Opdracht 14: *Waarom wordt hier het symbool π^* gebruikt?*