

7. Spektroskopi med lineært polariseret lys

Erik W. Thulstrup og Jens Spanget-Larsen

Tilegnet lektor Jürgen H. Eggers

Begyndelsen

Aarhus Universitets Kemiske Institut voksede kraftigt i begyndelsen af 1960'erne. Den organiske kemiker Hakon Lund havde i mange år været instituttets eneste professor og han blev nu suppleret med tre yngre professorer, i uorganisk kemi, fysisk kemi og kemisk fysik. Alle blev i øvrigt valgt ud af den samme lille håndfuld af danske ansøgere. Herudover ansattes et større antal yngre lærere, heriblandt Jürgen Eggers, som sammen med Svend Brodersen var hovedansvarlig for den indledende undervisning i optisk molekylspektroskopi. Der var ikke nogen stor ekspertise på instituttet inden for teorien, bl.a. måtte vi specialestuderende (se nedenfor) overtale en fysiker mod en belønning i form af whisky til at gennemgå gruppeteori med os; vi følte, at vi her manglede baggrunden. Vi holdt også på egen hånd mange andre studiekredse for at lære dele af faget, som ikke indgik i undervisningen; at vi selv tog ansvaret var formentlig ikke til nogen skade for os.

Studentertallet voksede også stærkt i 1960'erne, og i efteråret 1964 skulle det største antal kemi- og kemi-fysikstuderende nogensinde vælge speciale. Bortset fra især Hakon Lund var der ikke mange oplagte kandidater blandt de mulige specialevejledere, men Eggers havde udvist stor interesse for sine studenter og havde bl.a. fortalt om nogle helt nye spektroskopiske eksperimenter udført med lineært polariseret lys. Det sikrede ham fire specialestuderende, Lis Hansen, Bent Have, Peter Swanstrøm og Erik Thulstrup, selv om Swanstrøm også havde en aftale med professoren, Sven Brodersen.

Han mente, at der kunne være fordele ved at være professoral specialestuderende, og det viste sig da også ved eksamen, at topkarakteren (ug) i specialet kun måtte gives til sådanne! Swanstrøm gled i løbet af studietiden over til udelukkende at lave speciale hos Brodersen.

I samråd med Eggers fordelte de nye specialestuderende opgaverne mellem sig, Erik Thulstrup lavede metodeudvikling og de andre arbejdede på mere konkrete anvendelser. Eggers' ide var at opløse de molekyler, man ønskede at undersøge, i faste polymerfilm, som man derefter strakte i håb om at få molekylerne orienteret; ét af de tidlige apparater til veldefineret strækning af tynde polymerfilm er vist i Fig. 1 (Thulstrup, Michl & Eggers 1970).

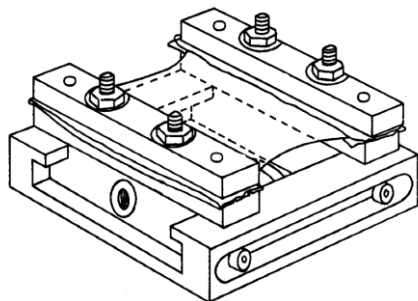


Fig. 1. Strækningsapparat med strakt polymerfilm. Gengivet med tilladelse fra Thulstrup, Michl & Eggers 1970 (Copyright 1970, American Chemical Society).

Senere viste det sig i øvrigt, at man med fordel kunne strække filmen, før molekylerne blev introduceret. Man kunne derefter måle to absorptionsspektre med lineært polariseret lys, et med polarisationsretningen langs med strækningsretningen, U, og et med polarisationsretningen vinkelret på, V. Håbet var at de to spektre ville være forskellige og derved demonstrere relevante retningsbestemte egenskaber ved molekylernes lysabsorption. Differensen mellem de to spektre kaldes den Lineære Dichroisme (LD).

I starten var det således absorptionsspektroskopi, vi kastede os over, bl.a. fordi der fandtes godt apparatur til dette. Her er det især

overgangsmomenternes retninger, man kan håbe at bestemme. En absorptionsproces fra en grundtilstand 0 til en anslået tilstand i er ikke blot karakteriseret ved overgangsenergi og overgangssandsynlighed (spektral intensitet), men også ved overgangsmomentets retning i molekylet. Overgangsmomentet er en vektor defineret som integralet \mathbf{M}_{0i} , involverende de to tilstandsfunktioner samt molekylets elektriske dipolmomentoperator. Sandsynligheden for, at molekylet absorberer lineært polariseret lys med polarisationsretning e , er proportional med $\cos^2(\mathbf{M}_{0i}, e)$, hvor (\mathbf{M}_{0i}, e) er vinklen mellem \mathbf{M}_{0i} og e , se Fig. 2. Med andre ord er sandsynligheden for, at lysabsorption finder sted, nul, når \mathbf{M}_{0i} er vinkelret på e , og maksimal, når \mathbf{M}_{0i} er parallel med e . For en større samling molekyler vil lysabsorptionen afhænge af middelværdien over alle molekyler: $\langle \cos^2(\mathbf{M}_{0i}, e) \rangle$. Den videre teoretiske behandling vil blive givet senere i kapitlet.

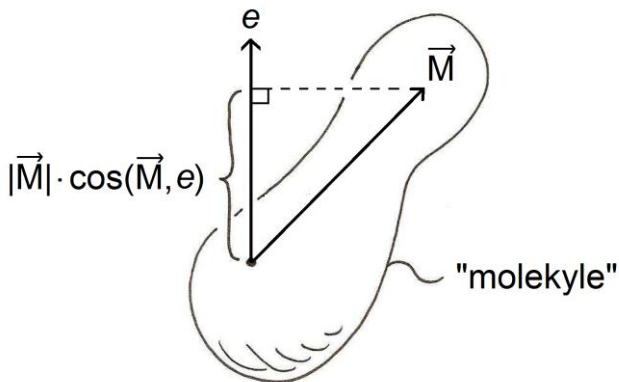


Fig. 2. Diagrammet viser projektionen af den molekulære overgangsmomentvektor \mathbf{M} ind på den elektromagnetiske strålings polarisationsretning, dvs. den elektriske feltvektor e . I et LD-eksperiment med en strakt polymerprøve er e enten parallel med strækningsretningen (U) eller vinkelret på denne (V). Den optiske overgangssandsynlighed er proportional med kvadratet på projektionen, $|\mathbf{M}|^2 \cdot \cos^2(\mathbf{M}, e)$, hvor (\mathbf{M}, e) er vinklen mellem \mathbf{M} og e . Orienteringsfaktoren for overgangen er defineret som $K = \langle \cos^2(\mathbf{M}, e) \rangle$, hvor de spidse parenteser indikerer midling over alle molekyler i lysvejen (se hovedtekst).

Opgaven, som vi specialestuderende så den, var at udnytte den information, der er indeholdt i spektrerne, til at indhente ny information om både overgangsmomenternes retninger og om molekylernes orienteringsfordeling i de strakte film. Efter flere forsøg viste det sig, at plane aromatiske carbonhydrider opløst i strakte polyethylenfilm var et særdeles anvendeligt startpunkt. I den del af det UV-synlige spektrum, hvor målingerne kunne foretages (dvs. med bølgelængder $\lambda > 210$ nm) stammer stort set al absorption fra elektronovergange med overgangsmomenter i molekylplanet, såkaldte π - π^* -overgange. Hvis molekylet derudover har et symmetriplan vinkelret på molekylplanet (dette vil vi i det følgende kalde et symmetrisk molekyle), så vil al absorption stamme fra overgange med momenter i to på hinanden vinkelrette retninger i dette plan. Med andre ord, så kan der kun observeres to forskellige overgangsmomentretninger, begge i molekylplanet.

Eggers havde, allerede inden vi specialestuderende startede på vore projekter, købt to lineære polarisatorer for det synlige og UV-området; han havde også målt lineær dichroisme (LD)-spektre af et par aromatiske carbonhydrider opløst i strakte polymerfilm, bl.a. anthracen. Dette molekyle absorberer kraftigt ved ca. 250 nm, og Eggers havde vist, at for anthracen orienteret i en strakt polyethylenfilm var denne absorptionstop flere gange højere, når lysets polarisationsretning var langs med den uniaksiale strækningsretning U, end når den var langs V, vinkelret på U. Så det var klart, at molekylerne var orienterede, omend ikke perfekt (hvis de var det, ville toppen kun ses i det ene spektrum). Et andet eksempel er pyren, som vist i Fig. 3 (Thulstrup, Michl & Eggers 1970). LD-spektroskopi af pyren var gennem en årrække et fast indslag i øvelserne i optisk spektroskopi på Kemisk Institut i Aarhus.

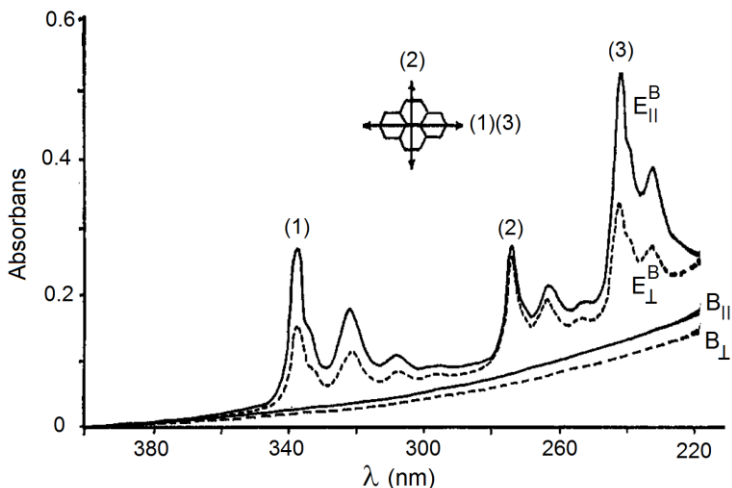


Fig. 3. UV-LD-absorbansspektre af pyren delvist orienteret i strakt polyethylen. Figuren viser spektrene $E_{||}^B(\lambda)$ og $E_{\perp}^B(\lambda)$ optaget med lys polariseret hhv. parallelt med og vinkelret på strækningsretningen. $B_{||}(\lambda)$ og $B_{\perp}(\lambda)$ er de tilsvarende basislinjespektre optaget med rent strakt polyethylen. Gengivet med tilladelse fra Thulstrup, Michl & Eggers 1970 (Copyright © 1970, American Chemical Society).

Et år efter vores start på specialet, i sensommeren 1965, skulle den store Europæiske Kongres for Molekylspektroskopi, med mange hundrede deltagere, afholdes på Københavns Universitets nye H.C. Ørsted Institut (jf. Kapitel 1, *red.anm.*). Vi aftalte med Eggers, at vi skulle arbejde på at færdiggøre et par foredrag om vores projekter, som kunne præsenteres ved denne lejlighed. Det gav en god motivation, og det lykkedes os faktisk at producere væsentlige resultater. Erik Thulstrup, som arbejdede på spektre af orienterede symmetriske aromatiske carbonhydrider, var heldig: disse molekyler var oftest let opløselige i strakte polyethylenfilm, som hurtigt blev det foretrukne orienterende medie. Det lykkedes ham at måle polarisationsspektre i UV-området for en god halv snes af disse carbonhydrider – i hvert enkelt tilfælde blev polarisationsretningen bestemt for 2–5 af elektronovergangene. De fleste af disse var

aldrig tidligere blevet bestemt, så mængden af helt ny information var ganske betydelig. Man kan orientere molekyler på flere andre måder, fx i enkeltkrystaller, blandingskrystaller, elektriske felter og flydende krystaller, men de fleste af disse metoder er langt mere besværlige og begrænsede end orientering i strakte polymerer. Det bør dog nævnes, at anvendelse af flydende krystaller som orienterende medium ofte har givet gode resultater (Michl & Thulstrup 1986).

Der begyndte på denne tid at dukke nogenlunde pålidelige kvantekemiske π -elektron-beregninger op af disse spektre, så det var muligt at sammenligne med teorien; det viste sig, at overensstemmelsen med vore resultater var næsten perfekt. De oplysninger om overgangsmomentretninger, som LD-spektrene kunne producere, var af stor interesse for teoretikerne, også fordi det var muligt at adskille overlappende overgange med forskellige overgangsmomentretninger, så man kunne se de toppe, som i normale spektre var skjult af overlappet.

Foredragene ved kongressen i 1965 forløb fint i et fyldt auditorium; det var bl.a. en stor glæde for vores gruppe, at de københavnske studerende på vores årgang var blevet sat til at skifte lysbilleder for os! Der var flere spørgsmål til hvert foredrag, og efter sessionen blev Erik Thulstrup kontaktet af flere, blandt andre en kendt tjekkoslovakisk forsker, Rudolf Zahradnik. Han foreslog, at vi skulle indlede et samarbejde med en tjekkisk PhD-studerende i USA, Josef Michl, som ville være meget interesseret i vores metode. Erik Thulstrup fulgte denne opfordring, hvilket resulterede i et årelangt samarbejde og produktion af talrige artikler og et par meget citerede monografier (Michl & Thulstrup 1986, Thulstrup & Michl 1989). Få år senere begyndte en ung forsker i Lund, Bengt Nordén, også at arbejde med metoden, og det førte ligeledes til et langvarigt samarbejde.

I anden halvdel af 1960'erne fik Kemisk Institut i Aarhus omsider ansat en professor i teoretisk kemi, nemlig Jan Linderberg. Blandt

andet betød Linderbergs internationale netværk meget for de yngre medarbejdere på instituttet. Eksempelvis førte det til, at Erik Thulstrup i begyndelsen af 1968 tog på et ophold ved University of Florida for at lære noget om kvantekemiske beregninger.

Samme år blev Josef Michl, som deltog i en sommerskole i Skandinavien, fanget uden for Tjekkoslaviet, da landet blev invaderet af sovjetisk ledede tropper. Han valgte at blive uden for hjemlandet og fik en gæstestilling ved Kemisk Institut i Aarhus. Han var der stadig, da Erik Thulstrup vendte hjem fra USA i efteråret 1969, og deres samarbejde tog igen fart, inden Michl blev ansat ved Chemistry Department, University of Utah. Her gjorde han en lynkarriere og var med til at bringe instituttet op i top 10 blandt kemiske institutter i USA. I de følgende år fortsattes det intense samarbejde mellem Josef Michl og Erik Thulstrup. De og deres familier tilbragte oftest sommerferierne sammen i Salt Lake City, Aarhus eller andre steder i Europa, hvor familierne holdt ferie og de selv arbejdede (bl.a. i Erik Thulstrups sommerhus på Djursland, se Fig. 4).



Fig. 4. (a) Josef Michl (tv.) og Erik W. Thulstrup. Den lille fyr mellem de to professorer er Peter W. Thulstrup; han er i dag lektor i kemi ved Københavns Universitet (se også Fig. 6). (b) Den alvorlige unge mand i hvid skjorte er Jens Spanget-Larsen, ved siden af ham Sarah Michl. Billederne er fra en frokost ved Eriks sommerhus på Djursland i slutningen af 1970'erne (fra en super8-smalfilm optaget af Marie Louise Spanget-Larsen).

I 1974 fik Eggers en henvendelse fra Rolf Gleiter, nyansat professor ved den Tekniske Højskole i Darmstadt. Gleiter havde tidligere som medlem af prof. Heilbronners gruppe i Basel arbejdet med LD-spektroskopi efter Eggers' metode, og nu søgte han en ung ekspert i LD-spektroskopi til sin nye gruppe i Darmstadt. Der var dog ikke nogen helt oplagt kandidat i Aarhus, men Jens Spanget-Larsen, som var ansat som adjuntvikar i Jan Linderbergs afdeling, blev med lynets hast uddannet i eksperimentel LD-spektroskopi. Spanget startede herefter sin meget produktive ansættelse i Darmstadt og fortsatte senere i Heidelberg, inden han vendte tilbage til Danmark i 1984.

Thulstrup-Eggers-Michl-modellen

Det transatlantiske samarbejde førte tidligt til flere nyttige erkendelser. Mange havde ment, at man for at beskrive LD-spektre måtte kende orienteringsfordelingen af molekylerne opløst i de strakte polymerer fuldt ud, og blandt de relativt få tidlige arbejder på feltet var det normalt at antage en veldefineret orienteringsfordeling, fx at en del af molekylerne i prøven var perfekt orienteret, mens resten havde en isotrop fordeling (Fraser-Beer-modellen). Også andre modeller, ofte matematisk komplicerede, blev benyttet, bl.a. af nogle sovjetiske og japanske forfattere. Det lykkedes Michl & Thulstrup (1986) at demonstrere, at de fleste af disse modeller svarede til ubegrundede (og undertiden urealistiske) antagelser om orienteringsfordelingen.

I virkeligheden er problemet ikke så stort. For at analysere spektrene fra et absorptionseksperiment med lineært polariseret lys er det ikke nødvendigt at kende hele orienteringsfordelingen; de observerede resultatets afhængighed af orienteringen er givet alene ved værdierne for $\langle \cos^2(x, U) \rangle = K_x$, $\langle \cos^2(y, U) \rangle = K_y$ og $\langle \cos^2(z, U) \rangle = K_z$, hvor (x, y, z) er de delvist orienterede molekylers akser og U er prøvens uniaksiale strækningsretning. Her gælder det, at $K_x + K_y +$

$K_z = 1$, så i virkeligheden beskrives orienteringen til dette formål af kun to uafhængige størrelser. Fig. 5 viser et stort antal observerede orienteringsfaktorer (K_y , K_z) i den såkaldte orienteringstrekan (Thulstrup & Michl 1982).

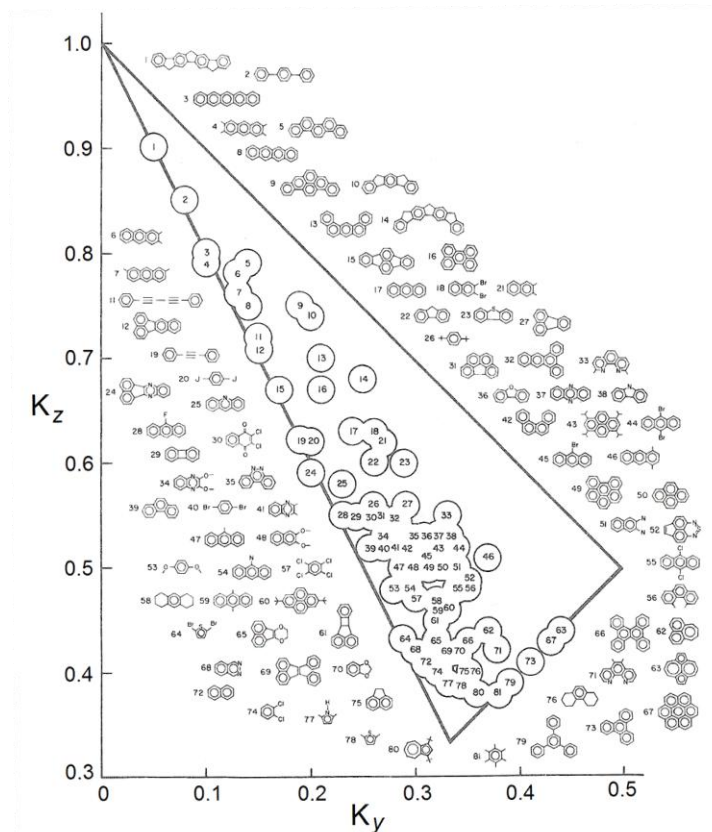


Fig. 5. Figuren viser orienteringsfaktorerne K_y og K_z for aromatiske molekyler i strakt polyethylen ved stuetemperatur. Formelbillederne er orienteret med deres effektive orienteringsakser z horisontalt og med deres y -akser vertikalt. Punkterne (K_y , K_z) falder indenfor den såkaldte orienteringstrekan. Molekyler, der er diskformede, har tendens til at findes nær trekantens nederste side, svarende til $K_z = K_y$, mens stavformede molekyler er nær trekantens venstre side, givet ved $K_z = 1 - 2K_y$ (svarende til $K_x = K_y$). Gengivet med tilladelse fra Thulstrup & Michl 1982 (Copyright © 1982, American Chemical Society).

Efterhånden var det ikke længere kun LD-absorptionsspektroskopi, der blev arbejdet med, men også relaterede teknikker, især Magnetisk Cirkulær Dichroisme (MCD) målt på isotrope prøver (Thulstrup 1980), og to-foton-processer målt på prøver i strakte film (Michl & Thulstrup 1986). Specielt fluorescensspektroskopi blev inddraget. Den matematiske beskrivelse af to-foton-processer i orienterede prøver, som man kunne finde i litteraturen, var meget mangelfuld, og Josef Michl og Erik Thulstrup brugte megen tid på at udlede de nødvendige udtryk. For at kunne analysere to-foton-spektre, fx fluorescensspektre, skal man bruge ikke blot K -værdierne, men også middelværdier af retningscosinusserne i 4. potens, fx $\langle \cos^2(y, U) \cos^2(z, U) \rangle$. Det viste sig, at for symmetriske molekyler kan man fx beskrive fluorescensspektre med en lineær polarisator i begge stråler, både den exciterende og den emitterede, ved hjælp af relativt simple formler, i alt fald så længe orienteringen beskrives ved retningscosinusserne. Ønsker man at bruge sfæriske harmoniske funktioner, som mange synes at foretrække, kompliceres formlerne betydeligt. Det samme gælder udledningen af disse formler; Michl og Thulstrup udledte dem faktisk først ved hjælp af sfæriske harmoniske funktioner, senere ved hjælp af retningscosinusserne, og sidstnævnte metode viste sig at være langt simple (Michl & Thulstrup 1986).

De egenskaber ved orienteringen af et givet molekyle i en orienteret prøve, som har indflydelse på LD-absorptionsspektrene, er som nævnt givet ved de tre K -værdier. Vi antager at z -aksen er den bedst orienterede akse i molekylet, den såkaldte orienteringsakse (den med den højest mulige K -værdi = K_z) og x -aksen den dårligst orienterede akse (den med den lavest mulige K -værdi = K_x). Disse to akser står vinkelret på hinanden og på molekylets tredje akse, y -aksen. I symmetriske molekyler er de tre akser bestemt ved symmetri, om end det ikke altid på forhånd er klart, hvilke akser, der er z og x . Det viser sig imidlertid, at det normalt er molekylets længste akse, der er z , og den korteste er x . Med andre ord, så står x -aksen vinkelret på molekylplanet i plane molekyler.

Vi kan nu skrive det observerede spektrum $E_U(\lambda)$, med polarisationsretningen langs med strækningsretningen U :

$$E_U(\lambda) = \sum \langle \cos^2(\mathbf{M}_{0i}, U) \rangle A_i(\lambda) = \sum K_i A_i(\lambda)$$

Her går summerne over alle relevante overgange i . $A_i(\lambda)$ er bidraget til lysabsorptionen fra overgang i for en tilsvarende prøve med perfekt orienterede molekyler, dvs. hvor alle har \mathbf{M}_{0i} langs med lysets polarisationsretning. Vi benytter endvidere orienteringsfaktorerne $K_i = \langle \cos^2(\mathbf{M}_{0i}, U) \rangle$, der som nævnt indeholder al den information om orienteringsfordelingen af \mathbf{M}_{0i} , der er relevant for absorptionen. Tilsvarende har vi for $E_V(\lambda)$, målt med polarisationsretningen langs V , vinkelret på U :

$$E_V(\lambda) = \sum \langle \cos^2(\mathbf{M}_{0i}, V) \rangle A_i(\lambda) = \sum 1/2(1 - K_i) A_i(\lambda)$$

Her har vi antaget, at prøven er *uniaksial omkring* U (at alle retninger vinkelret på U er ækvivalente), hvilket medfører, at $\langle \cos^2(\mathbf{M}_{0i}, V) \rangle = [1 - \langle \cos^2(\mathbf{M}_{0i}, U) \rangle]/2 = (1 - K_i)/2$. Det har vist sig, at molekyler orienteret i strakte polymerfilm er uniaksialt orienteret, selv i meget tynde film. Røntgendiffraktionsstudier af rene, strakte polyethylenfilm støtter denne antagelse, og hårdtarbejdende studerendes ihærdige forsøg på at modbevise det er altid mislykkedes (Steenstrup *et al.* 1997).

Opgaven er nu at udnytte den information, der er indeholdt i spektrene, til at indhente ny information om både overgangsmomenternes retninger og om molekylernes orienteringsfordeling i de strakte film. Til dette formål har plane aromatiske carbonhydrider som nævnt vist sig meget anvendelige. I den del af det UV-synlige spektrum, hvor målingerne kunne foretages, stammer stort set al absorption fra elektronovergange med overgangsmomenter i molekylplanet. Hvis vi betragter et symmetrisk molekyle, kan der som nævnt kun observeres to forskellige overgangsmomentretninger, begge i molekylplanet. Dersom disse to (symmetribestemte) retninger kaldes y og z , kan de observerede spektre skrives:

$$E_U(\lambda) = K_y A_y(\lambda) + K_z A_z(\lambda)$$

$$E_V(\lambda) = \frac{1}{2}(1 - K_y) A_y(\lambda) + \frac{1}{2}(1 - K_z) A_z(\lambda)$$

Det ses nu, at hvis man kan finde et sted i spektret, hvor $A_y(\lambda)$ er nul, så kan K_z bestemmes, og findes der en bølgelængde, hvor $A_z(\lambda)$ er nul, så kan K_y bestemmes. Dette er som regel let opfyldt i IR-spektre, men ikke altid i UV-spektre, hvor elektronbåndene ofte overlapper. Imidlertid er det tilstrækkeligt at finde spektrale 'features' (toppe eller skuldre), der udelukkende skyldes absorption langs y eller z , så kan K_y og K_z også bestemmes, og dette er næsten altid muligt, fx ved hjælp af TEM-metoden (se senere i kapitlet). Desværre er denne simple metode ofte blevet misforstået (Thulstrup & Thulstrup 2005, Thulstrup & Thulstrup 2008).

K -værdien for den tredje retning, x , vinkelret på molekylplanet i de aromatiske carbonhydrider, kan også let bestemmes, idet $K_y + K_z + K_x = 1$.

K_x kan normalt ikke måles direkte i UV-spektre som de nævnte, men i IR-spektre er det oftest muligt at bestemme alle tre K -værdier direkte (Radziszewski & Michl 1986). Sumreglen ($K_y + K_z + K_x = 1$) kan så bruges som kontrol.

Mange vigtige molekyler er plane, men i øvrigt ikke symmetriske. Overgangsmomenterne vil da enten ligge i molekylplanet (dvs. mellem y - og z -aksen) eller vinkelret på den (langs x). Til hver overgang i med overgangsmoment M_{0i} kan man stadig knytte en K_i -værdi, fx ved hjælp af TEM-metoden (Michl, Thulstrup & Eggers 1970); se eksempel på anvendelse af TEM-metoden senere i kapitlet. Det er let at vise, at den vinkel, som M_{0i} danner med z -aksen i molekylplanet, opfylder ligningen:

$$\tan^2(M_{0i}, z) = (K_z - K_i)/(K_i - K_y)$$

Her er orienteringsaksen z ikke symmetribestemt, men den kan ofte skønnes ved betragtning af molekylets form. Hvis orienteringsfaktorerne K_z , K_y og K_i kan estimeres, kan ovenstående udtryk

bruges til at udlede absolutværdien af vinklen (M_{0i} , z). Dette efterlader stadig en usikkerhed om, på hvilken side af z -aksen M_{0i} ligger. Denne usikkerhed kan ofte afklares ved sammenligning med beregningsresultater. Endvidere kan fluorescensexcitationspektre målt på isotrope prøver ofte gøre det muligt at bestemme de relative vinkler mellem de absorberende overgangsmomenter og overgangsmomentet for den fluorescerende overgang (Michl & Thulstrup 1986).

Fig. 7 viser et eksempel på en UV-LD-spektroskopisk analyse af et plant aromatisk carbonhydrid med høj symmetri delvist orienteret i strakt polyethylen (Thulstrup *et al.* 2013). Det drejer sig om 9,10-bis(phenylethynyl)anthracen (BPEA), der på grund af et meget højt fluorescenskvanteudbytte anvendes som sensibiliserende stof i kemiluminescerende anordninger som fx 'lightsticks'. LD-spektrene i Fig. 7 er optaget med synkrotronstråling ved ISA (Fig. 6).



Fig. 6. Peter W. Thulstrup klarer en prøve til LD-spektroskopi med cyklotron-stråling ved ISA, Centre for Storage Ring Facilities, Aarhus Universitet, 2012.

Foto: Jens Spanget-Larsen.

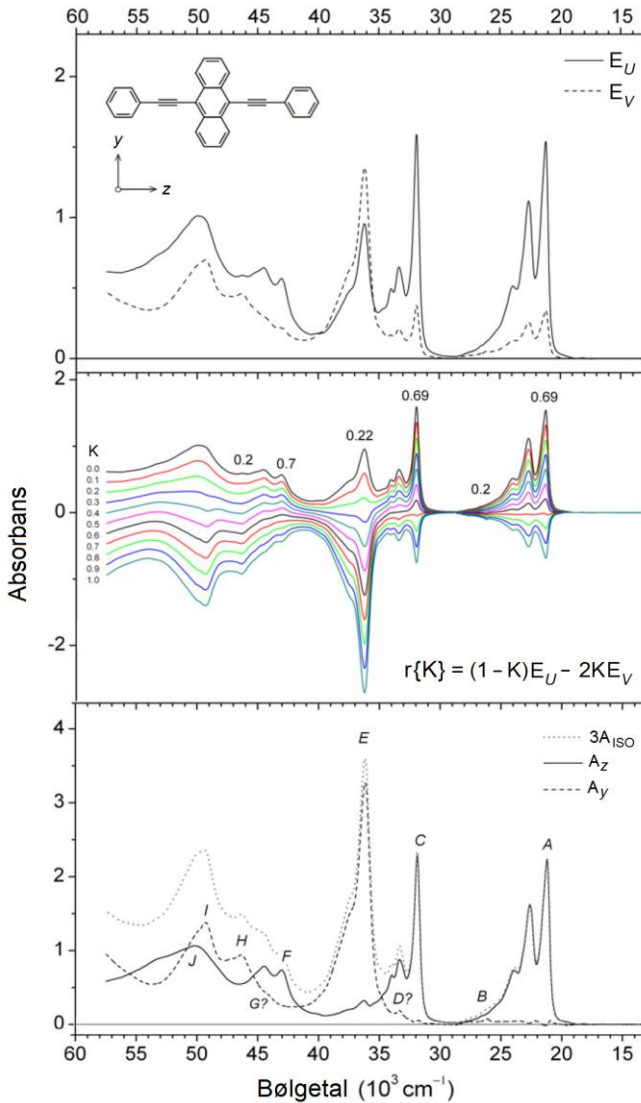


Fig. 7. UV-LD-spektre af 9,10-bis(phenylethynyl)=anthracen (BPEA) i strakt polyethylen ved stuetemperatur.

Øverst vises de observerede basislinjekorrigerede spektre E_U og E_V , optaget med lineært polariseret lys med elektrisk feltretning hhv. parallelt med strækningsretningen (U) og vinkelret på denne (V).

I midten vises anvendelsen af den grafiske TEM-metode til bestemmelse af orienteringsfaktorerne K , se hovedteksten.

Nederst vises de partielle absorbanskurver A_y og A_z , svarende til absorbans polariseret langs de molekylære symmetriakser y og z , se hovedteksten.

Gengivet med tilladelse fra Thulstrup *et al.* 2013. (Copyright © 2013, Elsevier B.V.).

Anvendelse af synkrotronstråling muliggør måling i det vakuum-ultraviolette spektralområde, for tynde polyethylenfilm op til bølgelængde omkring 58000 cm^{-1} (ca. 170 nm); med en standard UV-lyskilde kan der kun måles til ca. 47000 cm^{-1} (ca. 210 nm).

Øverst i figuren ses de basislinjekorrigerede LD-spektre E_U og E_V . I midten vises en anvendelse af den grafiske TEM-metode til bestemmelse af K -værdierne (Thulstrup, Michl & Eggers 1970, Thulstrup & Michl 1982, Michl & Thulstrup 1986). Her er vist en familie af 'reducerede' spektre (Madsen *et al.* 1992),

$$r\{K\} = (1 - K)E_U - 2KE_V,$$

med trinvis variation af K fra 0.0 til 1.0. En top eller skulder, der skyldes en overgang i , vil forsvinde fra linearkombinationen for $K = K_i$, og K -værdien kan således bestemmes ved visuel inspektion. For BPEA observeres to forskellige K -værdier, 0.2 og 0.7, konsistent med forbindelsens D_{2h} -symmetri, der kun tillader π - π^* -overgange med momentretninger langs de to symmetriakser y og z .

Aromatiske carbonhydrider har tendens til at orientere sig i overensstemmelse med deres form (se orienteringstrekanten, Fig. 5). Den lille K -værdi kan derfor tilordnes overgange polariseret langs den korte akse y , mens den store må tilordnes z -polariserede overgange, altså $(K_y, K_z) = (0.2, 0.7)$. Der observeres ikke nogen x -polariserede overgange i spektret, men K_x kan bestemmes som $K_x = 1 - K_y - K_z = 0.1$.

Det er nu muligt at konstruere de partielle absorbanskurver A_y og A_z , svarende til absorption polariseret langs henholdsvis y og z (Thulstrup, Michl & Eggers 1970, Madsen *et al.* 1992):

$$A_y = (K_y - K_z)^{-1} r\{K_z\}$$

$$A_z = (K_z - K_y)^{-1} r\{K_y\}$$

De partielle absorptionskurver er vist nederst i Fig. 7. Den punkterede linje angiver $3A_{\text{ISO}} = A_y + A_z = E_U + 2E_V$, hvor A_{ISO} er den absorptions, man ville have målt med upolariseret lys på den samme prøve. Udover bestemmelsen af overgangenes polarisationsretninger muliggør LD-eksperimentet opløsning af et antal 'features', som ikke observeres i et isotropt eksperiment. Særlig interesse knytter sig til det stærke bånd *A* i det synlige område, idet dette bånd svarer til den emitterende tilstand i anvendelsen af BPEA som 'sensitizer' i kemiluminescenseksperimenter. En

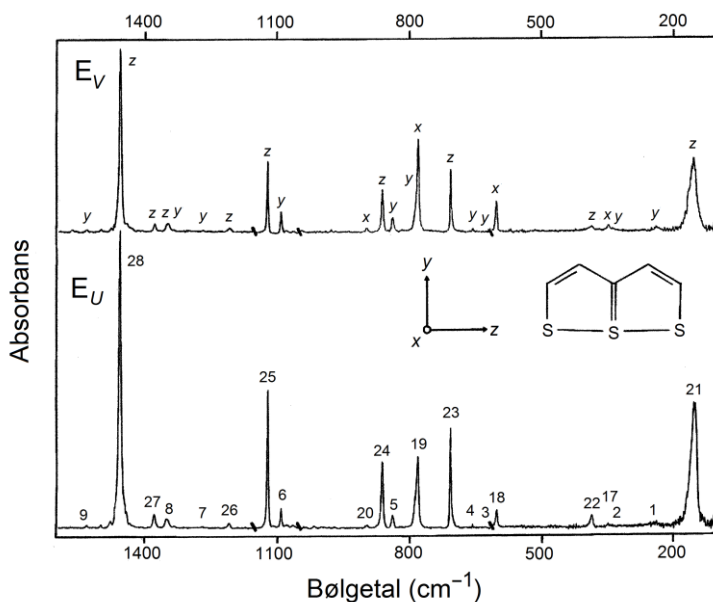


Fig. 8. FTIR-LD-spektre af $1,6,6a\lambda^4$ -trithiapentalen i strakt polyethylen ved 12 K. E_U og E_V indikerer basislinjekorrigerede absorptionskurver optaget med lineært polariseret lys med elektrisk feltretning hhv. parallelt med strækningsretningen (U) og vinkelret på denne (V). Øverst er angivet tilordningen af x -, y -, og z -polariserede vibrationsovergange. Tallene nederst angiver tilordningen af molekylets fundamentalbånd. Top nr. 21 skyldes molekylets såkaldte 'bell-clapper'-vibration, se hovedteksten. Gengivet med tilladelse fra Andersen *et al.* 1997 (Copyright © 1997, American Chemical Society).

tidligere undersøgelse antydede, at dette bånd var af blandet polarisation, indeholdende intense y - og z -polariserede komponenter, men de foreliggende resultater viser, at båndet er praktisk talt rent z -polariseret (Thulstrup *et al.* 2013).

Fig. 8 viser en anvendelse af IR-LD-spektroskopi på den interessante forbindelse $1,6,6\lambda^4$ -trithiapentalen (TTP) (Andersen *et al.* 1997). Spektrene er optaget ved 12 K og består af en superposition af basislinjekorrigerede spektre optaget i almindelig og perdeutereret polyethylen (herved undgås "huller" i spektrene på grund af stærke IR-bånd i polymeren). Den usædvanlige struktur af dette molekyle var længe genstand for heftig diskussion, og det blev diskuteret, om molekylet havde en C_{2v} -symmetrisk struktur, som vist i Fig. 8, eller om der var tale om en hurtig ligevægt mellem to ækvivalente valenstautomere strukturer med lavere symmetri (C_s). IR-LD-spektrene af TTP muliggør bestemmelse af et stort antal K -værdier, som alle fordeler sig i tre distinkte grupper, (K_x, K_y, K_z) = $(0.240 \pm 0.01, 0.306 \pm 0.02, 0.462 \pm 0.02)$, og indenfor den eksperimentelle usikkerhed er summen af de tre karakteristiske værdier lig 1. Dette er kun konsistent med tilstedeværelsen af to på hinanden vinkelrette symmetriplaner i molekylet, hvilket betyder, at molekylet må have C_{2v} -symmetri på en tidsskala svarende til IR-spektroskopi. Dette resultat bekræftes ved observation af en stærk z -polariseret overgang ved 153 cm^{-1} , der må tilordnes den såkaldte 'bell-clapper'-vibration (markeret som nr. 21 i Fig. 8). Denne molekylvibration kan stærkt forenklet beskrives som en forskydning af det centrale S-atom frem og tilbage langs S–S–S-bindingsaksen; normalkoordinaten for denne vibration ville svare til reaktionskoordinaten for omlejringen mellem to hypotetiske C_s -valenstautomerer.

Afsluttende bemærkninger

Lysabsorption forårsaget af en elektron- eller vibrationsovergang i et molekyle er ikke blot karakteriseret ved en overgangsenergi og en overgangssandsynlighed, men også ved en bestemt retning i

molekylet, nemlig retningen af overgangsmomentet. Denne tredje egenskab overses ofte, men er ikke blot fundamental for forståelsen af absorptionsprocessen; den kan også benyttes til praktiske formål.

For at måle overgangsmomentretninger må man udføre absorptioneksperimentet på en prøve, hvori molekylerne er i det mindste delvist orienteret. Orientering af molekyler i anisotrope opløsningsmidler, specielt strakte polymerfilm, forøgede ved sin fremkomst i 1960'erne vor viden om overgangsmomenters retninger drastisk, på trods af, at metoden sjældent fører til perfekt orienterede prøver. En tidlig forståelse af, at det ikke er nødvendigt at kende hele orienteringsfordelingen, men kun begrænsede aspekter af den, muliggjorde imidlertid hurtige fremskridt allerede før 1970, især i forbindelse med fortolkningen af absorptioneksperimenter.

LD-metoden er på mange måder simpel og har et bredt anvendelsesområde, bl.a. på grund af et stort udvalg af anvendelige polymerfilm, fra upolære (som polyethylen) til polære (som poly(vinylalkohol), PVA). Metoden kan producere ny viden, fx om antallet af overlappende overgange i et spektralområde og deres overgangsmomenter; dette muliggør oftest en tilordning af overgangene, ikke mindst ved sammenligning med en teoretisk model, som herved kan kvalitetskontrolleres. Metoden kan føre til ny indsigt i molekylstruktur og symmetri, se fx Spanget-Larsen & Fink (1990), Andersen *et al.* (1997) og Thulstrup *et al.* (2011). Man kan også ud fra et kendskab til overgangsmomenternes retninger i enkeltmolekyler indhente ny viden om mere komplicerede prøvers struktur, fx ved inddragelse af alternative orienteringsmetoder som orientering ved hjælp af en flow-gradient (Tjerneld 1982, Michl & Thulstrup 1986, Thulstrup *et al.* 1999). Også fotoselektion af orienterede prøver, dvs. anvendelse af to-foton-processer, for hvilke en overskuelig teori tidligt blev udarbejdet (Michl & Thulstrup 1986), har vist sig nyttig, og både Raman- og fluorescens-polarisation har på mange måder været interessante. Under en middag med industrielle forskere fortalte en af disse fx, at man i mange år har benyttet

Ramanspektroskopi med to polarisatorer til kvalitetskontrol af tæppefibre under anvendelse af de formler, der blev udviklet i 1980'erne (Michl & Thulstrup 1986).

Det intensive samarbejde i 1970'erne og 1980'erne med Josef Michl ved University of Utah, Salt Lake City, og senere University of Texas, Austin, har været helt afgørende for udviklingen af disse metoder. I løbet af 1970'erne sluttede Bengt Nordén, Lunds Universitet og senere Chalmers tekniska högskola i Göteborg, sig til samarbejdet, og metoderne fik en afgørende udvikling i biologisk retning. Det er bemærkelsesværdigt, at disse to højt begavede forskere begge fik startet deres blændende karrierer ikke mindst på grundlag af Eggers' idé fra 1964! Det samme kan siges om den noget yngre Jacek Waluk fra det Polske Videnskabs-akademi, som midt i 1980'erne sluttede sig til samarbejdet og derigennem også fik en god start på en fremragende karriere; Jacek Waluk blev i 2004 udnævnt til æresdoktor ved RUC. Samarbejdet især med disse tre forskere og i øvrigt også mange andre, var i mange år en afgørende inspiration for de danske forskere, der arbejdede med metoden.

Referencer

Andersen K.B., J. Abildgaard, J.G. Radziszewski, J. Spanget-Larsen (1997): Molecular and Vibrational Structure of 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalene. Infrared Linear Dichroism Spectroscopy and *ab Initio* Normal-Mode Analyses. *J. Phys. Chem. A* **101**, 4475–4480.

Madsen F., I. Terpager, K. Olskær, J. Spanget-Larsen (1992): Ultraviolet-visible and infrared linear dichroism spectroscopy of 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone. *Chem. Phys.* **165**, 351–360.

Michl J., E.W. Thulstrup (1986): Spectroscopy with Polarized Light. Solute Alignment by Photoselection, in Liquid Crystals, Polymers and Membranes. VCH Publishers, New York (paperback-udgave 1995).

Michl J., E.W. Thulstrup, J.H. Eggers (1970): Polarization Spectra in Stretched Polymer Sheets. III. Physical Significance of the Orientation Factors and Determination of π - π^* Transition Moment Directions in Molecules of Low Symmetry. *J. Phys. Chem.* **74**, 3878–3884.

Radziszewski J.G., J. Michl (1986): Fourier-Transform Infrared Linear Dichroism: Stretched Polyethylene as a Solvent in IR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3289–3297.

Spanget-Larsen J., N. Fink (1990): Molecular Symmetry of 2,5-Dimethyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalene. Infrared Linear Dichroism In Stretched Polyethylene, *J. Phys. Chem.* **94**, 8423–8425.

Steenstrup F.R., K. Christensen, C. Svane, E.W. Thulstrup (1997): Aligned Solutes in Stretched Polyethylene: Uniaxiality and Temperature Effects. *J. Mol. Struct.* **408**, 139–149.

Thulstrup E.W. (1980): *Aspects of the Linear and Magnetic Circular Dichroism of Planar Organic Molecules*. Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag, Heidelberg.

Thulstrup E.W., J. Michl (1982): Orientation and Linear Dichroism of Symmetrical Aromatic Molecules Imbedded in Stretched Polyethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5594–5604.

Thulstrup E.W., J. Michl (1989): *Elementary Polarization Spectroscopy*. VCH Publishers, New York.

Thulstrup E.W., J. Michl, J.H. Eggers (1970): Polarization Spectra in Stretched Polymer Sheets. II. Separation of π - π^* Absorption of Symmetrical Molecules into Components. *J. Phys. Chem.* **74**, 3868–3878.

Thulstrup E.W., P.W. Thulstrup (2005): Polarization Spectroscopic Studies of Ordered Samples. *Acta Chim. Slov.* **52**, 371–383.

Thulstrup P.W., E.W. Thulstrup (2008): Information Content in Linear Dichroism Spectra. *Polish J. Chem.* **82**, 901–920.

Thulstrup P.W., N.C. Jones, S.V. Hoffmann, J. Spanget-Larsen (2013): Electronic states of the fluorophore 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene (BPEA). A synchrotron radiation linear dichroism investigation. *Chem. Phys. Lett.* **559**, 35–40.

Thulstrup P.W., S.V. Hoffmann, B.K.V. Hansen, J. Spanget-Larsen (2011): Unique interplay between electronic states and dihedral angle for the molecular rotor diphenyldiacetylene. *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)* **13**, 16168–16174.

Thulstrup P.W., T. Thormann, J. Spanget-Larsen, H.C. Bisgaard (1999): Interaction between Ellagic Acid and Calf Thymus DNA Studied with Flow Linear Dichroism UV-VIS Spectroscopy. *Biochem. Biophys. Res. Commun. (BBRC)* **265**, 416–421.

Tjerneld, F. (1982): *DNA structure and interactions studied with linear and circular dichroism* [PhD thesis, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg].



Erik W. Thulstrup. Kandidat i fysik og kemi fra Aarhus Universitet i 1967. Derefter studieophold ved amerikanske universiteter og fra 1972 lektor ved Kemisk Institut, AU. Midt i 1970'erne bestyrer på instituttet. Flere gæstestillinger ved universiteter i USA, Tyskland og Italien.

Medlem af det Naturvidenskabelige Forskningsråd og andre væsentlige udvalg. Fra 1981 professor i kemi ved Danmarks Lærerhøjskole og fra 1989 leder af Verdensbankens Program for Science & Development. 1993 formand for den danske UNESCO Nationalkomite og professor i kemi på RUC. Leder af flere store, internationale forskningsevalueringer. Medlem af videnskabsakademier, bl.a. TWAS (the World Academy), det norske, det afrikanske, m.v.



Jens Spanget-Larsen. Kandidat i kemi med speciale i teoretisk kemi fra Aarhus Universitet 1972, dr.scient. 1985. Adjunktvikar ved Aarhus Universitet 1972–1974, herunder et studieophold ved University of Utah, USA. Derefter i en årrække videnskabelig medarbejder ved højere læreanstalter i Tyskland: Technische Hochschule Darmstadt 1974–1979, Universität Heidelberg 1979–1984. Efter et par år som seniorstipendiat (SNF) ved Danmarks Lærerhøjskole ansat tre år som lektor og docent i organisk kemi ved Danmarks Ingeniørakademi. Siden 1989 lektor i kemi ved Roskilde Universitet (RUC) med forskning og undervisning i

optisk molekylspektroskopi og kvantekemi, fra 2008 som lektor MSK, og fra 2015 som emeritus.