

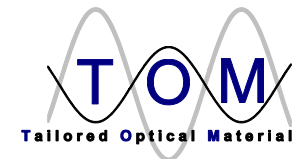
# Grundlagen der Spektroskopie

## Seminar zur Vorlesung Anorganische Chemie I und II



Institut für  
Optische  
Technologien

Fachhochschule  
Münster University of  
Applied Sciences



# Definitionen

**Spektrum** (lat. *spectrum*: Erscheinung, Gespenst)

bezeichnete ursprünglich die sichtbaren Spektralfarben etwa in einem Regenbogen, also etwas sichtbares, aber unkörperliches. Davon ausgehend hat der Begriff eine komplexe Bedeutungsvielfalt erlangt, u.a. als das elektromagnetische Spektrum.

**Spektroskopie** (griech. *skopos*: Beobachter)

bezeichnet die Technik zur Aufnahme von Spektren (wörtlich bedeutet es also Geisterbeobachter)

# Definitionen

**Absorption:** Aufsaugen, Aufnehmen

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}$$

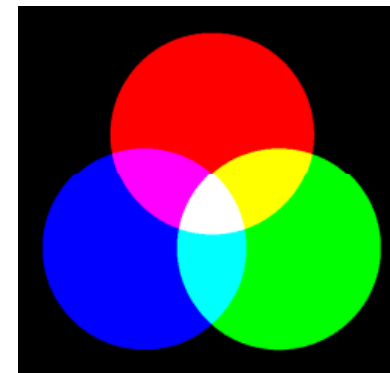
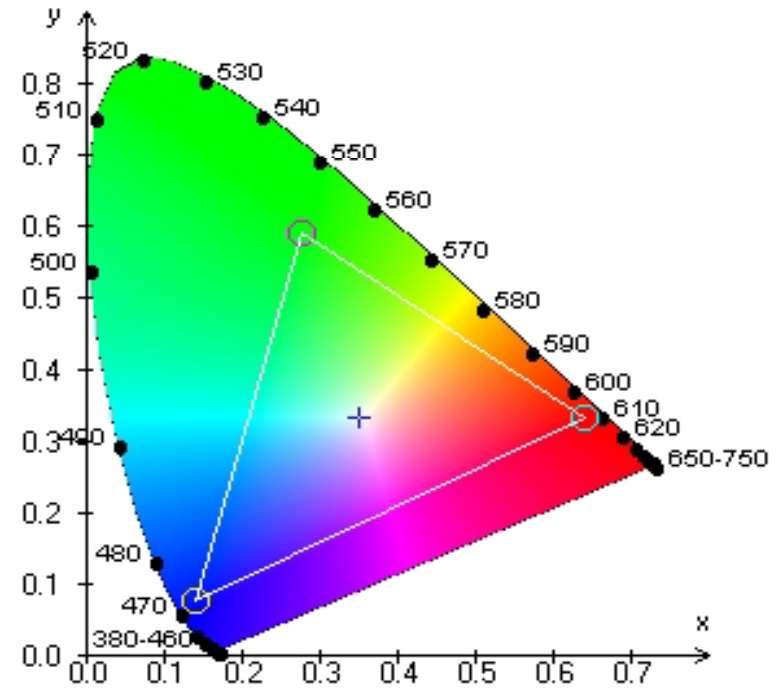
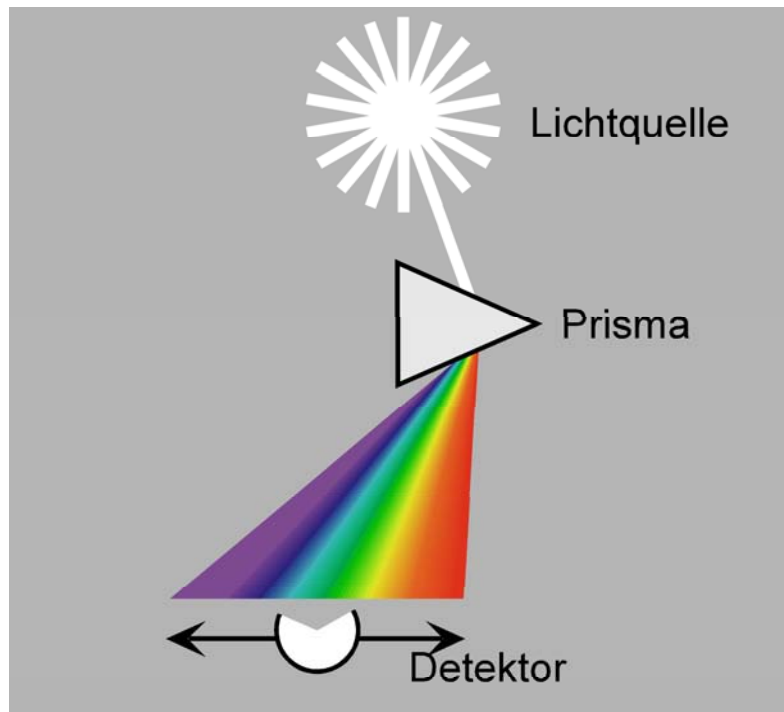
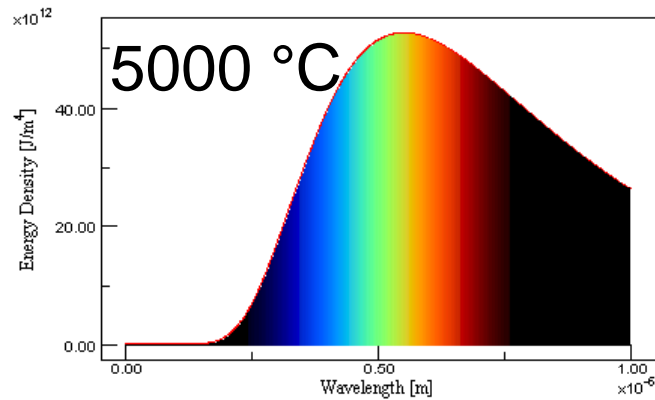
**Extinktion:** Auslöschung, in der Optik ist die Extinktion oder optische Dichte, auch Absorbanz oder Absorptivität genannt, die wahrnehmungsgerecht logarithmisch formulierte Opazität  $O$ , und damit ein Maß für die Abschwächung (Schwärzung) einer Strahlung (zum Beispiel Licht) in einem Medium.

$$E = -\lg(I(d)/I_0) = \lg(I_0/I(d)) = \lg O$$

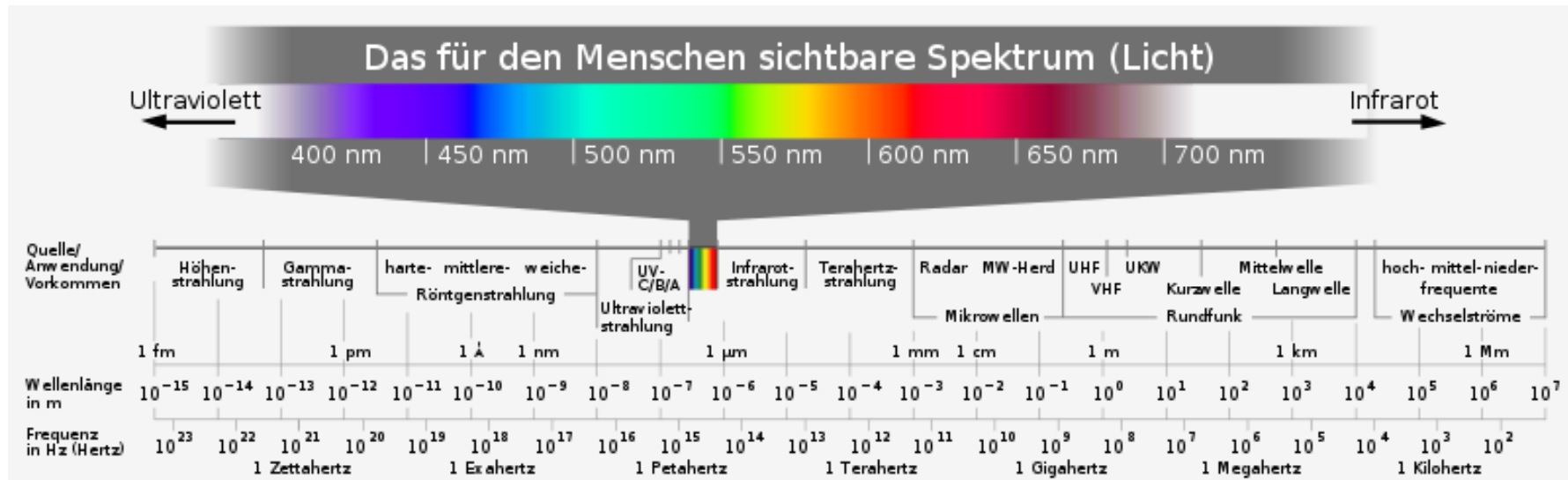
**Transmission:** Größe für die Durchlässigkeit eines Mediums für Wellen

$$T = I(d)/I_0$$

# Weißes und farbiges Licht



# Das elektromagnetische Spektrum



- $\lambda$ : Wellenlänge [nm]  
 $\nu$ : Frequenz [Hz = s<sup>-1</sup>]  
 $c$ : Lichtgeschwindigkeit 3.0·10<sup>8</sup> ms<sup>-1</sup>  
 $h$ : Planck'sches Wirkungsquantum 6.626·10<sup>-34</sup> Js  
 $\tilde{\nu}$ : Wellenzahl [cm<sup>-1</sup>]

$$\nu = c/\lambda \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$E = \tilde{\nu}/8065 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1} \text{ [eV]}$$

# Welche Informationen liefert die Spektroskopie?

## Chemische Zusammensetzung

Elementaranalyse (EA)	Haupt- und Nebenkomponenten
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	Haupt- und Nebenkomponenten
Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	Spurenelemente, Dotierungen
Pulverdiffraktometrie (XRD)	Phasenzusammensetzung
Infrarotspektroskopie (IR)	Nachweis funktioneller Gruppen
Ramanspektroskopie	Nachweis funktioneller Gruppen

## Strukturelle Charakterisierung

Pulverdiffraktometrie	Phasenidentität, Kristallsystem, Raumgruppe
Röntgenstrukturanalyse	Raumgruppe, Atomkoordinaten
EXAFS	Chemische Umgebung von Schweratomen
NMR-Spektroskopie	Molekülaufbau
Infrarotspektroskopie (IR)	Molekülidentität
	Anordnung funktioneller Gruppen
Ramanspektroskopie	Anordnung funktioneller Gruppen
Resonanz-Ramanspektroskopie	Anordnung funktioneller Gruppen

# Welche Informationen liefert die Spektroskopie?

## **Elektronische Eigenschaften**

**Absorptionsspektroskopie**

**Elektronischer Grundzustand**

**ESR- oder EPR-Spektroskopie**

**Oxidationszustand**

**(Elektronen-Spin-Resonanz)**

**Elektronischer Grundzustand**

**Mößbauerspektroskopie**

**Oxidationszustand**

**Koordinationsgeometrie**

**Absorptionsspektroskopie**

**Absorptionskoeffizient**

**Elektronischer Grundzustand**

**Reflexionsspektroskopie**

**Elektronische Bandlücke**

**Farbkoordinaten**

**Lumineszenzspektroskopie**

**Anregungsspektrum**

**Emissionsspektrum**

**Farbpunkt**

**Quantenausbeute**

**Lumenäquivalent**

**Lebensdauer des angeregten Zustandes**

**Thermische Löschung**

# Was ist ein elektronischer Übergang?

**Durch einen elektronischen Übergang ändert sich die elektronische Struktur bzw. die Elektronenverteilung in einem Atom, Ion, Molekül oder Festkörper**

## **Grundzustand**

**Beschreibt den niedrigsten energetischen Zustand eines Systems**

## **Angeregte Zustände**

**Wird dem System Energie zugeführt, wird die gesamte elektronische Struktur geändert ⇒ 1.-, 2.-, n.-angeregter Zustand**

**Vereinfachung bei 1-Elektronensystemen oder bei Systemen mit deutlicher energetischer Separation eines einzelnen Elektrons (Alkalimetalle,  $\text{Ce}^{3+}$ )**

**⇒ 1-Elektronenübergänge („Leuchtelektron“)**



# Anregung von Materie

**durch elektromagnetische Strahlung (photonisch)**

**Gamma- oder Röntgen**

**UV/VIS/IR (optisch)**

**Mikro-, Radiowellen**

**durch Stöße mit anderen Molekülen (thermisch, phononisch)**

**durch Stöße mit hochenergetischen Teilchen ( $e^-$ ,  $e^+$ ,  $p^+$ ,  $n$ ,  $\alpha$ , ...)**

**durch exotherme chemische Reaktionen (chemisch)**

**durch elektrische Felder (elektronisch)**

**durch magnetische Felder (magnetonisch)**

**durch Gravitationsfelder (gravitonisch)**

# Relaxationsmechanismen

**durch Emission von Strahlung bzw. Licht**

**durch anschließende chemische Reaktionen → Photochemie**

**durch Wärmebildung, d.h. Anregung von Schwingungs- und/oder Rotationszuständen**

## Auslöser

**durch Stöße mit anderen Molekülen / Atomen / Ionen .....**

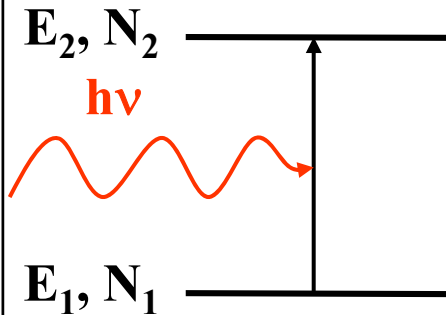
**d.h. induziert**

**durch Vakuumfluktuationen....**

**d.h. spontan**

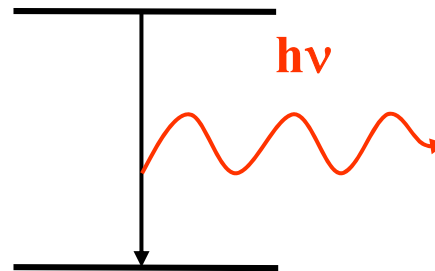
# Wechselwirkung von Licht mit Materie

## Absorption (induziert)



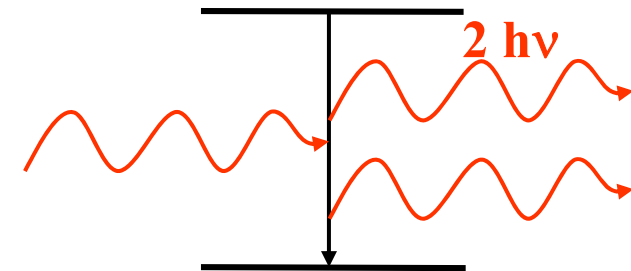
$$(dN_1/dt)_{\text{ind}} = -B_{12} * N_1 * u(\nu)$$

## Spontane Emission



$$(dN_2/dt)_{\text{spon}} = -A_{21} * N_2 * u(\nu)$$

## Induzierte Emission



$$(dN_2/dt)_{\text{ind}} = -B_{21} * N_2 * u(\nu)$$

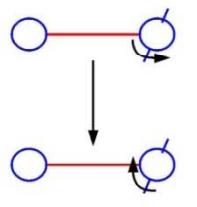
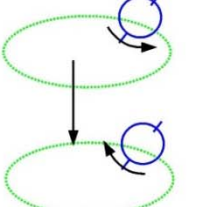
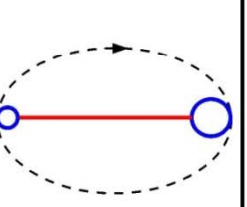
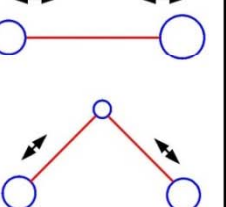
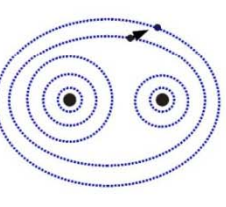
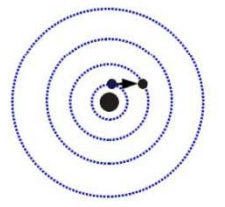
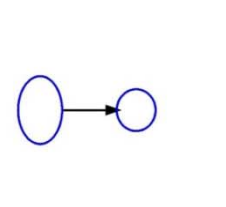
mit  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  und  $B_{21}$  = Einstein-Koeffizienten  
und  $u(\nu)$  = Energie

## Erhaltungssätze

1. **Energieerhaltung:**  $h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$
2. **Impulserhaltung:**  $h/\lambda = \pm 1 = \Delta l$

$ns \rightarrow np$  oder  $nf \rightarrow (n+1)d$  Übergänge sind z. B. erlaubt

# Übergangsarten und Wellenlängenbereiche

Änderung der Spinorientierung		Änderung der Orientierung		Änderung der Konfiguration		Änderung der Elektronenverteilung		Änderung der Kernkonfiguration	
Mikrowellen		Infrarot		sichtbar, UV		Röntgen		$\gamma$ Strahlen	
									
$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$			$\nu, \text{ Hz}$
10m	100cm	1cm	100 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	10nm	100pm			$\lambda$

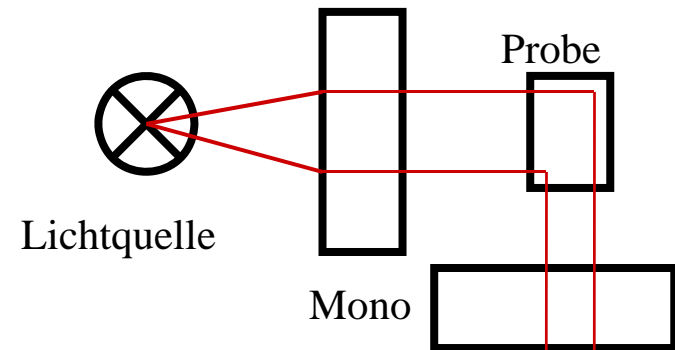
# Einige Spektroskopiearten

- **Infrarotspektroskopie (IR)**
- **Absorptionsspektroskopie (UV/VIS)**
- **Reflexionsspektroskopie**
- **(Röntgen)Fluoreszenzspektroskopie**
  - **Anregungsspektroskopie**
  - **Emissionsspektroskopie**
- **Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)**
- **Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR oder EPR)**
- **Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)**
- **Atomemissionsspektroskopie (AES oder OES)**
- **Mößbauerspektroskopie**
- **X-ray Photoelektronenspektroskopie (XPS)**
- **Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie (UPS)**

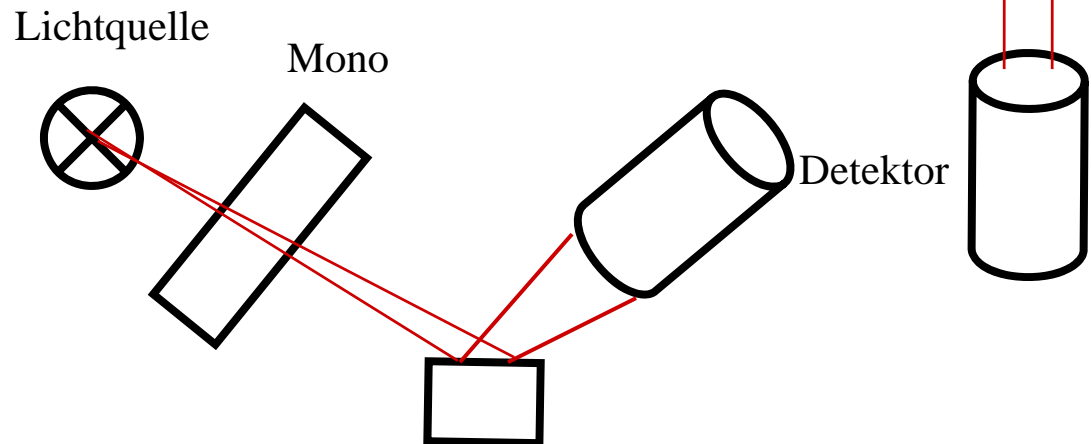
# Allgemeiner Aufbau von Spektrometern

## Prinzipielle Geometrien

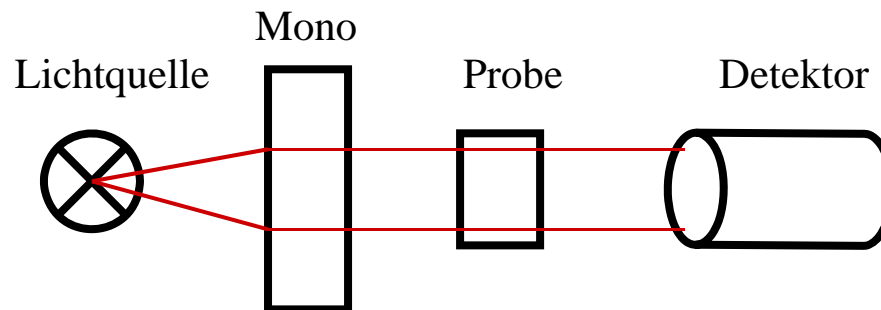
**Fluoreszenz, Phosphoreszenz  
von Lösungen  
(rechtwinklige Geometrie)**



**Reflexion, Streuung,  
Fluoreszenz,  
Phosphoreszenz  
von Festkörpern  
(rechtwinklige Geometrie)**



**Absorption, Transmission  
von Lösungen, Gasen  
(lineare Geometrie)**



# Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

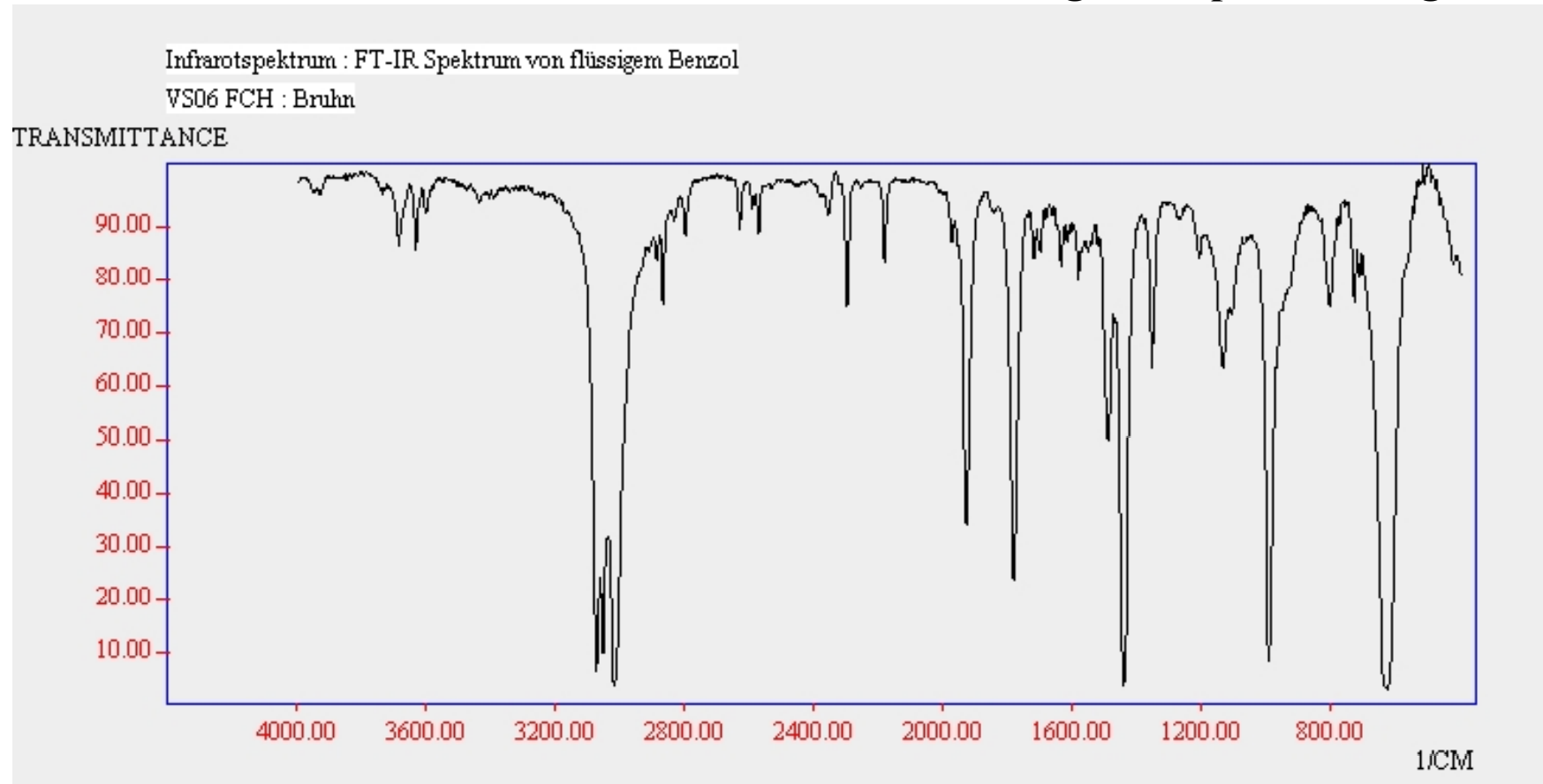
**IR-Spektren werden meist in Transmission aufgenommen**

**800 nm bis 1000  $\mu\text{m}$  (1000000 nm)**

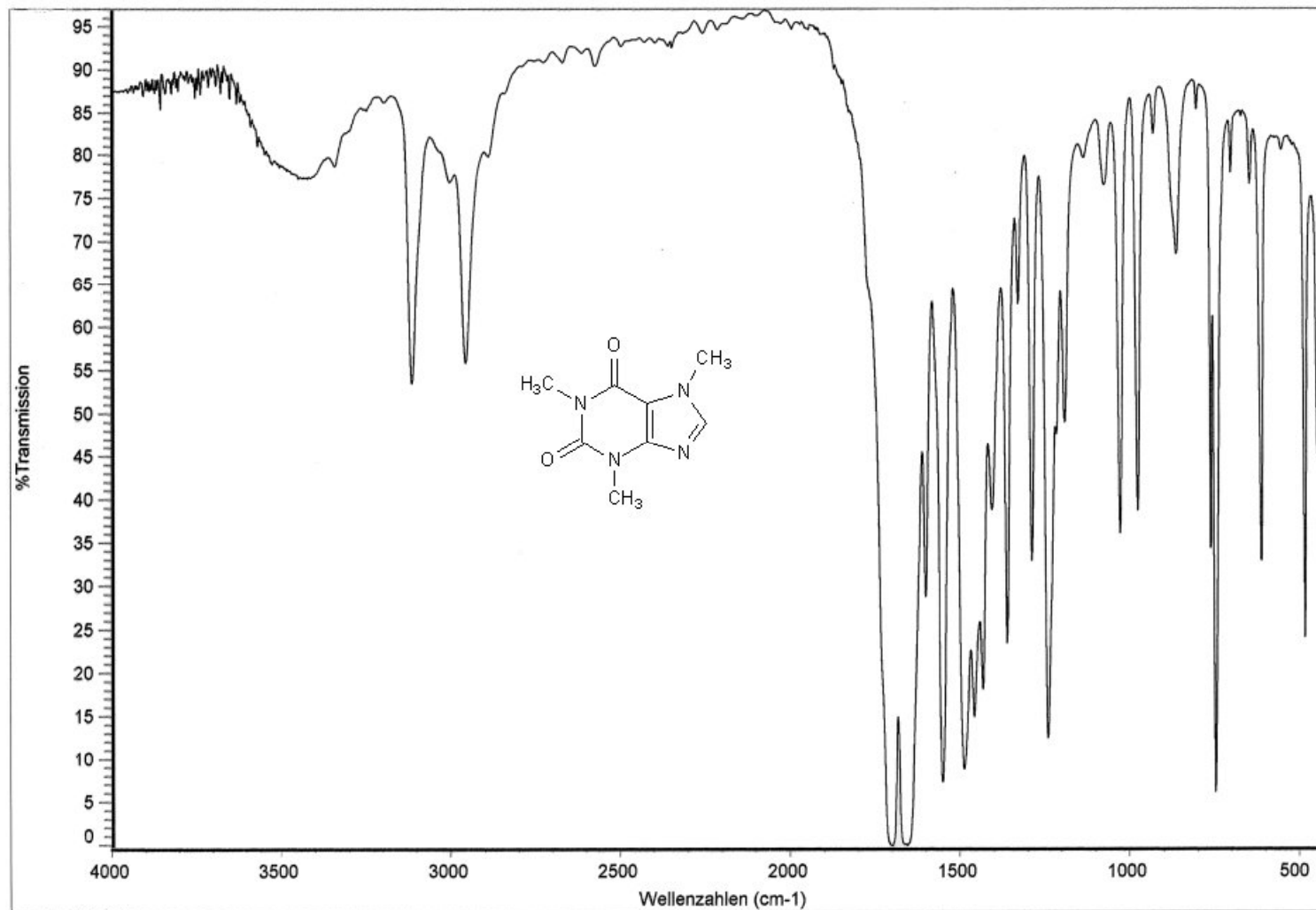
**12500 bis 10  $\text{cm}^{-1}$**

**Schwingungsspektroskopie**

**Wechselwirkung mit Dipoländerung**



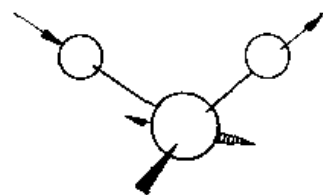
# IR-Spektrum am Beispiel Koffein



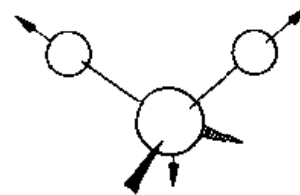


# (Normal)Schwingungen

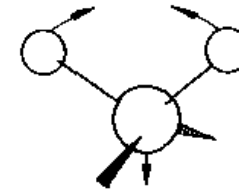
- Valenzschwingungen (sym. oder asym.)
- Deformationsschwingungen



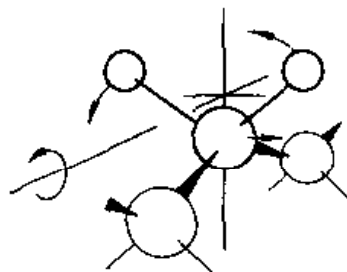
a)  $\nu_{as}$  2930  $\text{cm}^{-1}$



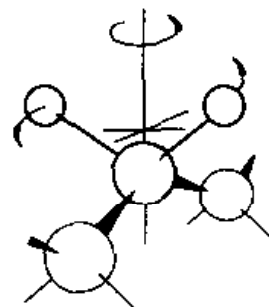
b)  $\nu_s$  2850  $\text{cm}^{-1}$



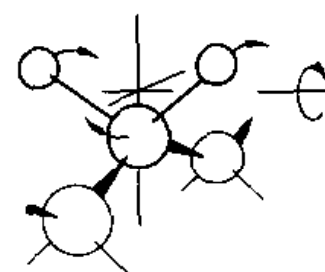
c)  $\delta_s$  1470  $\text{cm}^{-1}$



a) rocking: 720  $\text{cm}^{-1}$



b) twisting:  $\approx$  1300  $\text{cm}^{-1}$



c) wagging: 1305  $\text{cm}^{-1}$

# Lage der IR-Banden

**Kraftkonstante (K):**

**Wie die Federkonstante (D) in der klassischen Mechanik**

$$\mathbf{D = F/\Delta L \text{ bzw. } F = D\Delta L}$$

**Reduzierte Masse ( $\mu$ ):**

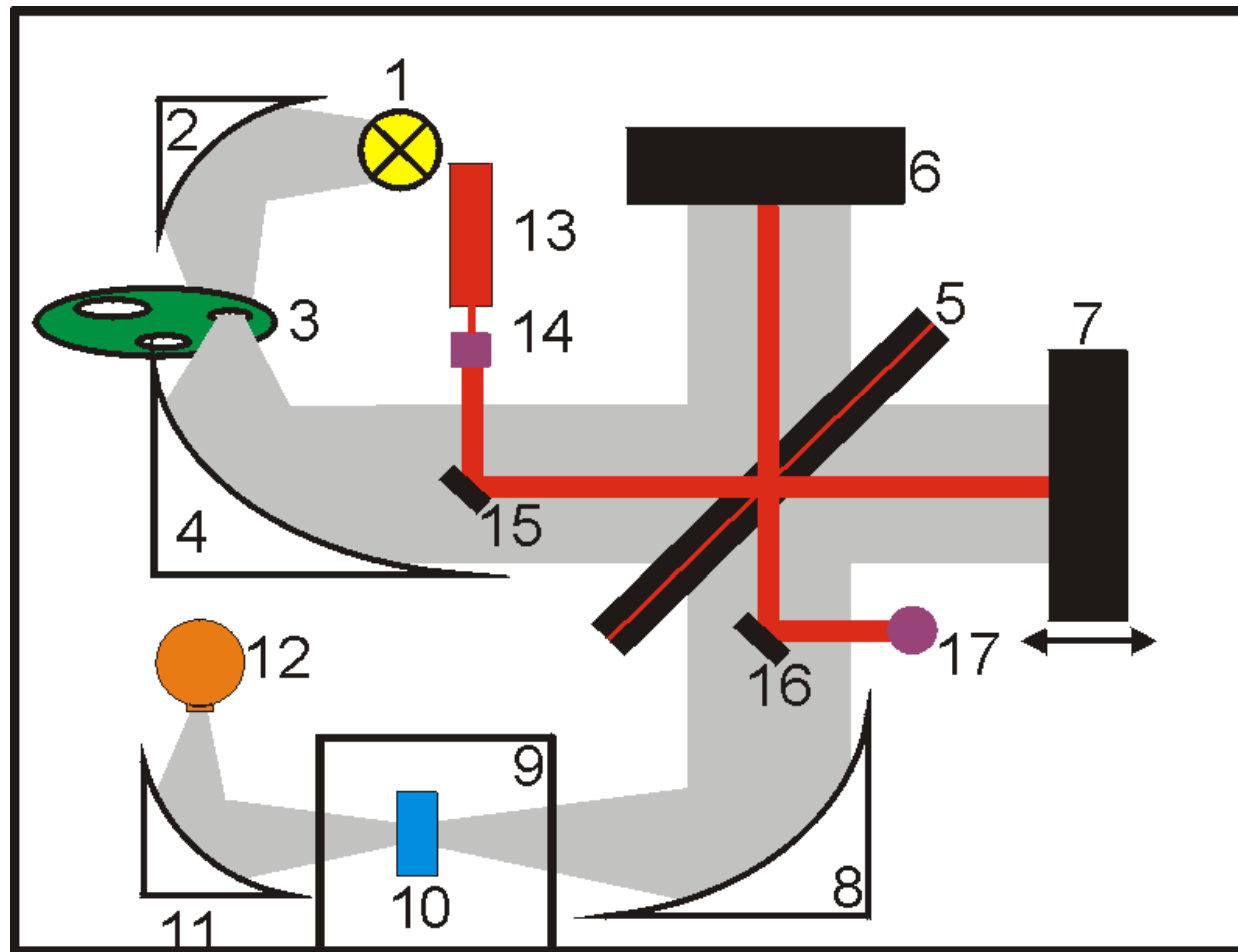
$$\mu = (m(1)*m(2))/(m(1)+m(2))$$

**Frequenz eines harmonischen Oszillators bzw. einer harmonischen Schwingung (Normalschwingung)**

$\nu = (1/2\pi)(K/\mu)^{1/2}$  d.h. die Frequenz einer Normalschwingung ist proportional zu  $\sqrt{K}$  und  $\sqrt{(1/\mu)}$

# Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers

Fourier-Transformation: Zeitdomäne  $\rightarrow$  Frequenzdomäne



# Charakteristische Schwingungen im IR-Bereich

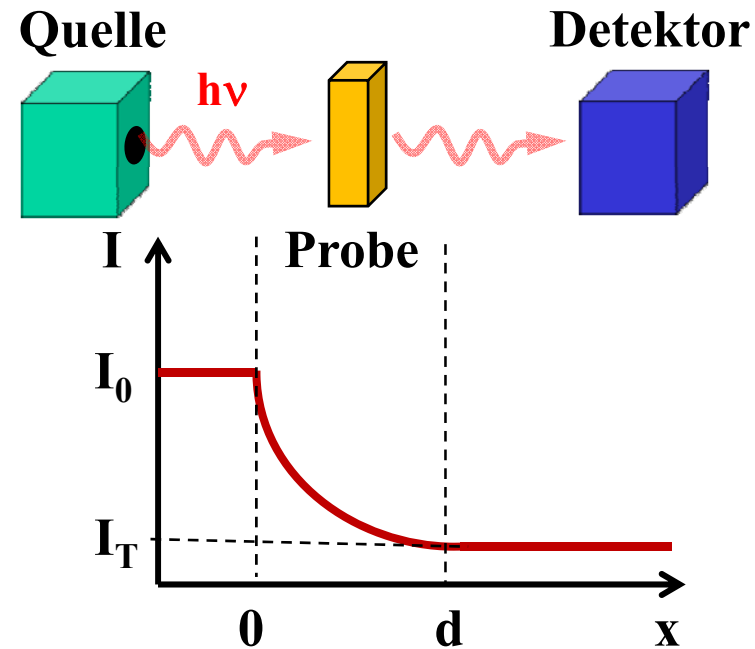
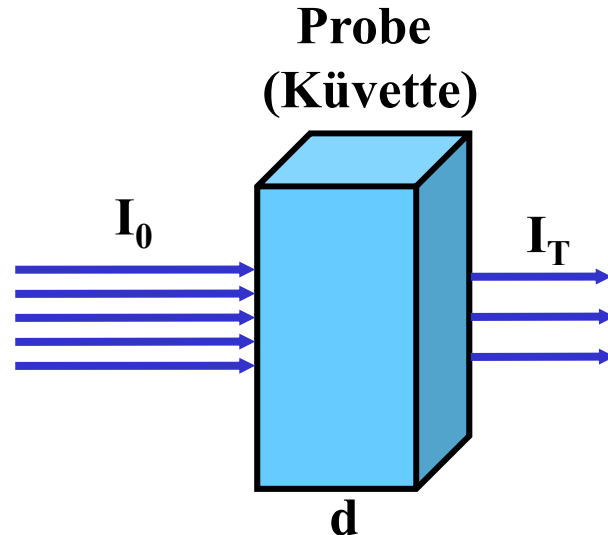
Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Schwingungs- typ	Bandenform	Intensität	Verbindungs- klasse
3650 – 3200	v O – H	breit	stark	Alkohole, Phenole
3600 – 2700	v OH	breit	stark	Oxime
3550 – 2500	v O – H	breit	stark	Carbonsäure
3500 – 3100	v N – H	breit/schmal	stark	Amine, Amide
3340 – 3250	v C – H	schmal	schwach	Alkine
3100 – 3000	v C – H	scharf	mittel	Alkene
3100 – 3000	v C – H	schmal	mittel	Aromatische Systeme
3020 – 2800	v C – H	schmal, Dublett		Methylgruppe CH <sub>3</sub> und Methy- lengruppe –CH <sub>2</sub>
2900 – 2800	v C – H	Dublett	mittel	Aldehyde
2780 – 2680	v C – H	Dublett	mittel	Aldehyde
2700 – 1640	v OH	breit	schwach	Phosphorsäure
2600 – 2540	v S – H	schmal	schwach	Schwefelverbindung
2450 – 2270	v P – H	schmal	mittel	Phosphorverbindung
2300 – 2200	v C ≡ N	schmal	stark	Nitrile
2260 – 2100	v C ≡ C	schmal	mittel - stark	Alkine
2170 – 2050	v C ≡ N v C = N	schmal	stark	Thiocyanate Isothiocyanate

# Charakteristische Schwingungen im IR-Bereich

1950	$\nu \text{ C} \equiv \text{C}$	schmal	mittelstark	Alkene mit Doppelbindung
1820 – 1750	$\nu \text{ C} = \text{O}$	schmal	stark	Säurechloride, Bromide
1800 – 1650	$\nu \text{ C} = \text{O}$	schmal	stark	Carbonsäure
1790 – 1650	$\nu \text{ C} = \text{O}$	schmal	stark	Carbonsäureester
1780 – 1650	$\nu \text{ C} = \text{O}$	schmal	stark	Ketone
1765 – 1645	$\nu \text{ C} = \text{O}$	schmal	stark	Aldehyde
1740 – 1630	$\nu \text{ C} = \text{O}$	schmal	stark	Amide
1700 – 1480	$\nu \text{ C} = \text{N}$	schmal	stark	Amine
1690 – 1600	$\nu \text{ C} = \text{C}$	schmal		Alkene
1685 – 1320	$\nu \text{ C} - \text{N}$	schmal	stark	Oxim
1660 – 1625	$\nu \text{ NO}_2$	mittelbreit	stark	Nitrate
1660 – 1490	$\nu \text{ NO}_2$	schmal	stark	Nitroverbindung
1650 – 1590	$\nu \text{ C} = \text{C}$	schmal	stark	konjugierte Alkene
1650 – 1510	$\delta \text{ N} - \text{H}$	schmal	mittel	Amine
1620 – 1460	$\nu \text{ C} - \text{C}$	schmal	stark	Aromatische Ringskelett
1610 – 1300	$\nu \text{ C} = \text{O}$	mittelbreit	stark	Carbonsäureanionen
1590 – 1490	$\nu \text{ N} = \text{O}$	schmal	stark	Nitrosoverbindungen
1500 – 1400	$\nu \text{ N} = \text{N}$	schmal	schwach	

# UV/VIS-Absorptionsspektroskopie

## Physikalische Grundlagen

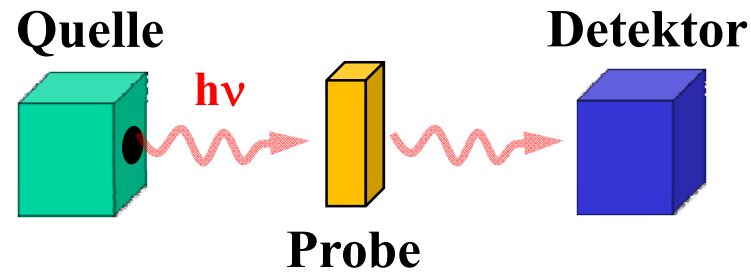


Beim Durchtritt durch eine absorbierende Probenlösung wird die Strahlung der ursprünglichen Intensität  $I_0$  durch Absorption geschwächt, d.h. auf die Intensität  $I_T$  gemindert:

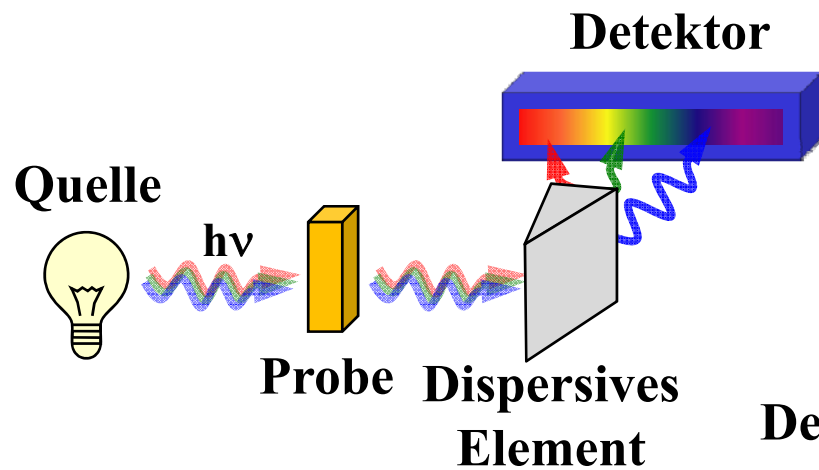
$$I_T = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot c \cdot d} \quad \text{Lambert-Beer-Gesetz}$$

$\alpha$  = molarer Absorptionskoeffizient  
 $c$  = Konzentration [mol/l]  
 $d$  = Schichtdicke [cm]

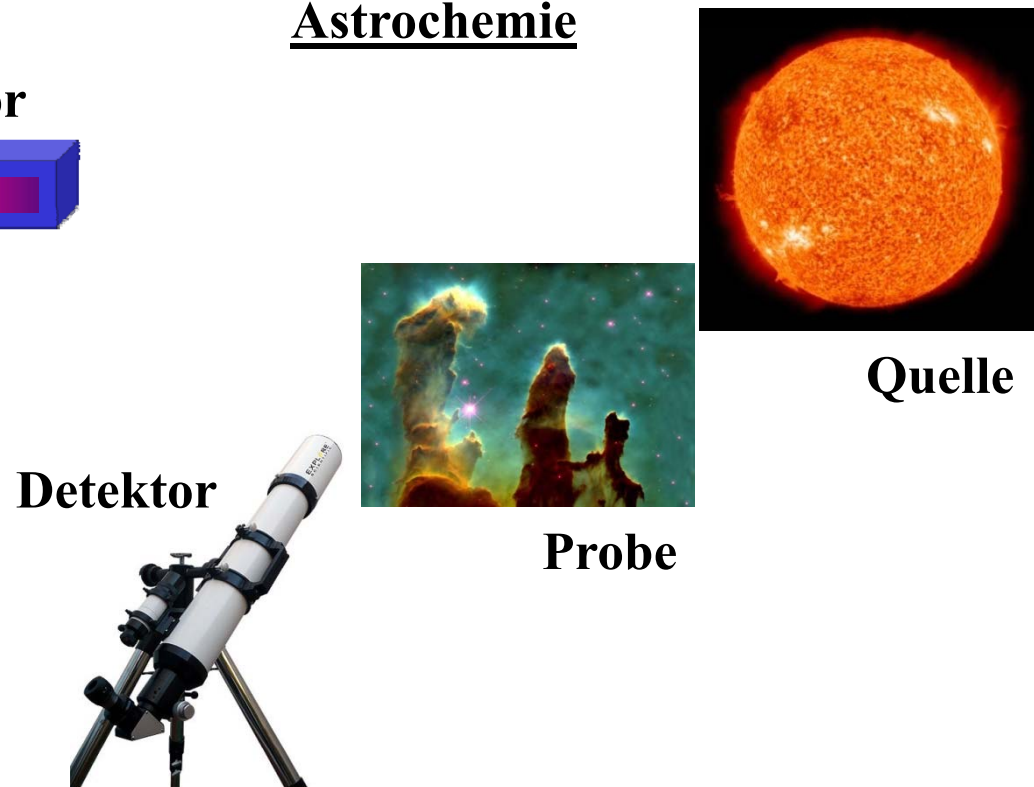
# UV/VIS-Absorptionsspektroskopie



## Analytische Chemie



## Astrochemie



# UV/VIS-Absorptionsspektroskopie

## Quantitative Beschreibung der Absorption

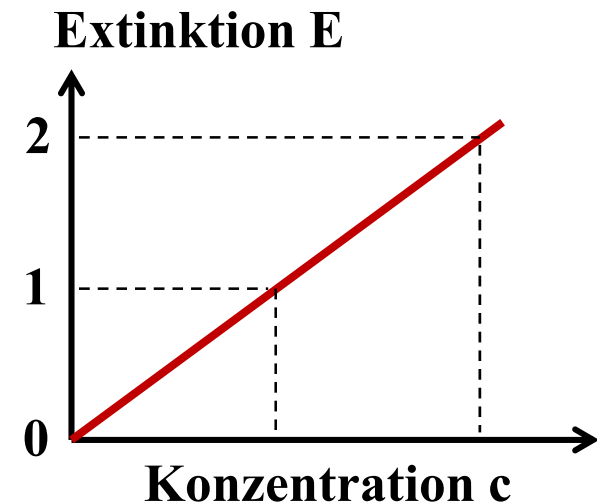
**Energieerhaltung:**  $A + R + T = 1$  (100%)

**Transmission(sgrad)**  $T = I_T/I_0 \leq 1$  (100%)

**Absorption(sgrad)**  $A = 1 - T = 1 - I_T/I_0 \leq 1$  (100%)  
(wenn  $R = 0$ )

**Extinktion**  $E = -\lg(I_T/I_0) = \lg(I_0/I_T)$   
 $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$   
 $\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient (Stoffkonstante, abhängig von  $\lambda$ )

**Interstellare Extinktion:**  
2 mag / kpc =  
0.83 / 3260 ly  
(durch Rayleigh Streuung,  
wenn Teilchen klein gegen  
die Wellenlänge)





# Fluoreszenz- und Reflexionsspektroskopie

## Relevante Komponenten

Anregungsquelle

Xenonhochdruckentladungslampe

Probenkammer

Pulverprobenhalter (Fluoreszenz)

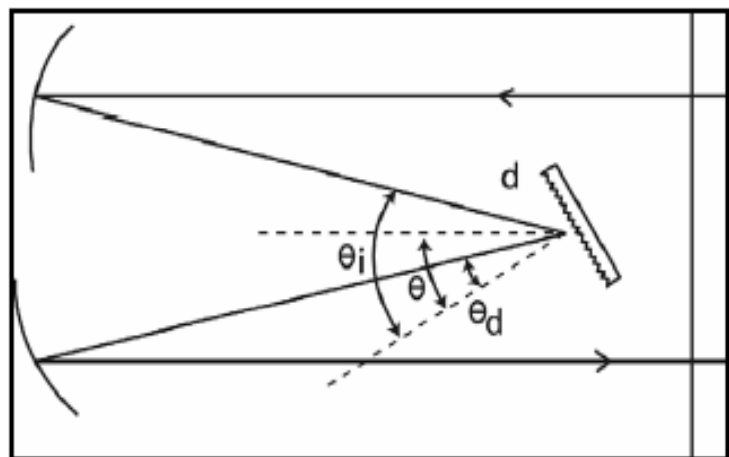
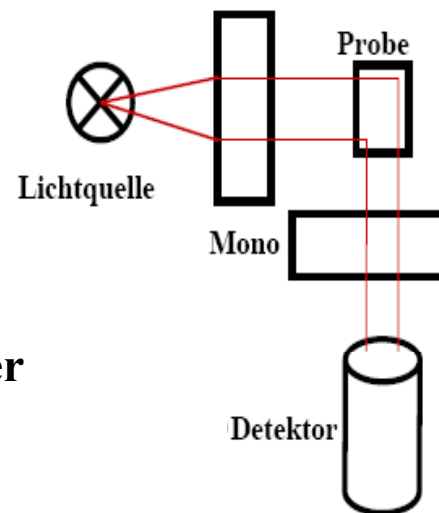
Ulbrichtkugel (Reflexion)

Dispersionselement

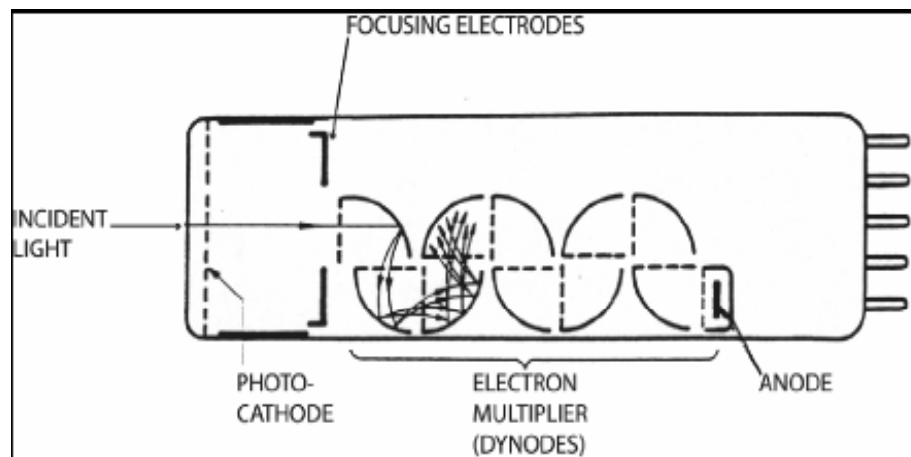
Monochromator mit Beugungsgitter

Detektor

Photomultiplier (220 bis 900 nm)

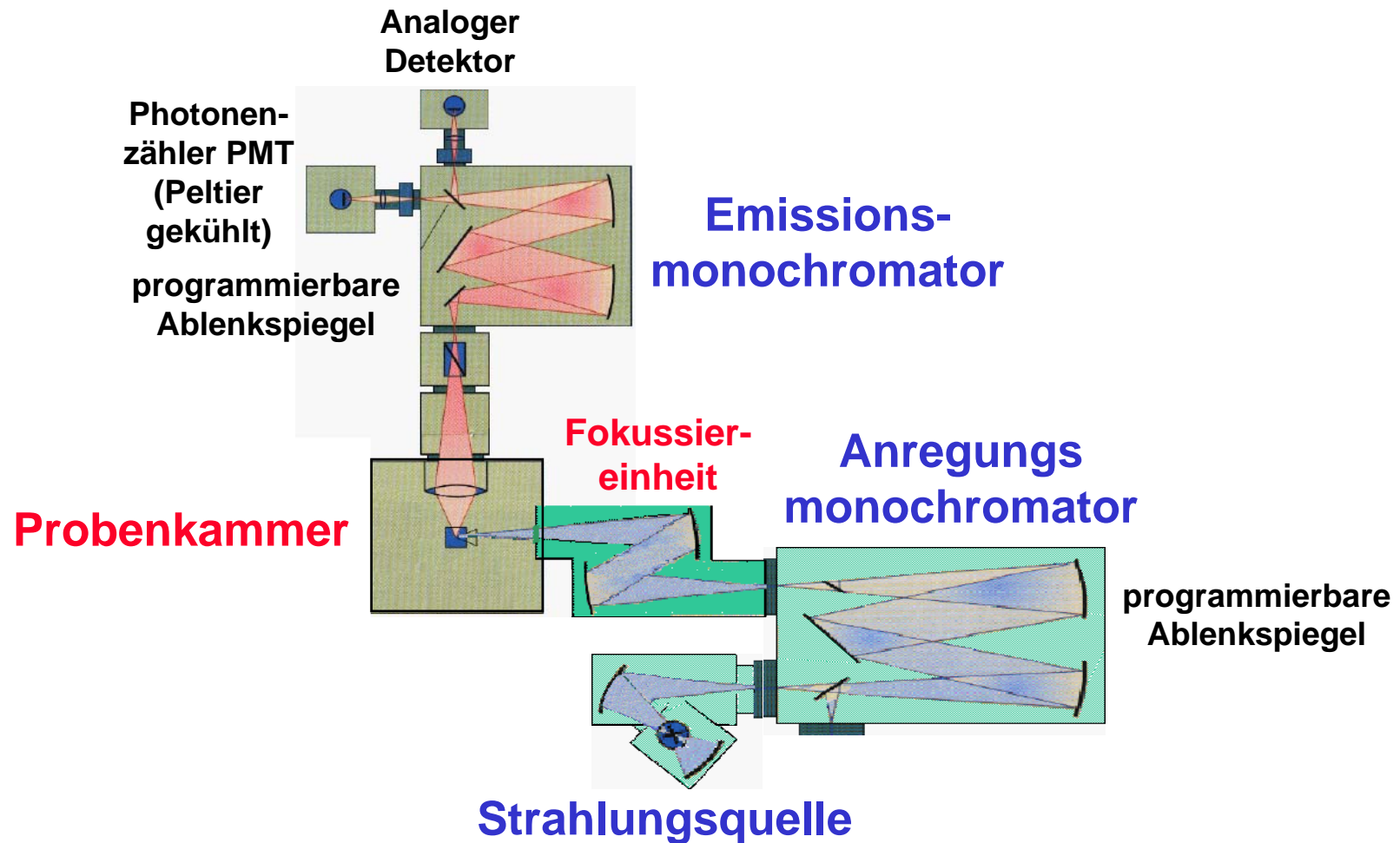


Monochromator



Photomultiplier Tube (PMT)

# Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers



Typische Anregungswellenlängen: 100 - 600 nm

# Lumineszenz: Fluoreszenz vs. Phosphoreszenz

## Definition

Lumineszenz ist die Lichtemission einer Substanz (Festkörper, Molekül, Atom) im nicht-thermischen Gleichgewicht (also keine thermische Strahlung)

## Anwendungen

- **Charakterisierung der spektralen Energieverteilung der Emission von flüssigen oder festen Proben (Einkristall, Glas, Keramik, Pulver, Lösung)**  
⇒ Emissionsspektren (Mono 1 fix, Mono 2 variabel)
- **Als Funktion der Anregungsenergie**  
⇒ Anregungsspektren (Mono 1 variabel, Mono 2 fix)
- **Als Funktion der Temperatur**  
⇒ Thermische Löschung (Messung der Intensität in Abhängigkeit von T)  
⇒ Thermolumineszenz (Altersbestimmung)
- **Als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls**  
⇒ Abklingzeiten                      ms-Bereich                      „Phosphoreszenz“  
   ns-  $\mu$ s-Bereich                      „Fluoreszenz“

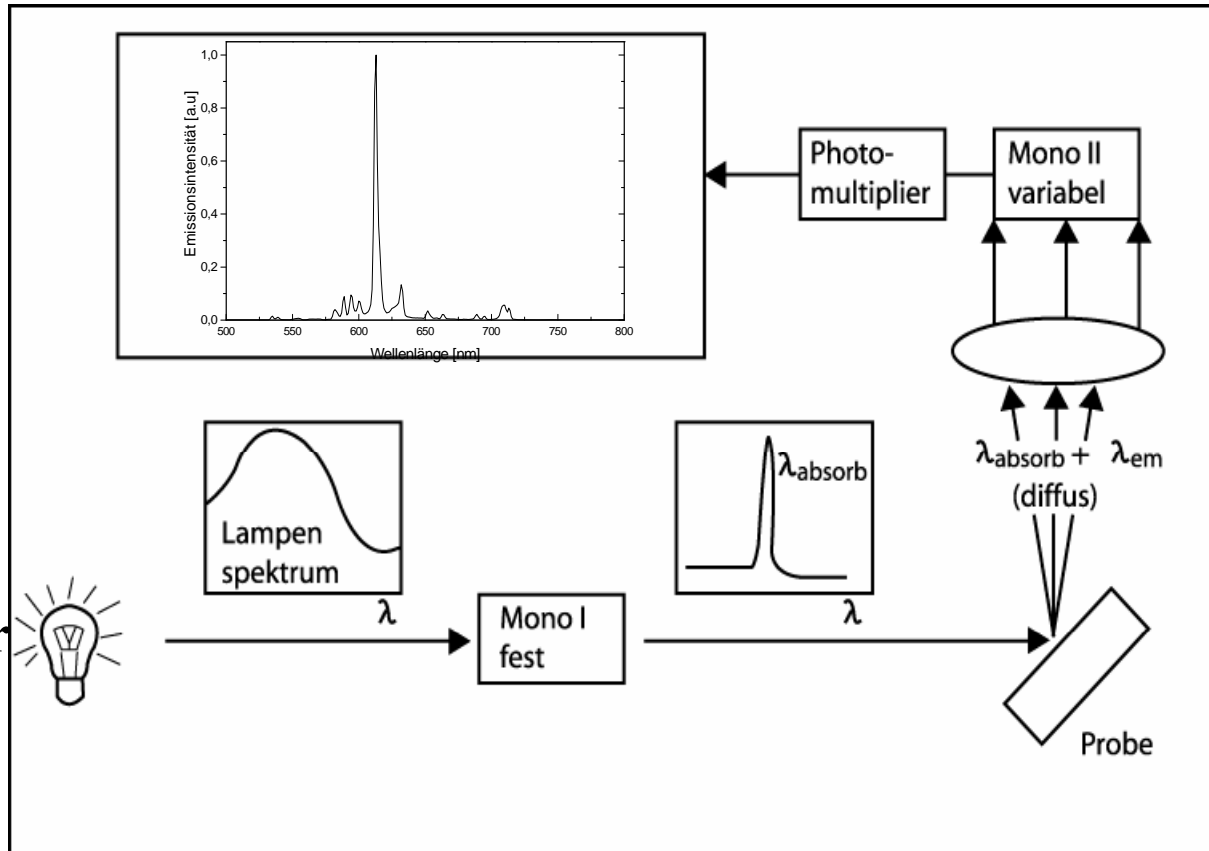
# Emissionsspektroskopie

## Messung der Intensität als Funktion der Emissionswellenlänge

**Mono 1:**  
**Konstant, z. B. 254 nm**

**Mono 2:**  
**variabel, z. B. von 500 bis 800 nm**

**Spaltbreite bestimmt die maximale erreichbare optische Auflösung**



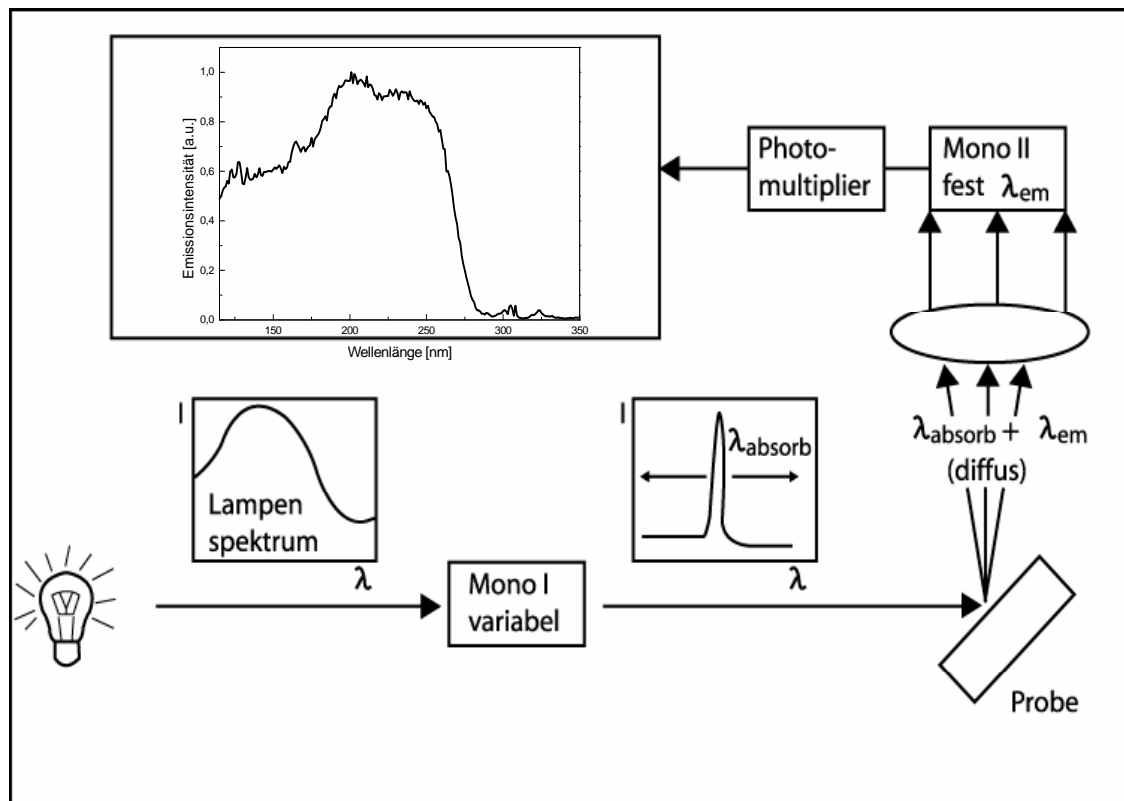
**$I(\lambda)$  muss für die Schwankungen der Lichtquelle kompensiert werden , z.B. durch einen Quantenzähler**

# Anregungsspektroskopie

## Messung der Intensität als Funktion der Anregungswellenlänge

**Mono 1:**  
variabel, z. B. von 120  
bis 400 nm

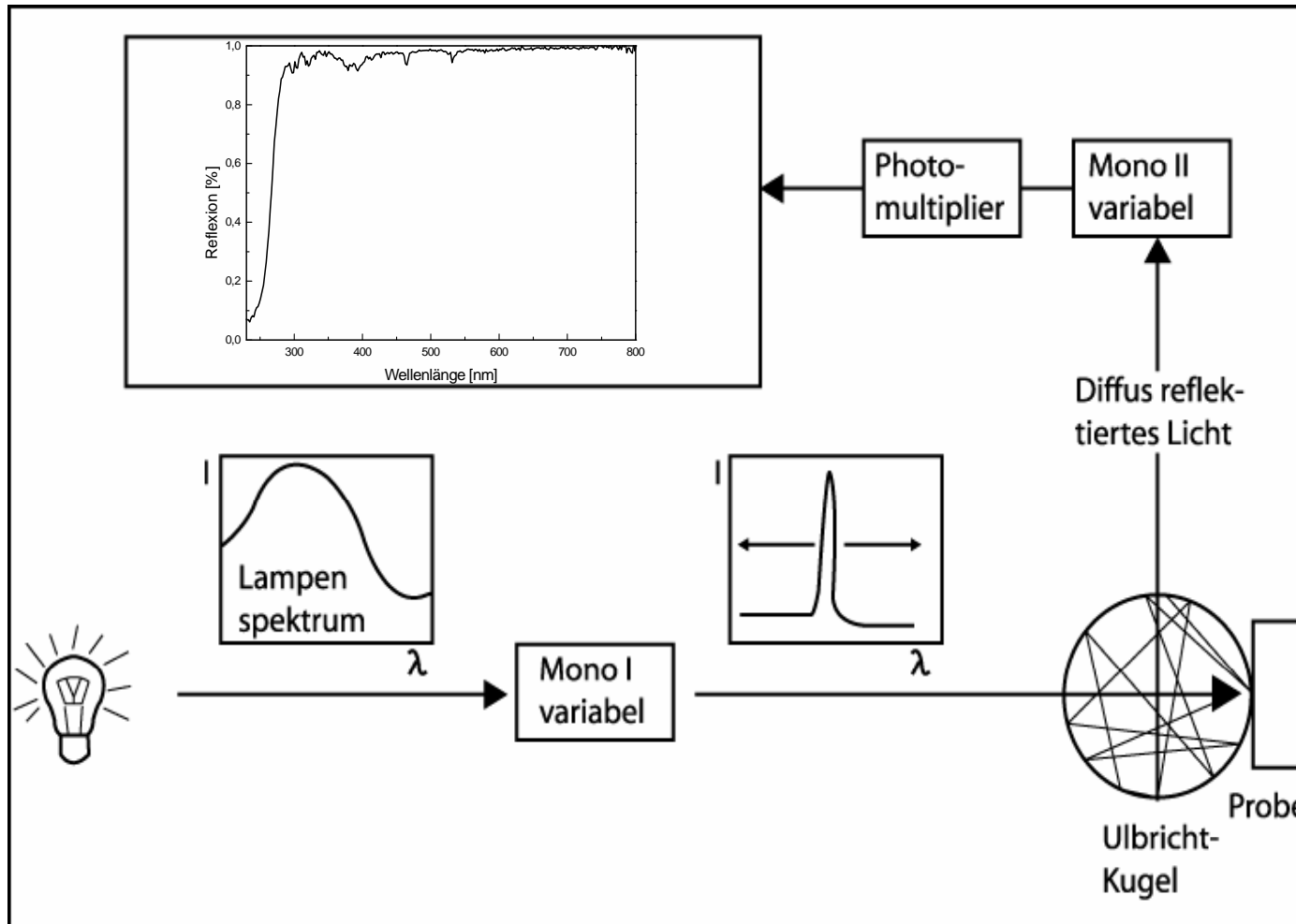
**Mono 2:**  
konstant, z. B. 560 nm



**Korrektur des Anregungsspektrums für die Spektrometertransferfunktion (Set) durch Verwendung von Rhodamin B (konstante Quantenausbeute unterhalb von etwa 500 nm)**

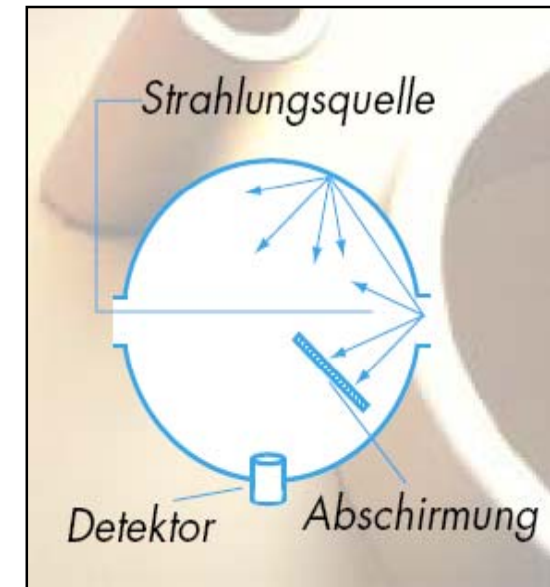
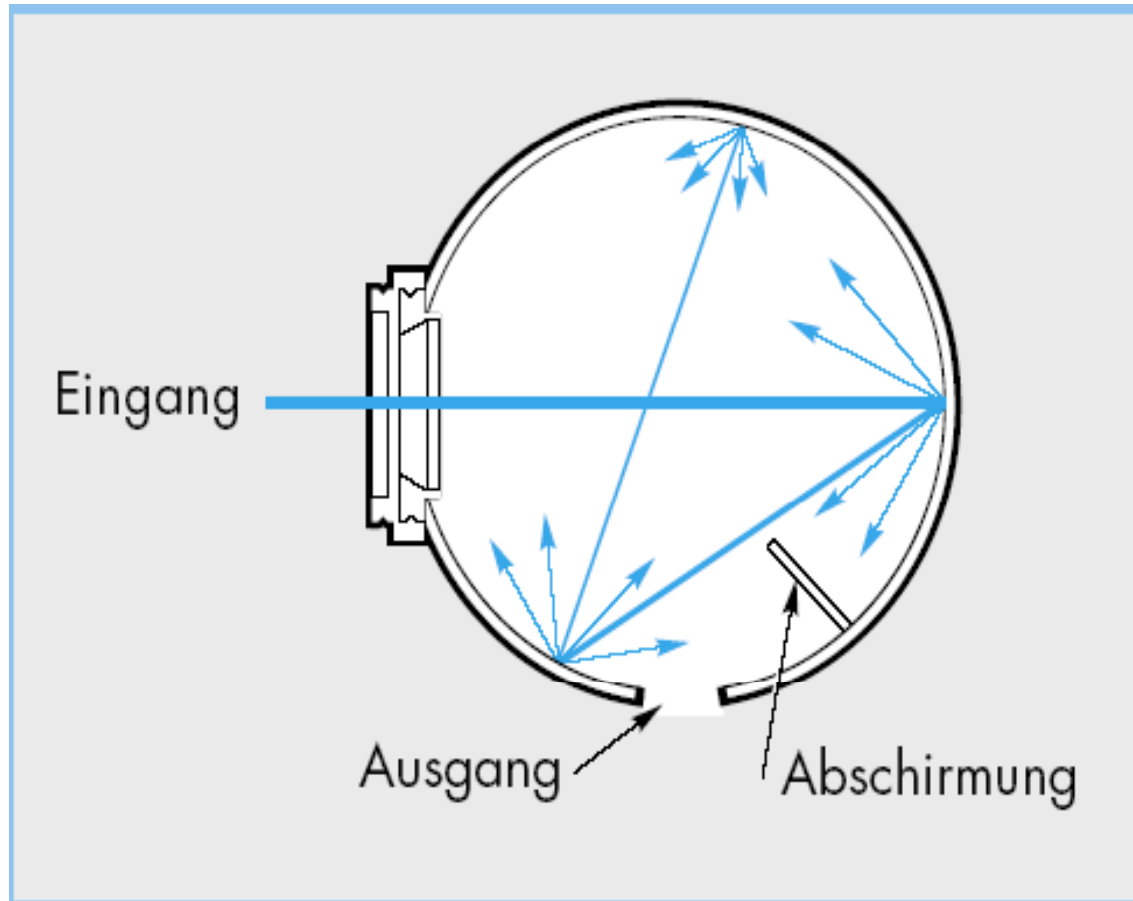
$$I(\lambda_{exc}) = I^{sample}(\lambda_{exc}) / I^{set}(\lambda_{exc})$$

# Reflexionsspektroskopie



**Anregungs- und Emissionsmonochromator werden auf die gleiche Wellenlänge gestellt und synchron durchgestimmt (synchroscan)**

# Die Ulbricht-Kugel (Integrationskugel)



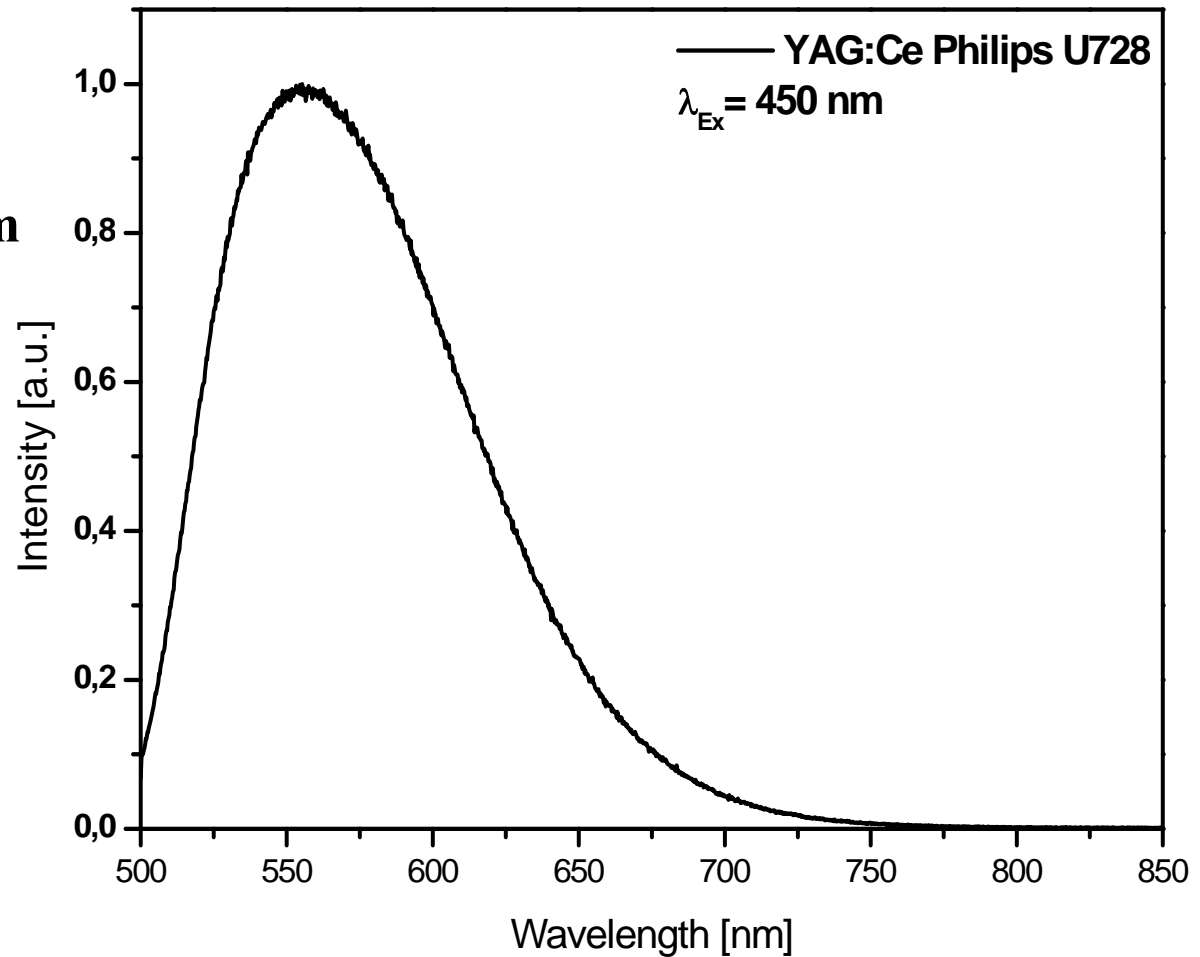
Quelle: <http://www.lot-oriel.com> (08.01.2007)

# Emissionsspektrum von YAG:Ce (Philips U728)

**Emissionsspektrum:**

**Mono 1: fix 450 nm**

**Mono 2: 500 bis 850 nm**



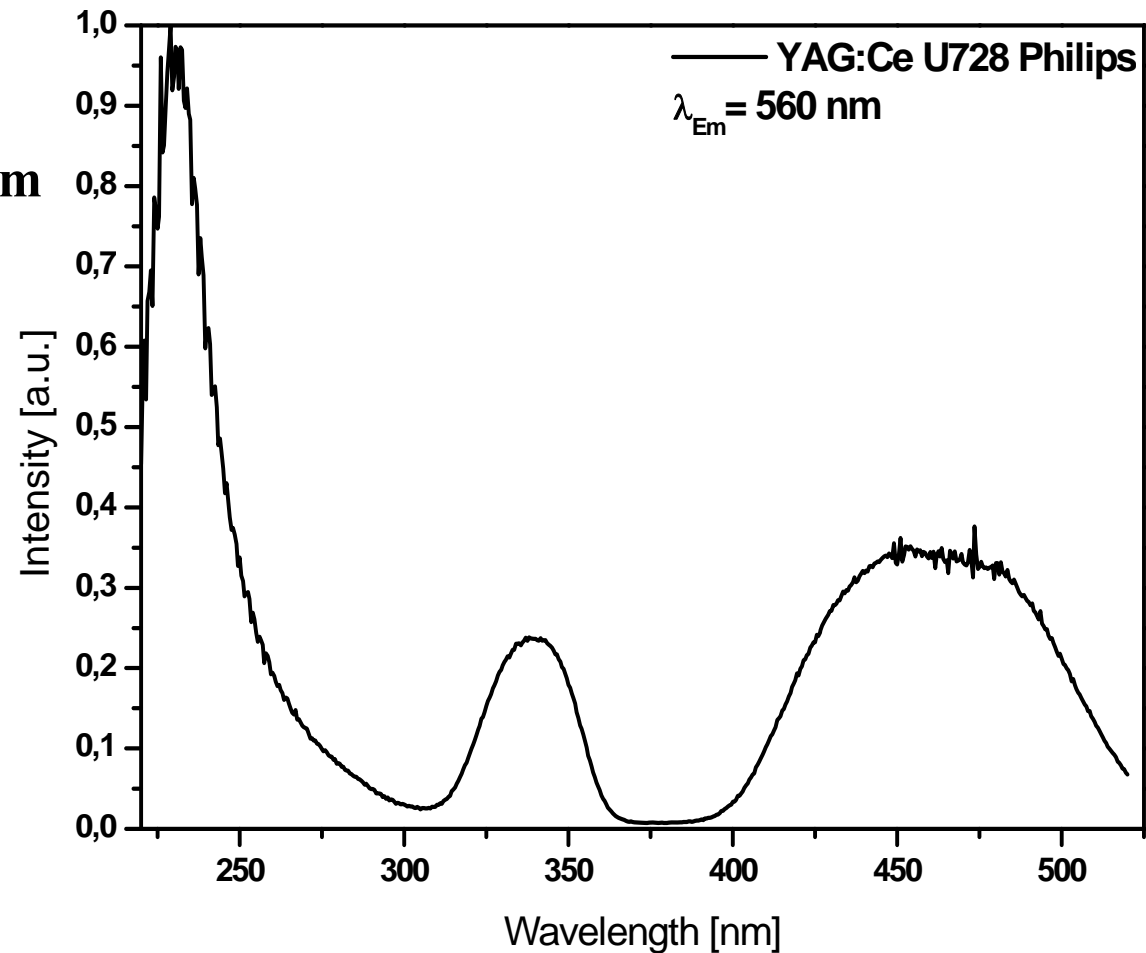


# Anregungsspektrum von YAG:Ce (Philips U728)

Anregungsspektrum:

Mono 1: 220 bis 520 nm

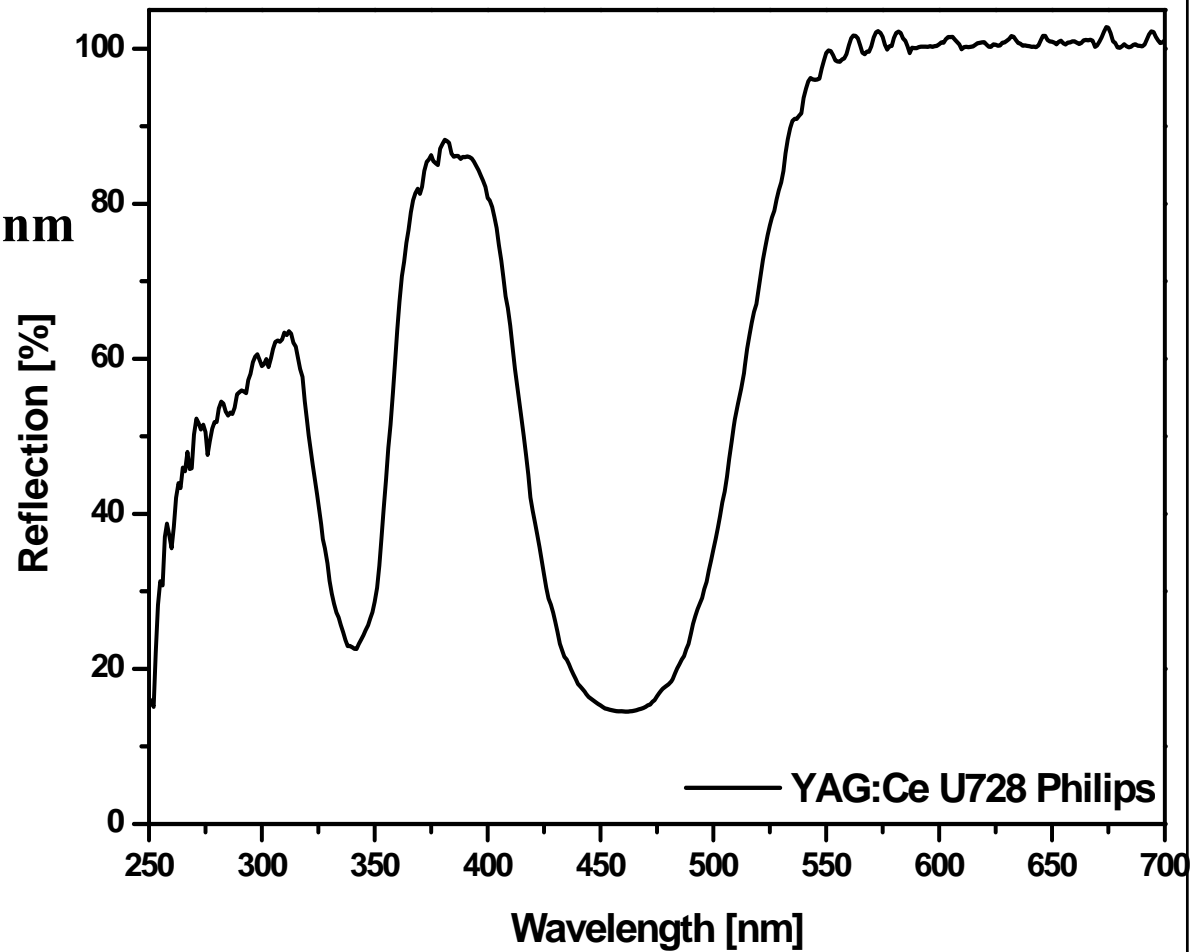
Mono 2: fix 560 nm



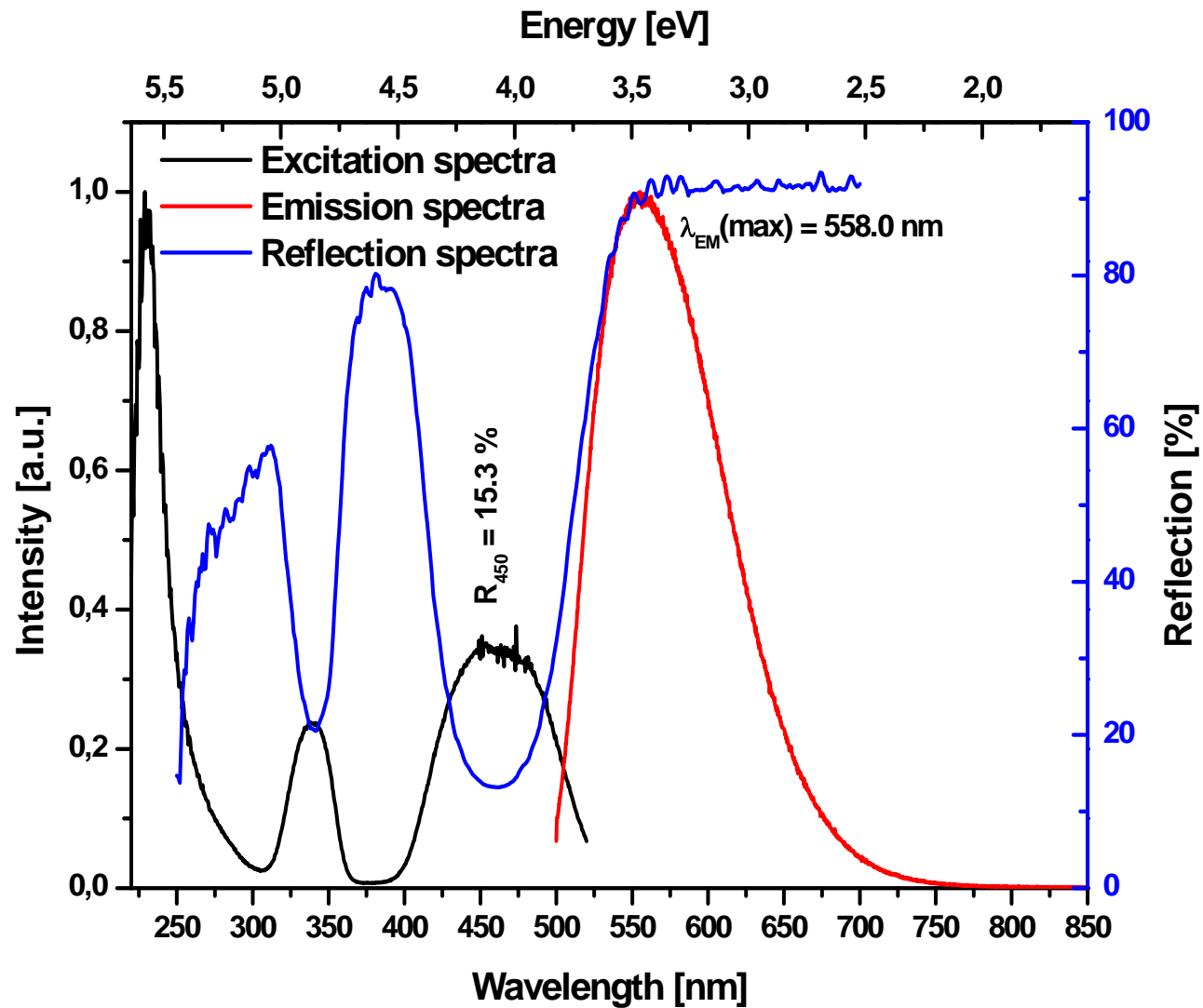
# Reflexionsspektrum von YAG:Ce (Philips U728)

**Reflexionsspektrum:**

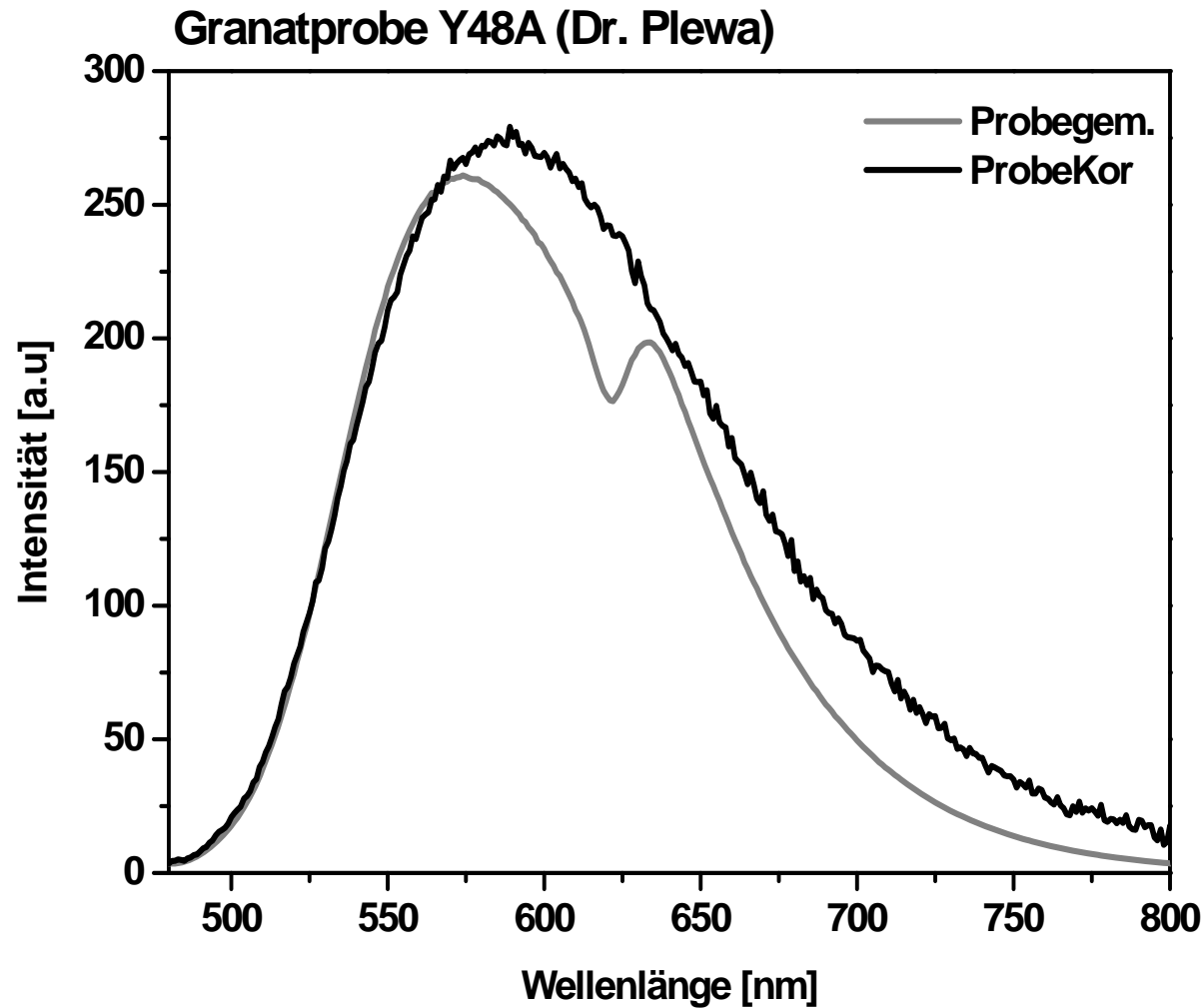
**Mono 1 und Mono 2  
Synchron von 250 bis 700 nm**



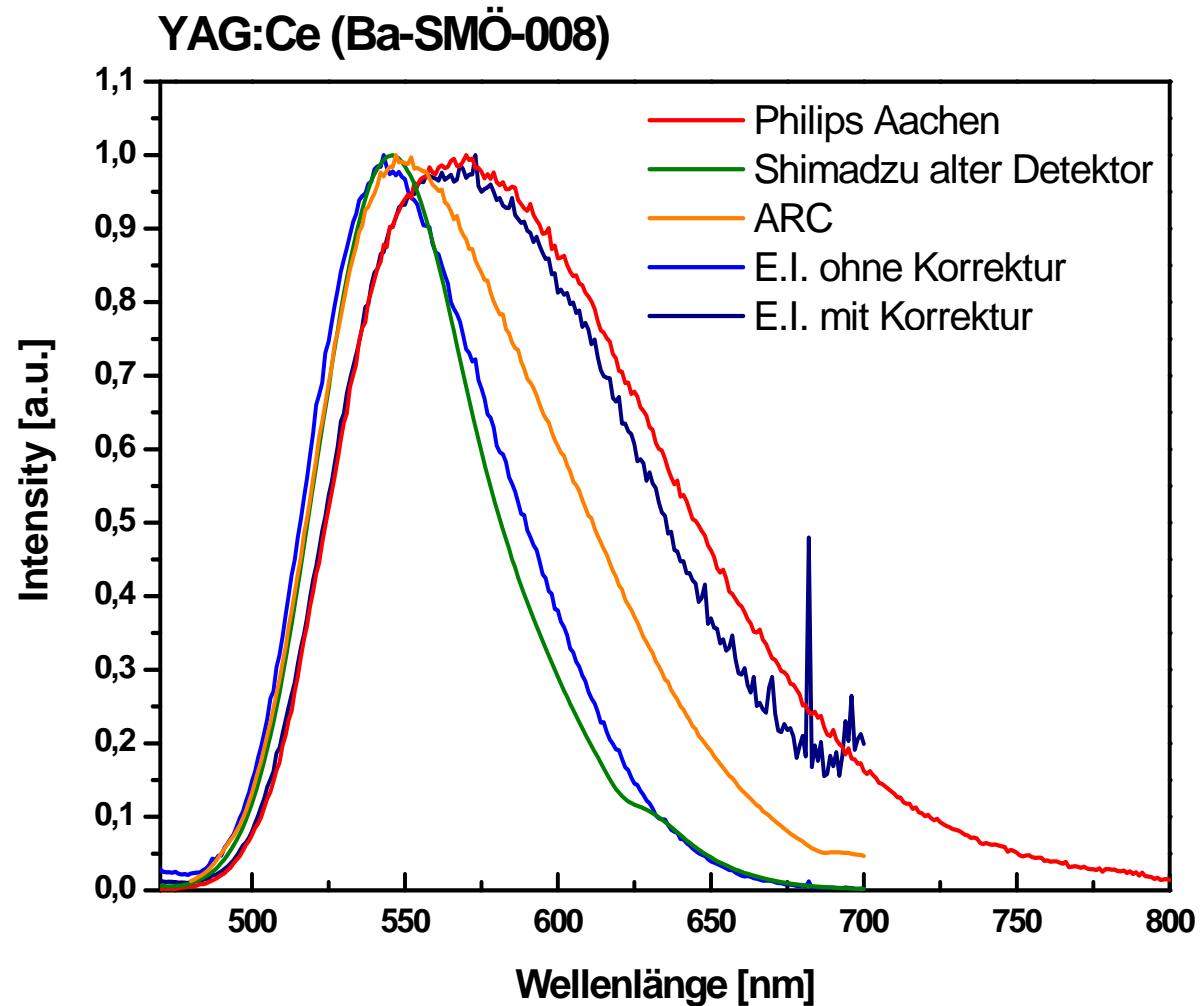
# Darstellung der Lumineszenz- und Reflexionsspektren



# Gemessene und korrigierte Emissionsspektren



# Unterschiede bei Verwendung verschied. Spektrometer



Ursachen: Lichtquellen- und Detektortyp, Korrekturfile, Probenkonfiguration, etc.

# Zusammenfassung

## Spektroskopiearten nach Wellenlängen und untersuchten Eigenschaften

EM-Strahlung	Wellenlänge	Frequenzbereich	Wellenzahl	Energiebereich	untersuchte Eigenschaft	Spektroskopische Methode
Radiowellen	100 m...1 m	$3 \cdot 10^6 \dots 300 \cdot 10^6$ Hz	$10^{-4} \dots 0,01$ cm <sup>-1</sup>	$10^{-6} \dots 10^{-4}$ kJ/mol	Änderung des Kernspinzustandes	Kernresonanzspektroskopie (NMR, auch Hochfrequenzspektroskopie)
Mikrowellen	1 m...1 cm	$300 \cdot 10^6 \dots 30 \cdot 10^9$ Hz	$0,01 \dots 1$ cm <sup>-1</sup>	$10^{-4} \dots 0,01$ kJ/mol	Änderung des Elektronenspinzustandes oder Hyperfeinzustandes	Elektronenspinresonanz (ESR/EPR), Ramsey-Spektroskopie (Atomuhren)
Mikrowellen	10 cm...1 mm	$30 \cdot 10^8 \dots 3 \cdot 10^{11}$ Hz	$0,1 \dots 10$ cm <sup>-1</sup>	$0,001 \dots 0,1$ kJ/mol	Änderung des Rotationszustandes	Mikrowellenspektroskopie
Terahertzstrahlung	1 mm...100 µm	$0,3 \cdot 10^{12} \dots 30 \cdot 10^{12}$ Hz	$10 \dots 100$ cm <sup>-1</sup>	$0,1 \dots 1$ kJ/mol	Änderung des Schwingungszustandes	Submillimeterwellenspektroskopie
Infrarotstrahlung	1 mm...780 nm	$3 \cdot 10^{11} \dots 3,8 \cdot 10^{14}$ Hz	$10 \dots 12,8^4$ cm <sup>-1</sup>	$0,12 \dots 153$ kJ/mol	Änderung des Schwingungszustandes	Schwingungsspektroskopie; (Infrarotspektroskopie (IR), Reflexionsspektroskopie und Ramanspektroskopie, Ultrakurzzeit-Spektroskopie)