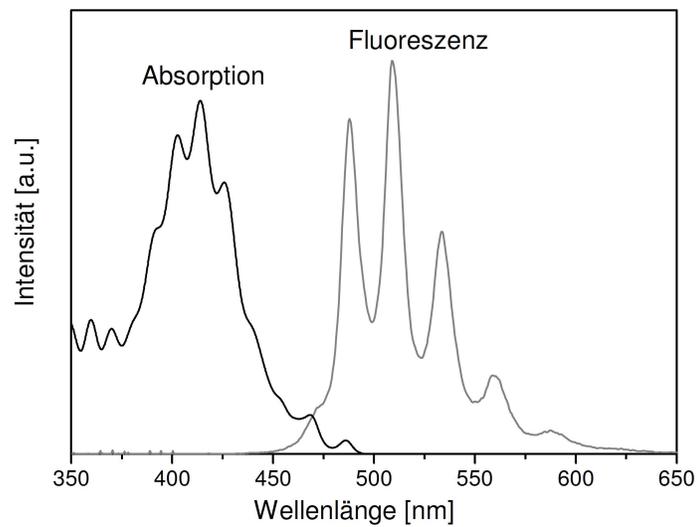


ZEITAUFGELÖSTE LASERFLUORESCENZSPEKTROSKOPIE



Praktikumsversuch im Rahmen des Laborpraktikums
Atom- und Molekülphysik
der Leibniz Universität Hannover
3. März 2015

1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Praktikumsversuches sollen verschiedene fluoreszenzemittierende Metallionen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht werden. Dabei werden insbesondere die Lanthanid-Ionen Europium(III) und Gadolinium(III) (Eu^{3+} und Gd^{3+}) und das Actinid-Ion UO_2^{2+} betrachtet. In den durchzuführenden Experimenten werden dabei Einblicke in die chemische Umgebung der Ionen erhalten, die fluoreszenzlöschenden Eigenschaften einiger Substanzen untersucht und die Temperatur einer Probe über die Intensitätsverhältnisse von Emissionsbanden bestimmt. Da die Arbeiten sowohl in einem Kontrollbereich als auch in einem Laserschutzbereich stattfinden, werden am ersten Praktikumstag die nötigen Sicherheitsunterweisungen durchgeführt. Darüber hinaus wird der erste Tag für eine Vorbesprechung der Experimente genutzt. Zur Vorbereitung auf dieses Vorgespräch und zum Verständnis der dem Praktikum zugrunde liegenden Konzepte soll dieses Skript als Hilfe dienen. Der geplante Ablauf ist im Anhang zu finden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Fluoreszenz

Die Emission von Licht aus einem elektronisch angeregten Atom oder Molekül wird als Lumineszenz bezeichnet. Lumineszenzerscheinungen werden formal in zwei Kategorien unterteilt: in Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Abbildung 1 stellt die Prozesse in einem Diagramm dar. Durch die Anregung eines Elektrons durch elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge (Abb. 1, blaue Linien; $h\nu_{\text{Abs}}$) gelangt es aus dem S_0 -Zustand in den angeregten Singulett-Zustand S_1 . Für das Elektron bieten sich nun mehrere Optionen zum Relaxieren. Die Relaxation kann dabei über strahlungslose Desaktivierung oder über die Abgabe von Photonen geschehen. Im letzteren Fall werden Fluoreszenz und Phosphoreszenz wie folgt unterschieden: Die Fluoreszenz erfolgt direkt aus dem angeregten S_1 -Zustand in den S_0 -Zustand (Abb. 1, grüne Linien; $h\nu_{\text{F}}$) wobei das Elektron seinen Spin beibehält. Die Rückkehr in den Grundzustand durch Emission eines Photons ist somit Spin-erlaubt. Die Lebensdauer solcher Übergänge liegt zwischen $10^{-9} - 10^{-7}$ s. Die Fluoreszenzbanden weisen einen so genannten STOKES-Shift auf. Dieser resultiert aus der bevorzugten Anregung in einen schwingungsangeregten Unterzustand des elektronisch angeregten S_1 -Zustandes (*Woher kommt diese?*). Durch die strahlungslose Desaktivierung in den niedrigst angeregten S_1 -Zustand sind dabei die Emissionslinien bezüglich der Absorptionsbanden zu längeren Wellenlängen hin verschoben (vgl. Abb. 2).

Kommt es nach der elektronischen Anregung zu einer strahlungslosen Desaktivierung unter Spinumkehr (Abb. 1, schwarzer Pfeil, Intersystem Crossing), kann das Elektron durch Emission von Phosphoreszenzstrahlung aus dem angeregten Triplett-Zustand T_1 in den S_0 -Zustand relaxieren (Abb. 1, orangefarbene Linien). Diese Relaxation über Abgabe eines Photons ist mit der Umkehr des Spins verbunden und somit Spin-verboten. Daher haben diese Übergänge deutlich größere

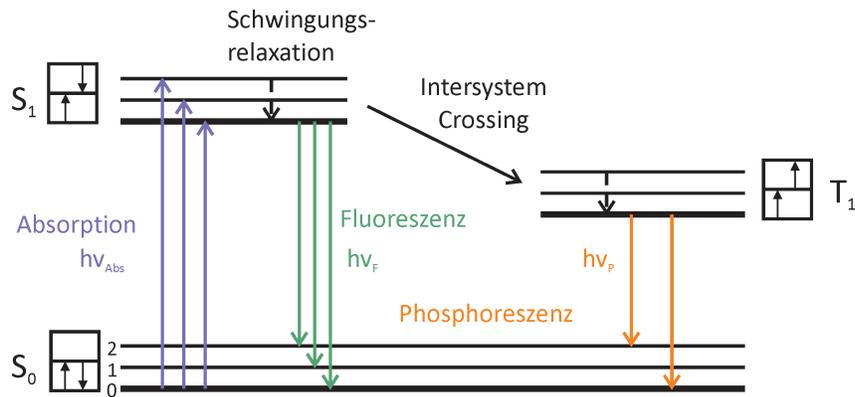


Abbildung 1: Vereinfachtes JABLONSKI-Diagramm. Nach der auf der linken Seite gezeigten Absorption kommt es nach Schwingungsrelaxation zur Emission von Licht. Wird bei der Schwingungsrelaxation der Spinzustand beibehalten, kommt es zur Fluoreszenz mit kürzeren Lebensdauern, erfolgt der Übergang unter Spinumkehr, so kommt es zur Phosphoreszenz mit deutlich höheren Lebensdauern.

Lebensdauern. Auf die Phosphoreszenz wird im Folgenden nicht weiter eingegangen. Im Falle der Fluoreszenz ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes für die jeweiligen Spezies charakteristisch. Ist nur eine Spezies im System vorhanden, folgt die Abnahme der Fluoreszenzintensität einem Zeitgesetz erster Ordnung:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

mit $N(t)$: Zahl der Teilchen im angeregten Zustand zur Zeit t , N_0 : Zahl der Teilchen im angeregten Zustand zur Zeit $t=0$, τ : Lebensdauer des angeregten Zustands. Die Lebensdauer hängt von der Relaxationsrate der spontanen Emission ab. Es gibt jedoch auch andere Mechanismen zu einer effektiven Rückkehr aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand führen. So können zum Beispiel über strahlungslose Prozesse Schwingungen in benachbarten Molekülen, wie z.B. Wassermolekülen, angeregt werden, sollten die Schwingungszustände der Nachbarmoleküle in einem ähnlichen Energiebereich wie die elektronische Anregungsenergie liegen. Dieser Effekt wird „Quenching“ oder Fluoreszenzlöschen genannt. Für den Fall des im Praktikum untersuchten Europium(III) kommt es zu einem sehr effektiven Quenchmechanismus aufgrund der Koordination von Wassermolekülen. Diese führt somit zu deutlich verkürzten Fluoreszenzlebensdauern und wird im Abschnitt 2.3 tiefergehend behandelt.

2.2 Spektroskopische Eigenschaften von f -Elementen

Bei den Elementen des sogenannten f -Blockes handelt es sich um die Lanthaniden (Cer bis Lutetium; Ordnungszahl 58-71), bei denen die $4f$ -Schale aufgefüllt wird, und die Actiniden (Thorium

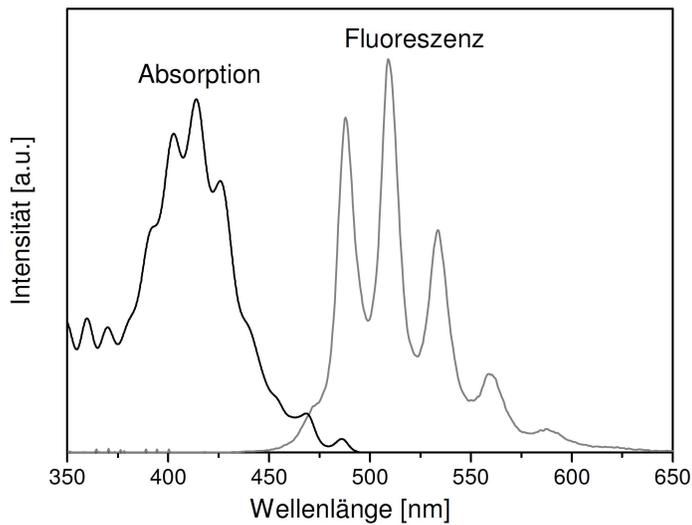


Abbildung 2: Absorptions- und Emissionsspektrum einer Uranylperchlorat-Lösung. Die Emissionsbanden sind zu größeren Wellenlängen verschoben (STOKES-Shift).

bis Lawrencium; Ordnungszahl 90-103), bei denen die $5f$ -Schale aufgefüllt wird. Sowohl die Lanthaniden als auch die Actiniden zeigen in der Oxidationsstufe +3 starke Absorptionsbanden im UV-Bereich, welche von $f-d$ -Übergängen herrühren. Diese Banden besitzen zwar eine hohe Intensität, sind aber sehr breit und unstrukturiert. Neben diesen Absorptionsbanden im UV-Bereich gibt es im sichtbaren Bereich scharfe Banden, die aus $f-f$ -Übergängen resultieren, welche jedoch geringe Intensität aufweisen, da diese Art Übergänge paritätsverboten sind.

Neben der Absorption zeigen einige Lanthanid- und Actinid-Ionen auch Fluoreszenzeigenschaften. So zeigen die Lanthanid-Ionen Gd^{3+} , Tb^{3+} und Eu^{3+} wie auch die Actinid-Ionen UO_2^{2+} und Cm^{3+} starke Emissionsbanden. Im Rahmen dieses Praktikums werden wir uns die Fluoreszenzeigenschaften von Eu^{3+} (Abschnitt 2.3), UO_2^{2+} (Abschnitt 2.4) und Gd^{3+} (Abschnitt 2.5) zu Nutze machen, um die direkte Umgebung dieser Ionen genauer zu untersuchen.

2.3 Fluoreszenzspektroskopie an Europium(III)

Europium(III) (Eu^{3+}) zeigt Fluoreszenzbanden im sichtbaren Bereich. Die Europium-Fluoreszenz wird häufig über den ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_0$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 395 nm angeregt. Für diesen Versuch wird jedoch der frequenzvervierfachte Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 266 nm genutzt, um das Europium anzuregen. Nach beiden Anregungsmöglichkeiten relaxiert das Eu^{3+} -Ion zunächst strahlungslos in den 5D_0 -Zustand, aus dem es dann unter Aussendung von Fluoreszenzlicht relaxieren kann. Dabei findet ein Übergang in eines der 7F_J -Niveaus statt (siehe Abbildung 3, rechts).

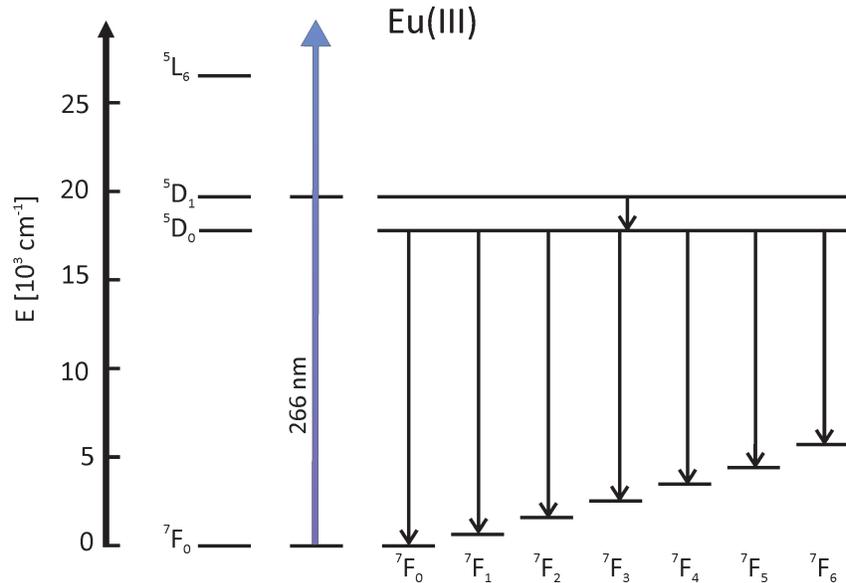


Abbildung 3: Auszug aus dem Energieniveauschema des Eu^{3+} . Die Emission von Fluoreszenz erfolgt aus dem 5D_0 -Zustand in die 7F_J -Zustände. Aufgrund der Auswahlregeln und der unterschiedlichen Natur der jeweiligen Übergänge haben diese jeweils unterschiedliche Intensitäten.

Die meisten in Abbildung 3 gezeigten Übergänge sind elektrische Dipolübergänge (Ausnahme ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Bande) und als solche paritätsverboten (*Was bedeutet das?*). Dies hat zur Folge, dass die Änderung der chemischen Umgebung nur einen relativ geringen Einfluss auf die Emissionsbanden hat. Eine Ausnahme stellt der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang dar. Seine Intensität ist stark mit der Komplexierung des Eu(III) verknüpft; man spricht von einem hypersensitiven Effekt. Da im Gegensatz dazu der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang ein magnetischer Dipolübergang ist, wird dessen Intensität nicht durch das Ligandenfeld beeinflusst. Dementsprechend kann das Intensitätsverhältnis der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden als Maß für die Komplexierung des Europium-Ions dienen.

Weiterhin weist die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande die geringste Intensität auf. Sie ist nur beobachtbar wenn eine Ligandenfeldwechselwirkung vorliegt, die das Spin-Verbot abschwächt, wird allerdings wieder sehr schwach, wenn die Koordinationsgeometrie hochsymmetrisch ist. Das heißt, dass diese Bande im Falle des Europium-Aquo-Ions $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ nur recht schwach ausgeprägt ist. Gibt man Komplexbildner zu der Lösung, welche eine nicht symmetrische Komplexverbindung mit dem Europium eingeht, steigt die Intensität der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande an. Im Praktikum werden sowohl die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande, als auch das Verhältnis der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden einer Europiumlösung, zu der nach und nach Zitronensäure (Abb. 4) zugegeben wird untersucht. Dabei werden auch die Lebensdauern der Europiumspezies aufgenommen und die Komplexierung des Europiumions nachverfolgt (Abschnitt 3.2.2). Neben den Intensitätsverhältnissen der Banden können auch die Fluoreszenzlebensdauern Aufschlüsse über das betrachtete System geben. Wird eine Probe nicht weiter angeregt, so kommt es im zeitlichen Verlauf zu einer Abnahme der

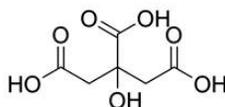


Abbildung 4: Zitronensäure

Desaktivierungen über Emission von Photonen. Dies führt zu einer exponentiellen Abnahme der Fluoreszenzintensität, worüber sich die Fluoreszenzlebensdauer bestimmen lässt.

Ein weiterer wichtiger Relaxationspfad nach optischer Anregung ist die Energieübertragung auf geeignete Akzeptoren in direkter Umgebung des fluoreszierenden Ions. Dieser Effekt wird *Quenching* genannt und führt zu einer schnelleren Abnahme der Fluoreszenzintensität. Daher können z.B. die Fluoreszenzlebensdauern des Eu(III) in unterschiedlichen Verbindungen in Abhängigkeit von der Art der koordinierenden Liganden variieren. Im Falle des Europium-Aquoions $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ wird nach elektronischer Anregung ein Teil der Anregungsenergie strahlungslos auf die koordinierenden Wassermoleküle übertragen, welche dabei zu Schwingungen angeregt werden (siehe Abbildung 5). Dieser Energietransfer ist in diesem Fall effizient, da die angeregten Schwingungszustände der Wassermoleküle in einem ähnlichen Energiebereich liegen, wie die elektronische Anregung des Europium-Ions. In Abbildung 5 ist zu erkennen, dass schon die vierte Oberschwingung der OH-Schwingung des Wassers in einem ähnlichen Energiebereich liegt wie der 5D_0 -Zustand des Eu(III). Somit kommt es bei einer Koordination von Wasserliganden durch diesen weiteren Relaxationskanal zu verkürzten Fluoreszenzlebensdauern des Europium-Ions. Vergleicht man die Schwingungsenergieniveaus der OH-Schwingung mit denen der OD-Schwingung in D_2O , ist zu erkennen, dass erst die sechste Oberschwingung der OD-Schwingung in einem ähnlichen Energiebereich liegt wie der angeregte Zustand des Eu(III). Diese Anregung ist deutlich weniger effizient; es kommt somit zu einer Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer für Eu(III) von $\tau = 110 \mu\text{s}$ auf $\tau = 2700 \mu\text{s}$, wenn man H_2O durch D_2O ersetzt.

Im Praktikum werden die Lebensdauern von Europiumlösungen in Gemischen von H_2O und D_2O unterschiedlicher Zusammensetzungen bestimmt. Mit Hilfe dieser wird eine Beziehung zwischen der Anzahl koordinierter Wassermoleküle und der Lebensdauer bestimmt und eine Probe unbekannter $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Zusammensetzung untersucht (Abschnitt 3.2.1). Mit Hilfe der bestimmten Zerfallskonstanten k_{obs} (in ms^{-1} ; $k_{\text{obs}} = \frac{1}{\tau}$) in H_2O und D_2O konnte eine empirische Beziehung zwischen der Zerfallskonstante und der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre aufgestellt werden:

$$\text{Eu}^{3+} : \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1,07 \cdot k_{\text{obs}} - 0,62. \quad (2)$$

Sind in einer Lösung zwei Europium-Spezies mit unterschiedlicher Anzahl an Wassermolekülen enthalten, so kommt es zu einem biexponentiellen Zerfall der Fluoreszenzintensität. Über einen entsprechenden *fit* lassen sich dann so die Lebensdauern und relativen Anteile der beiden Komponenten bestimmen.

2.4 Fluoreszenzspektroskopie an Uran(VI)

Die Oxidationsstufe +6 ist die stabilste des Urans. Dementsprechend ist Uran in Verbindungen am häufigsten sechswertig anzutreffen. Dabei liegt das Uran in Form eines so genannten Uranyl-Ions (UO_2^{2+}) vor. Sowohl die Bandenform der Spektren, als auch die Position der Banden der Fluoreszenzemission von Uran(VI) variieren in Abhängigkeit von der Art der koordinierenden Liganden. Abbildung 6 zeigt einen Auszug des Termschemas des Uranyl-Aquo-Ions ($\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$). Die Anregung von Elektronen durch Absorption von Photonen ist auf der linken Seite in Blau dargestellt. Dabei werden die Elektronen aus dem Grundzustand in die verschiedenen schwingungsangeregten Unterzustände des S_1 -Zustands angeregt. Dadurch zeigt das Absorptionsspektrum eine Überlagerung von fünf verschiedenen Banden. Ihre energetischen Abstände entsprechen den Abständen zwischen den Schwingungsniveaus.

Die Relaxation der Elektronen unter Aussendung von Fluoreszenzlicht ist auf der rechten Seite in Abbildung 6 in Grün dargestellt. In Uran(VI)-Ionen relaxieren die Elektronen unter Aussendung von Photonen nicht nur aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes (20502 cm^{-1}), sondern auch aus dem ersten angeregten Schwingungszustand von S_1 (21270 cm^{-1}). Darüber hinaus kommt es zur Relaxation aus dem Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustandes in die angeregten S_0 -Zustände. So entsteht die charakteristische Bandenform der Uranyl-Fluoreszenz. Koordiniert das Uranylion anionische oder neutrale Liganden, so kommt es

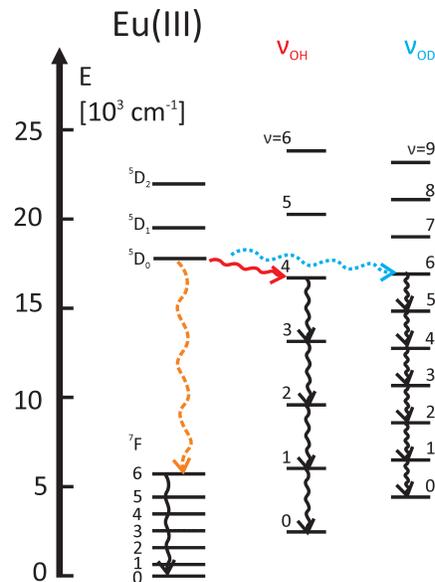


Abbildung 5: Die Koordination von Wassermolekülen an das Europium-Ion eröffnet einen neuen Relaxationspfad, das so genannte *Quenching*. Es kommt zu einem Energieübertrag (roter Pfeil) auf die Wassermoleküle, welche dabei zu Schwingungen angeregt werden. Durch diesen Effekt verkürzt sich die Fluoreszenzlebensdauer τ des angeregten Europium-Ions. Im Vergleich dazu ist der Energieübertrag auf D_2O -Moleküle (blauer Pfeil) deutlich weniger effizient.

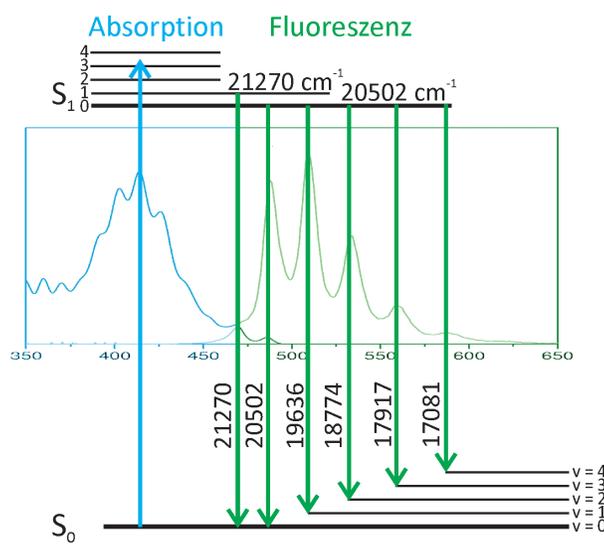


Abbildung 6: Auszug aus dem Termschema für elektronische Übergänge des Uranyl-Ions.

zu einer Verschiebung der Emissionsbanden. Die Koordination ändert die elektronische Dichte des Uranylions, welches zu veränderten Schwingungszuständen führt. Dieser Sachverhalt kann zur Charakterisierung der gebildeten Molekülspezies herangezogen werden. Im Titrationsexperimenten wird dabei die zunehmende Komplexbildung des Uranylions mit dem Citratliganden (Citrat: Deprotonierte Form der Zitronensäure; siehe Abbildung 4) über die Bandenverschiebung verfolgt (Abschnitt 3.3.1).

2.5 Fluoreszenzspektroskopie an Gadolinium(III)

Das Gadolinium(III)-Ion (Gd^{3+}) zeigt Fluoreszenzbanden im UV-Bereich. Abbildung 7 zeigt das Energieniveauschema des freien Gd^{3+} -Ions. Nach einer Anregung aus dem $^8S_{7/2}$ -Grundzustand in die 6I_J -Zustände relaxiert das angeregte Gd^{3+} -Ion unter Emission von Licht aus dem $^6P_{7/2}$ -Zustand. Dieser zeigt durch die Beimischung anderer Zustände eine vierfache Aufspaltung ($A_1 - A_4$; Abb. 7 rechts). Bei Raumtemperatur resultiert bei hinreichender Auflösung des Spektrogrammen ein Spektrum mit vier Banden.

Die Intensitäten der vier Banden sind verknüpft mit den Besetzungszahlen der vier angeregten Unterzustände, welche temperaturabhängig sind und sich durch die BOLTZMANN-Verteilung beschreiben lassen:

$$N(E) \propto N g e^{-E/kT} \quad (3)$$

Für eine Probe aus N Molekülen ergibt sich bei einer Temperatur T eine Besetzungszahl $N(E)$ eines Niveaus mit der Energie E . g ist der Entartungsgrad des Niveaus. Vergleicht man nun das

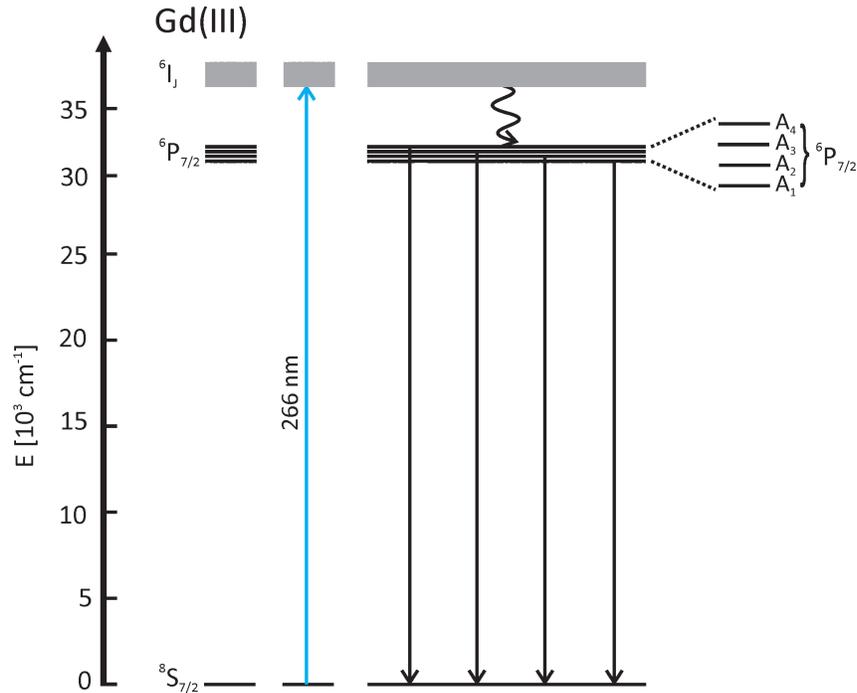


Abbildung 7: Auszug aus dem Energieniveauschema des Gd^{3+} . Nach der Anregung aus dem ${}^8S_{7/2}$ -Zustand in 6I_J -Zustände kommt es zur strahlungslosen Desaktivierung in die vier ${}^6P_{7/2}$ -Zustände. Aus diesen kann das Gd nun jeweils unter Fluoreszenzemission in den Grundzustand relaxieren. Die Besetzung der $A_1 - A_4$ -Zustände und die damit verknüpfte Intensität der jeweiligen Fluoreszenzbanden hängt von der Temperatur der Probe ab.

Verhältnis der Intensitäten I und I' von zwei Banden, gilt für deren Verhältnis:

$$\frac{I}{I'} \propto \frac{N(E)}{N(E')} \propto \frac{g}{g'} e^{-(E-E')/kT} \quad (4)$$

Mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses der Banden, welche von den Übergängen ${}^6P_{7/2}(A_2) \rightarrow {}^8S_{7/2}$ und ${}^6P_{7/2}(A_3) \rightarrow {}^8S_{7/2}$ herrühren, wird im Rahmen des Praktikums beim Abkühlen der Probe ($\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) die Temperatur dieser bestimmt (Abschnitt 3.4).

2.6 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Für diesen Versuch werden zwei unterschiedliche Arbeitstechniken der TRLFS genutzt. Zum einen werden Emissionsspektren aller Uranyl-Lösungen und Europium-Lösungen aufgenommen,

um anhand der Bandenpositionen und der Bandenformen Aufschluss über die chemische Umgebung der Ionen zu erlangen. Dabei wird die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission bei konstanter Anregungswellenlänge aufgenommen. Für die Gd-Spektroskopie werden die Emissionsspektren eines Feststoffes bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Zum anderen werden die Fluoreszenzlebensdauern der Uranyl- und Europium-Spezies in Lösung bestimmt, indem die Abnahme der Fluoreszenzintensität nach unterschiedlichen *delay*-Zeiten nach der Anregung aufgenommen wird. Für diese Techniken ist der Einsatz von Lasern zur optischen Anregung unabdingbar. Die Monochromasie des Laserlichtes ermöglicht dabei die Anregung mit einer definierten, für den entsprechenden Übergang gewünschten Wellenlänge. Darüber hinaus werden durch die hohe Laserenergie niedrige Nachweisgrenzen erreicht und der Einsatz von gepulsten Lasern ermöglicht die zeitaufgelösten Messungen.

Der Aufbau der Messanordnung ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Bei den Europium- und Uranyl-Messungen werden Lösungen dieser Ionen untersucht. Die zu untersuchenden Lösungen werden in Quarz-Küvetten gefüllt und in den Probenhalter gestellt. Die Anregung erfolgt mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm. Der Aufbau für die Gadolinium-Messungen unterscheidet sich, da es sich um einen Feststoff handelt. Das Gadolinium-Salz wird in einen speziellen Feststoffprobenhalter gegeben, mit dem die Probe mit Hilfe von einem Kryostaten gekühlt werden kann. In allen Fällen wird die Fluoreszenzemission senkrecht zum eingestrahlichten Laserlicht detektiert und über ein Glasfaserkabel in einen Spektrographen überführt. Das Spektrum wird dann mittels CCD-Kamera aufgenommen. Ein Computer sorgt sowohl für die Datenaufnahme, als auch für die Ansteuerung des Spektrographen und des Lasers.

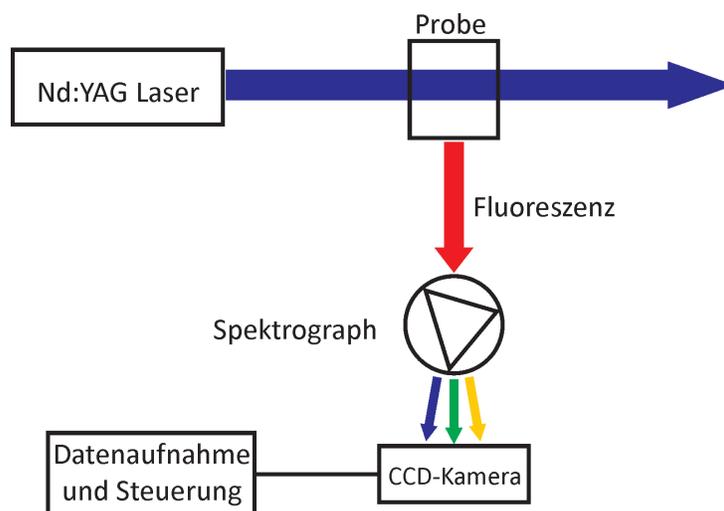


Abbildung 8: Schematischer Versuchsaufbau des TRLFS-Experiments

3 Durchführung

3.1 Gefahrstoffe

Bitte informieren Sie sich in den Sicherheitsdatenblättern über den Umgang mit folgenden Chemikalien:

- Salpetersäure
- Perchlorsäure
- Zitronensäure
- Natriumnitrat
- Kerosin
- Tributylphosphat
- $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Uran-Verbindungen
- flüssiger Stickstoff

3.2 Fluoreszenzspektroskopie an Europium(III)

3.2.1 Quenching der Europiumfluoreszenz mit Wasser

Für diesen Versuch wird eine bereitgestellte Europium-Stammlösung mit Wasser bzw. mit Wasser- und D_2O -Gemischen verdünnt. Dabei sollen bestimmte Wasser zu D_2O -Verhältnisse eingestellt werden. Die entsprechenden Werte finden sich in Tabelle 1. Es werden die Lebensdauern der Europium-Fluoreszenz in den hergestellten Lösungen mittels TRIFS bestimmt. Dazu wird das Europium mit dem frequenzvervierfachen Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt. Die Europium-Fluoreszenzspektren werden nach unterschiedlichen *delay*-Zeiten aufgenommen, d.h. der Zeitpunkt für die Kameraöffnung nach dem Laserpuls wird in regelmäßigen Schritten nach hinten verschoben. Die Kameraöffnungszeit bleibt bei allen *delay*-Zeiten konstant. Der natürliche Logarithmus der gemessenen Fluoreszenzintensität wird gegen die *delay*-Zeit aufgetragen und die Steigung der Geraden ermittelt. Der Kehrwert der Steigung entspricht der Emissionslebensdauer der entsprechenden Europium³⁺-Spezies in dem jeweiligen $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch. Aus den so bestimmten Lebensdauern lassen sich die Zerfallskonstanten für die jeweiligen Spezies bestimmen (siehe Abschnitt 2.3). Die entsprechenden Zerfallskonstanten der unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Verhältnisse werden grafisch dargestellt und genutzt, um bei einer Probe unbekannter Zusammensetzung das $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Verhältnis zu bestimmen.

Verhältnis H ₂ O/D ₂ O	Zerfallskonstante k_{obs}	Lebensdauer τ	n(H ₂ O)
100:0			
70:30			
50:50			
30:70			
10:90			

Tabelle 1:

3.2.2 Komplexierung von Europium mit Citrat

In einem weiteren Versuch werden zu einer Europium-Lösung (2 mL, [Eu] = $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L; pH 4) nach und nach unterschiedliche Mengen an Zitronensäure hinzu gegeben. Die zuzugebenden Mengen der Zitronensäure-Stammlösung (Stammlösung **1**: [C₆H₈O₇] = 0,1 mol/L; Stammlösung **2**: [C₆H₈O₇] = 2 mol/L) sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für jeden jeweiligen Titrationsschritt wird die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande mit höchster spektraler Auflösung aufgenommen (2400 Linien/mm Gitter der Andor-Kamera). *Was ist dabei zu beobachten?* Darüber hinaus werden jeweils die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden gleichzeitig mit dem 300 Linien/mm Gitter, um deren Intensitätsverhältnisse zu bestimmen und die Komplexierung von Europium durch den Citratliganden nachzuverfolgen. Für jeden Titrationsschritt ist eine Fluoreszenzlebensdauerermessung aufzunehmen (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Zugabe Zitronensäure-Stammlösung	[C ₆ H ₈ O ₇] in mol/L	Lebensdauer τ	n(H ₂ O)
0 μ L	0		
10 μ L Stamm 1	$5 \cdot 10^{-4}$		
5 μ L Stamm 2	$5,5 \cdot 10^{-3}$		
300 μ L Stamm 2	$1,3 \cdot 10^{-1}$		

Tabelle 2: Titration mit Zitronensäure.

3.3 Fluoreszenzspektroskopie an unterschiedlichen Uranyl-Lösungen

3.3.1 Titration mit Zitronensäure

Zu einer Uranyl-Lösung ($[\text{UO}_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 3,5) werden nach und nach definierte Mengen an Zitronensäure zugegeben. Eine Zitronensäure-Stammlösungen mit der Konzentration $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = 0,01 \text{ mol/L}$ wird bereitgestellt. Die entsprechenden Zugabemengen sind bei den jeweiligen Titrationsschritten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Bei jedem Titrationsschritt sind dabei die Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauermessungen aufzunehmen. *Was ist dabei festzustellen?* Nach dem letzten Titrationsschritt wird eine kleine Menge der Probe in einen Kupferprobenträger gegeben und dort mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren. Der kalte Probenhalter wird in den Kryostaten eingebaut. Die Probe wird dann im Kryostaten über Nacht abgekühlt. Am folgenden Praktikumstag wird die Uran-Probe bei tiefen Temperaturen noch einmal gemessen. *Was ist dabei festzustellen? Wie lassen sich die Änderungen erklären?*

Zugabe Zitronensäure-Stammlösung	$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ in mol/L	Lebensdauer τ
0 μL	0	
5 μL	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
5 μL	$5,0 \cdot 10^{-5}$	
10 μL	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
40 μL	$5,0 \cdot 10^{-4}$	

Tabelle 3: Titration mit Zitronensäure.

3.3.2 Extraktion

Eine Uranyl-Lösung ($[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$, $V = 650 \mu\text{L}$) in 0,1 mol/L Salpetersäure wird gestellt. Ein Fluoreszenzspektrum dieser Lösung wird aufgenommen. Anschließend werden 650 μL einer Lösung aus 30 Vol% Tributylphosphat (TBP) in Kerosin zugegeben. Hier wirkt das Tributylphosphat (siehe Abbildung 9) als Extraktionsligand und überführt das Uran aus der wässrigen in die organische Phase. Dieser Vorgang der flüssig-flüssig Extraktion ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

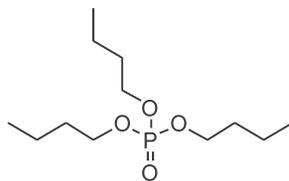


Abbildung 9: Extraktionsligand Tributylphosphat (TBP)

Zur effektiven Extraktion wird das Gemisch für einige Minuten geschüttelt. Nach der Überführung

des Urans in die organische Phase werden jeweils Spektren von den beiden Phasen aufgenommen. Dabei wird die Küvette unter Anleitung des Praktikumsleiters so positioniert, dass jeweils nur eine Phase angeregt wird. *Wie lassen sich die Unterschiede in den beiden Phasen erklären? Kann*

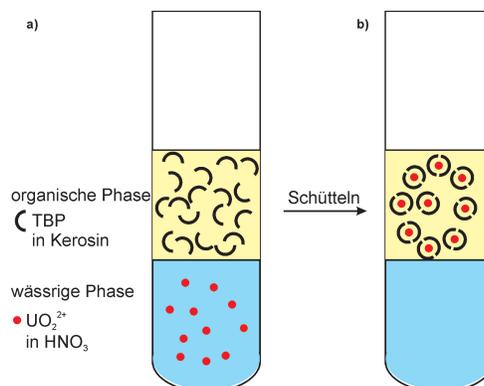


Abbildung 10: Prinzip der Flüssig-flüssig-Extraktion

man die organische Phase heranziehen, um festzustellen, dass die Extraktion funktioniert hat? Nach der Aufnahme der Spektren wird eine zweite Küvette mit 650 μL 0,01 M HNO₃ gefüllt. Die organische Phase aus der ersten Küvette wird abgenommen und in die zweite Küvette mit der verdünnten Säure gefüllt. Nach Verschließen der Küvette wird wieder für einige Minuten geschüttelt. Nachdem beide Phasen sich separiert haben, wird ein Spektrum der wässrigen Phase aufgenommen.

3.4 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzbanden von Gadolinium(III)

Das Gadolinium-Salz ($\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wird in einen Feststoffprobenhalter gefüllt. Dieser wird im Kryostaten gehalten und ein Fluoreszenzemissionspektrum des Salzes bei Raumtemperatur aufgenommen. Der Probenhalter wird im Anschluss mit dem Kryostaten gekühlt. Während des Kühlvorgangs können Emissionsspektren aufgenommen werden. Ist die Probe abgekühlt wird ein letztes Emissionsspektrum aufgenommen. Die dabei zu beobachtenden Verschiebungen der Intensitätsverhältnisse der vier Banden werden herangezogen, um die Temperatur der Probe bei der jeweiligen Messung abzuschätzen.

3.5 Aufnahme der Spektren

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgt mit Hilfe des ANDOR-Systems. Dieses beinhaltet Gitter unterschiedlicher Auflösungen und eine CCD-Kamera zur Aufnahme Detektion des Fluoreszenzlichtes. Abbildung 11 zeigt die Benutzeroberfläche des ANDOR-SOLIS-Programmes zur Steuerung des Kamerasystems. Im ersten Schritt muss der CCD-Chip der Kamera gekühlt werden. Wird auf die unten links befindliche blaue Schaltfläche geklickt (Abbildung 11 unten links, blauer Pfeil). Dies öffnet ein weiteres Fenster, mit welchem die Kühlung eingeschaltet werden kann (siehe Abbildung 12). Nach dem einschalten der Kühlung wird in der Schaltfläche die aktuelle Temperatur angezeigt. Sobald diese -30°C anzeigt, kann die Kamera für Messungen genutzt werden.

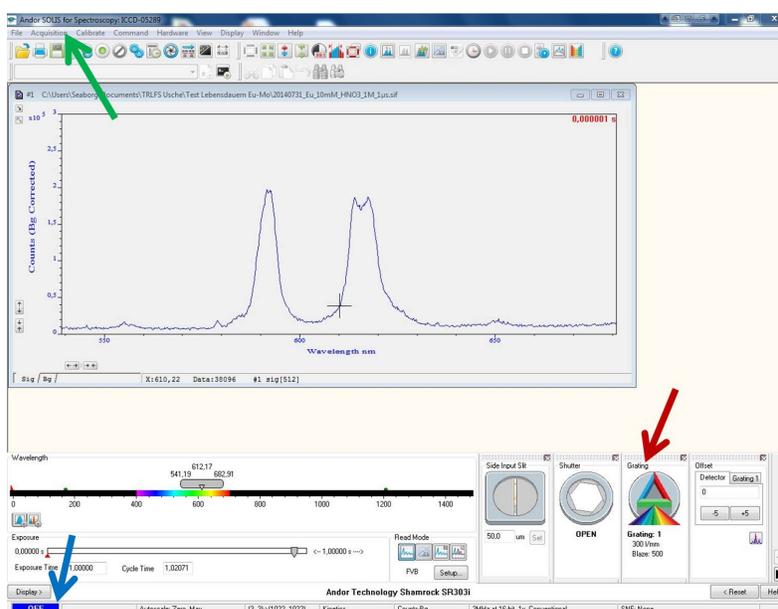


Abbildung 11: Benutzeroberfläche des ANDOR-SOLIS Kamerasystems zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren.

Nachdem die Kamera nun einsatzbereit ist, wird das für die entsprechende Messung benötigte Gitter ausgewählt. Das Gitter kann unter der Schaltfläche „Grating“ (unten rechts, roter Pfeil) gewechselt werden. Sowohl die Europium, wie auch die Uranyl-Messungen werden mit einem 300 Linien/mm Gitter aufgenommen. Für die Messungen am Gadolinium-Salz wird das 2400 Linien/mm Gitter genutzt. Vor der eigentlichen Messung wird das Gitter mit Hilfe einer Neon-Lampe kalibriert.

Für die Aufnahme der Spektren werden die jeweiligen Messparameter unter „Acquisition“ (oben, grüner Pfeil) und „Setup Acquisition“ eingestellt. Wie schon weiter oben erwähnt werden zum einen Emissionsspektren und zum anderen Fluoreszenzlebensdauermessungen durchgeführt. Für die Aufnahme von Emissionsspektren nutzt man den Modus „Accumulate“. Hier sind die einzu-



Abbildung 12: Einstellung der Kamera-Kühlung

stellenden Parameter, abhängig vom betrachteten Metallion die *delay*-Zeit, die Breite des Spalts zwischen Lichtleiterfaser und Gitter, die *exposure time* (Zeit, über die gemittelt das Fluoreszenzsignal aufgenommen wird und die Anzahl der Akkumulationen). Für die Lebensdauermessungen kommt ein weiterer Parameter hinzu: die zeitliche Schrittweite zwischen der Aufnahme der Spektren muss definiert werden. Diese gilt es sinnvoll zu wählen, um auch unterschiedliche nebeneinander vorkommende Lebensdauern nachweisen zu können. Diese sind von Probe zu Probe unterschiedlich zu wählen.

Die Spektren werden im Anschluss sowohl als „.sif-file“ gespeichert (ANDOR-Programmfile) und als „.asc-file“ exportiert. Das exportieren im ASCII-Format sollte jeweils direkt nach der Spektrenaufnahme de jeweiligen Spektrums erfolgen. Die „.asc-files“ lassen sich problemlos in das Programm QtiPlot importieren und dort weiter verarbeiten.

4 Auswertung

Für die Auswertung der Versuche stehen Rechner am IRS zur Verfügung. Die Auswertung der Daten wird mittels des Programms QtiPlot durchgeführt. Alle Spektren sollten übersichtlich und einheitlich dargestellt werden. Die Fluoreszenzlebensdauern können ebenfalls mit Hilfe des Programms errechnet und dargestellt werden. Dies wird detailliert im Praktikum erklärt. Im Ablaufplan ist zu sehen, dass für die Auswertung im Rahmen des Praktikums ausreichend Zeit eingeplant ist. Dabei können bei der Auswertung auftretende Fragen geklärt werden.

4.1 Europium-Versuche

4.1.1 Europium-*Quenching*

Für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern der Europiumlösungen in Gemischen mit verschiedenen $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Verhältnissen werden die bei unterschiedlichen *delay*-Zeiten aufgenommen Intensitäten der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden integriert und der Logarithmus der Gesamtintensitäten dann gegen die *delay*-Zeiten aufgetragen. Der Kehrwert der Steigung der aufgetragenen Geraden entspricht dann der Fluoreszenzlebensdauer der jeweiligen Eu- $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Spezies. Die Lebensdauer lässt sich über einen entsprechenden fit der Daten mit QtiPlot erhalten und dann übersichtlich darstellen. *Warum ist hier nur eine monoexponentielle Abnahme der Fluoreszenzintensitäten in allen Spektren festzustellen?*

4.1.2 Europium-Komplexierung mit Citrat

Für die Lebensdauerermessungen wird Analog zu dem Versuch zum *Quenching* mit Wasser vorgegangen. Dabei zu bedenken, dass die Europium-Fluoreszenz hier nicht in allen Titrationsschritten einen monoexponentiellen Zerfall aufweist. *Warum ist das im Vergleich zum Europium-Versuch in Wasser/ D_2O so?* Darüber hinaus soll die Änderung der Intensitätsverhältnisse zwischen den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden dargestellt werden. Dazu werden die unterschiedlichen Spektren, die während den Titrationsschritten aufgenommen wurden, zusammen in einem Diagramm dargestellt. Dabei sind die Spektren auf die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Bande zu normieren. Darüber hinaus ist das Verhalten der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande, welche hochaufgelöst aufgenommen wurde, mit Erhöhung der Citratkonzentration in einem Graphen darzustellen.

4.2 Uran-Versuche

4.2.1 Uranyl-Komplexierung mit Citrat

Das Verhalten der Uranyl-Fluoreszenzbanden mit der Erhöhung der Citratkonzentration ist übersichtlich in einem Graphen mit allen Spektren darzustellen. Die Ermittlung der Lebensdauern erfolgt analog zu den Europium-Versuchen. Das Verhalten der Probe bei der höchsten Citratkonzentration in der Lösung und nach dem Abkühlen im Kryostaten ist darzustellen. *Wie ist das so unterschiedliche von der Temperatur abhängige Verhalten zu erklären?*

4.2.2 Uranyl-Extraktion

Die Intensität der Uranyl-Fluoreszenz in der initialen Uranyl-Lösung in 3M HNO₃ wird mit der Intensität des Signals in der organischen Phase nach der Extraktion und der Rückextraktion in die verdünntere Salpetersäure verglichen.

4.3 Gadolinium-Versuch

4.3.1 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzbanden von Gadolinium(III)

Die Gadolinium-Fluoreszenzbanden, die während des Abkühlprozesses aufgenommen werden, werden übersichtlich zusammen in einem Grafen dargestellt. Die Intensitätsverhältnisse der Übergänge ${}^6P_{7/2}(A_2) \rightarrow {}^8S_{7/2}$ und ${}^6P_{7/2}(A_3) \rightarrow {}^8S_{7/2}$ werden bei den verschiedenen Spektren bestimmt. Mit Hilfe dieser wird über die BOLTZMANN-Verteilung (siehe Gleichung 4 in Abschnitt 2.5) die Temperatur der Gadolinium-Probe des jeweiligen Spektrums bestimmt.

5 Protokoll

Im Protokoll sind nach einer kurzen Einleitung zu den Themen Fluoreszenz und speziell der Fluoreszenzspektroskopie der untersuchten Metallionen die im Praktikum erhaltenen Ergebnisse übersichtlich darzustellen. Dabei sind in den jeweiligen Abschnitten zu den Versuchsteilen die Änderungen der Intensitätsverhältnisse der Emissionsbanden und deren Verschiebungen zu diskutieren. Die Fluoreszenzlebensdauern werden herangezogen um eine Aussage über die entstehenden Spezies zu machen. Die im Praktikumsskript auftauchenden Fragen sollten dabei im Protokoll beantwortet werden, bzw. als Leitfragen für die Erstellung des Protokolls dienen. Diese sind im Skript hervorgehoben.

6 Schlagworte

Fluoreszenz

BORN-OPPENHEIMER-Näherung

FRANCK-CONDON-Prinzip

PUREX-Prozess

Quenching

Auswahlregeln

f-Elemente

7 Anhang

7.1 Ablaufplan

Tag 1 Sicherheitsunterweisungen und Vorgespräch. Im Anschluss wird der Versuchsaufbau und die Datenaufnahme erklärt.

Tag 2 TRLFS an Europium-Lösungen in Wasser-D₂O-Mischungen. Quenchverhalten von Wasser.

Tag 3 Komplexierung von Europium mit Citrat.

Tag 4 Uranyl-TRLFS: Komplexierung mit Citrat

Tag 5 Uranyl-TRLFS: Komplexierung mit Citrat Fortsetzung
PUREX-Prozess Extraktion

Tag 6 Temperaturbestimmung einer Gadoliniumprobe mit Laserfluoreszenzspektroskopie

Tag 7 Auswertung der Daten

Tag 8 & 9 Auswertung und Nachbesprechung

Glossary

Actinid Elemente, bei denen die $5f$ -Schale aufgefüllt wird. Dieses sind die Elemente von Thorium bis Lawrencium (Ordnungszahl 90-103). 1, 17

Anion negativ geladenes Ion. 17

Aquo-Ion Ein Ion das ein oder mehrere Wassermoleküle enthält. Beispiel Europium-Aquo-Ion: $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. 17

Extraktion Trennverfahren um Komponenten mit einem Extraktionsmittel aus einem Stoffgemisch herauszulösen. 17

Hydrolyse Spaltung von Wasser in ein Proton und ein Hydroxidion. Diese Reaktion kann durch hoch geladene Metallionen induziert werden. an diese bindet sich dann das Hydroxidion. 17

Komplexverbindung Ein Kollektiv aus Atomen, Molekülen oder Ionen, das bei vielen Reaktionen als Ganzes auftritt. (complexus (lat.) = verbunden). Ein Komplex ist das Produkt einer Reaktion einer LEWIS-Säure und einer oder mehrerer LEWIS-Basen. Das Zentralatom ist dabei von Liganden umgeben. 17

Lanthanid Elemente, bei denen die $4f$ -Schale aufgefüllt wird. Dieses sind die Elemente von Cer bis Lutetium (Ordnungszahl 57-71). 1, 17

Ligand (ligare (lat.) = binden). 17

Oxidationsstufe formal die Ionenladung eines Atoms innerhalb einer chemischen Verbindung. 17

pH-Wert negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration von H^+ Ionen in wässriger Lösung. 17