

Grundlagen der Spektroskopie

Seminar zur Vorlesung Anorganische Chemie

Prof. Dr. Thomas Jüstel & Dr. David Enseling



FH 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 A: Aufsaugen, Aufnehmen

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

Extinktion E: 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.

$$E = -\lg(I_T/I_0) = \lg(I_0/I_T) = \lg O$$

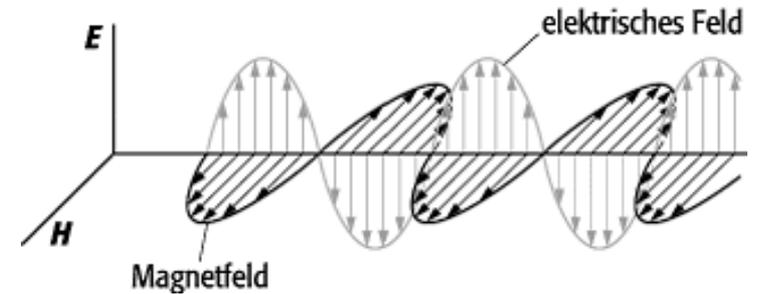
Transmission T: Größe für die Durchlässigkeit eines Mediums für Wellen

$$T = I_T/I_0$$

Das elektromagnetische Spektrum

Huygens, Fresnel, Hertz, Maxwell: Wellentheorie des Lichts

→ Das Lichtfeld besteht aus einer elektrischen und einer magnetischen Feldkomponente

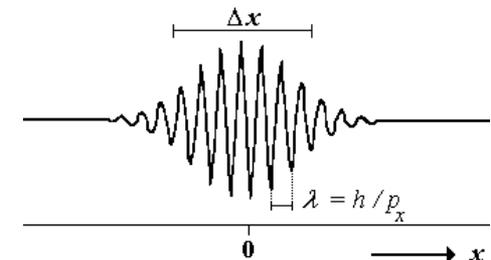


Aber: Das Lichtfeld kann Energie nur in Paketen (Lichtquanten = Photonen = Lichtkorpuskeln) abgeben oder aufnehmen

Beweise für obige Hypothese

- Photonen schlagen Elektronen aus einer Elektrode, wenn deren Frequenz $\nu > E/h$ ist (Grenzfrequenz)
- Die Ableitung des Planck'schen Strahlungsgesetzes für die Hohlraum-strahlung basiert auf der Quantisierung der Energie des Lichtfeldes

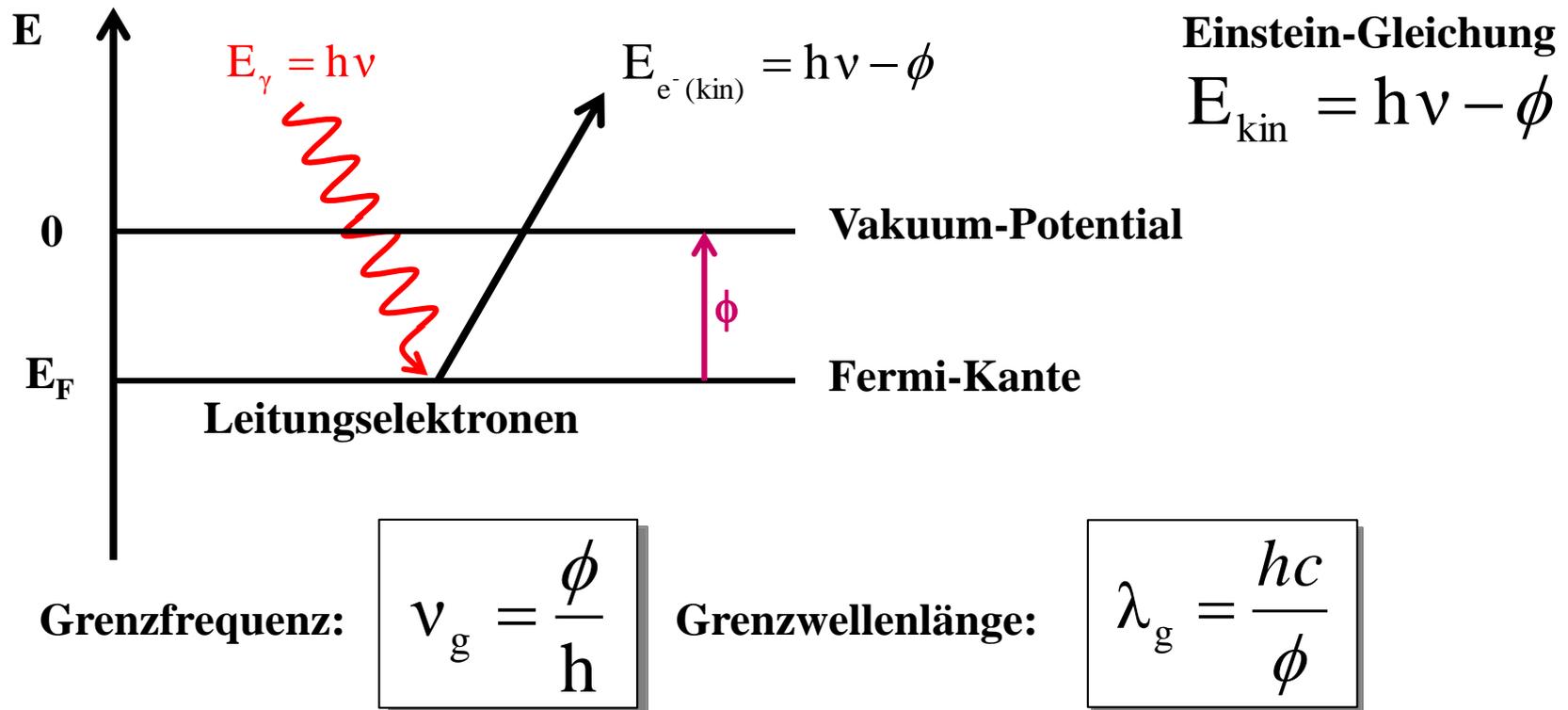
→ Elektromagnetische Strahlung besteht aus Wellenpaketen (Photonen) mit diskreter Energie und Impuls



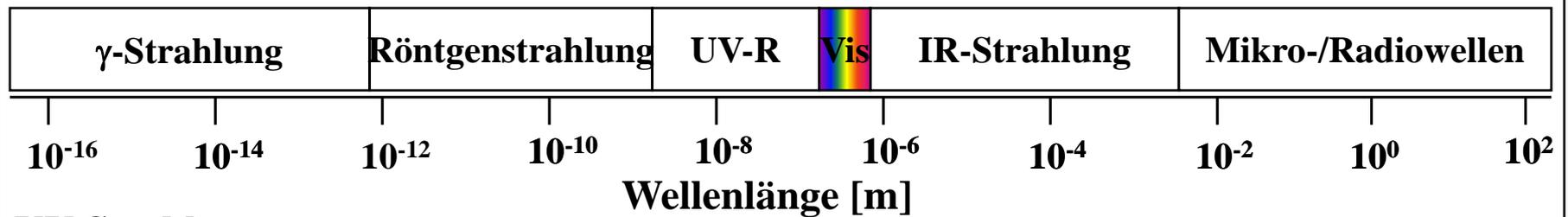
Das elektromagnetische Spektrum

Einstein 1905 → Nobelpreis 1912

Licht ist in Photonen mit der Energie $h\nu$ quantisiert. Diese Quantisierung ist fundamental und hängt nicht mit der Quantisierung harmonischer Oszillatoren, wie bei der Planck'schen Erklärung der Hohlraumstrahlung, zusammen.



Das elektromagnetische Spektrum



UV-Strahlung

EUV	1 - 100 nm
VUV	100 - 200 nm
UV-C	200 - 280 nm
UV-B	280 - 320 nm
UV-A	320 - 400 nm

Sichtbares Licht

Violett	380 - 430 nm
Blau	430 - 480 nm
Cyan	480 - 490 nm
Cyan-Grün	490 - 500 nm
Grün	500 - 560 nm
Gelb-grün	550 - 570 nm
Gelb	570 - 590 nm
Orange	590 - 610 nm
Rot	610 - 780 nm

IR-Strahlung

IR-A	780 - 1400 nm
IR-B	1,4 - 3 μm
IR-C	3 - 1000 μm

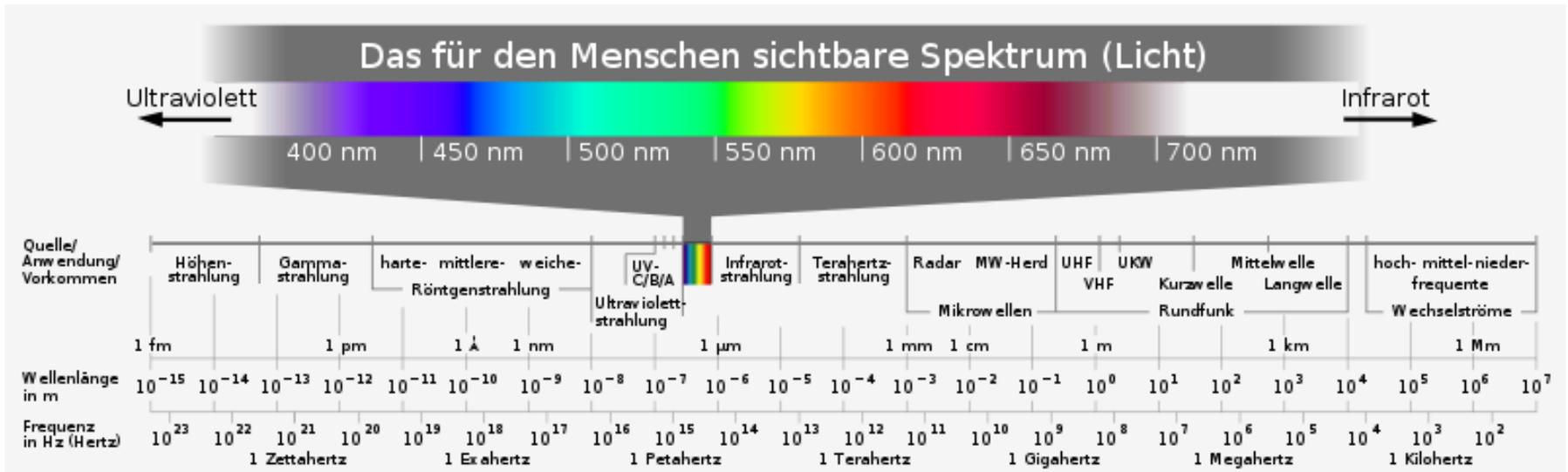
Optische Strahlung: 1 nm – 1 mm

Radiowellen

Mikrowellen	1 - 1000 mm
HF-Bereich	1 m - 10 km
NF-Bereich	> 10 km

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

Das elektromagnetische Spektrum



E: Energie [eV]

λ: Wellenlänge [nm]

ν: Frequenz [Hz = s⁻¹]

c: Lichtgeschwindigkeit ~ 3,0·10⁸ ms⁻¹

h: Planck'sches Wirkungsquantum 6,626·10⁻³⁴ Js

$\tilde{\nu}$: Wellenzahl [cm⁻¹]

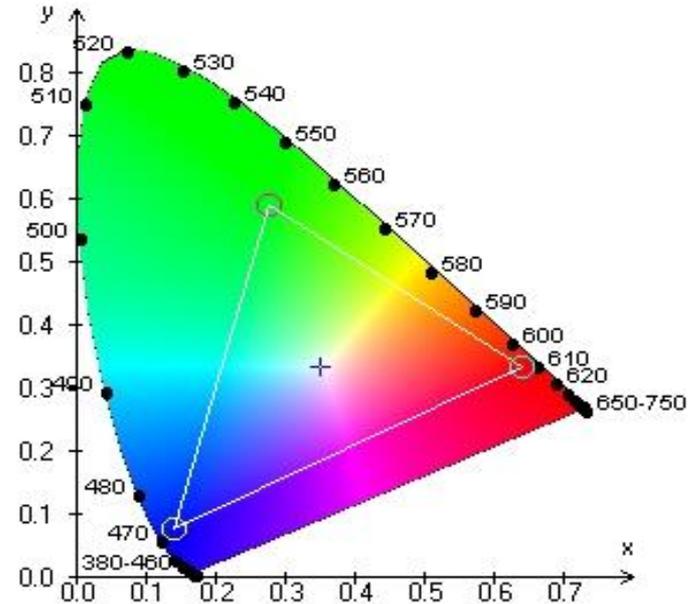
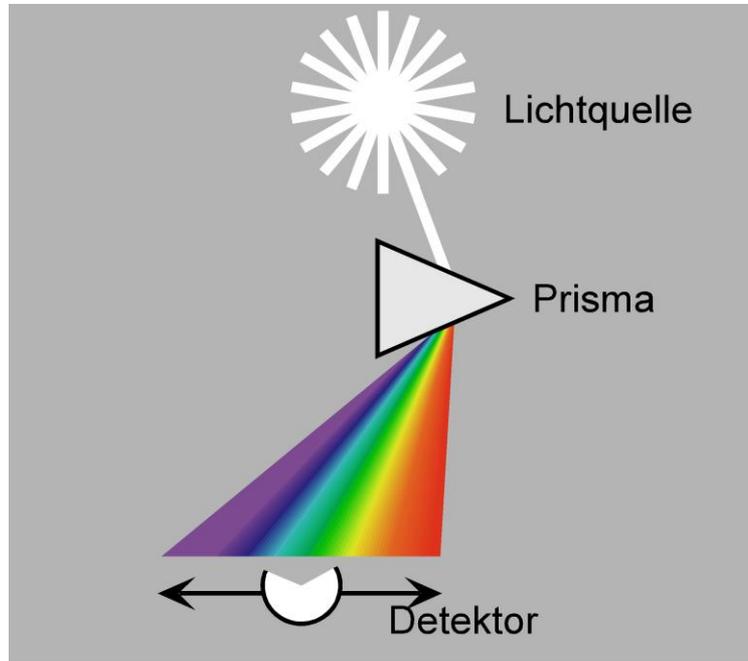
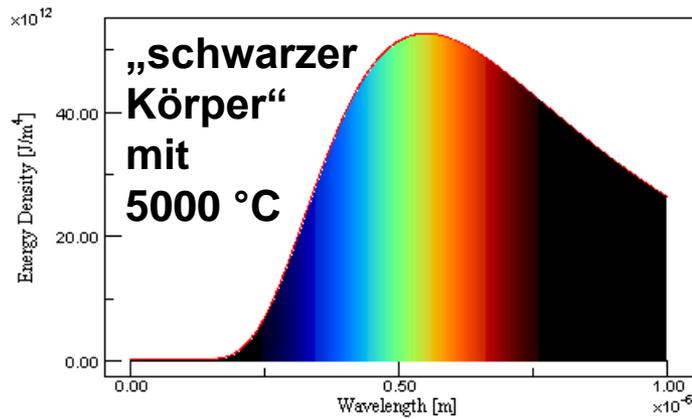
$$\nu = c/\lambda \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

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

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

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

Farbiges und weißes Licht



Farbiges und weißes Licht

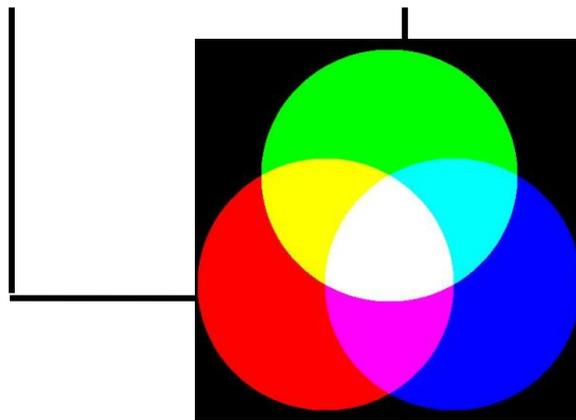
Weißes Licht ist ideal polychromatisch (Synchrotronstrahlung)
Weißes Licht enthält alle sichtbaren Spektralfarben, z.B. in etwa Sonnenlicht
⇒ Additive Farbmischung

**Rote
Primärquelle**

**Grüne
Primärquelle**

**Blaue
Primärquelle**

**UV
Primärquelle**



**Weißes Licht durch
additive Farbmischung
von 3 Primärstrahlern**

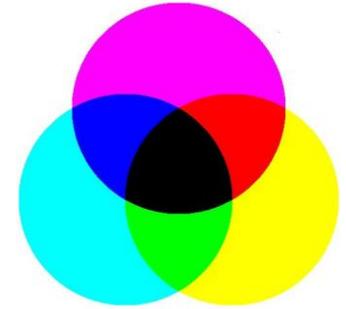
**Gelb
Konverter**

RGB Konverter

**Weißes Licht durch
additive Farbmischung eines
Primärstrahlers und Konverters**

Farbiges und weißes Licht

Absorptionsvorgänge bzw. subtraktive Farbmischung, führt zur Beobachtung von Farben bzw. Farbigkeit



Beispiele für anorganische Pigmente	Wellenlänge (nm)							
	400	450	500	550	600	650	700	750
TiO_2 , BaSO_4 , ZnO , SiO_2	Weiß (vollständige Reflexion)							
BaCrO_4 , PbCrO_4 , BiVO_4	Absorption		Gelb					
KMnO_4 (verd. Lsg.)	Magenta		Absorption		Magenta			
$\text{Cu}(\text{Al},\text{Fe})_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$	Cyan				Absorption			
$\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, Fe_2O_3 , HgS , PbPb_2O_4	Absorption					Rot		
Cr_2O_3 , ZnCo_2O_4 , $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, Co_2TiO_4	Absorption		Grün			Absorption		
CoAl_2O_4 , $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$	Blau		Absorption					
FeFe_2O_4 , CuCr_2O_4 , Graphit/Ruß	Schwarz (vollständige Absorption)							

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

Welche Information liefert die Spektroskopie?

Elektronische Eigenschaften

Absorptionsspektroskopie

Elektronischer Grundzustand

ESR- oder EPR-Spektroskopie

Oxidationszustand

(Elektronen-Spin-Resonanz)

Elektronischer Grundzustand

Mößbauerspektroskopie

Oxidationszustand

Absorptionsspektroskopie

Koordinationsgeometrie

Absorptionskoeffizient

Reflexionsspektroskopie

Elektronischer Grundzustand

Elektronische Bandlücke

Lumineszenzspektroskopie

Farbkoordinaten

Anregungsspektrum

Emissionsspektrum

Farbpunkt

Quantenausbeute

Lumenäquivalent

Abklingkurven

Thermische Löschung

Sättigungsverhalten

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 physikal. Systems

Angeregte Zustände

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

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

\Rightarrow 1-Elektronenübergänge („Leuchtelektron“)

Anregung von Materie

Energieaufnahme

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 , α , ...)

durch exotherme chemische Reaktionen (chemisch)

durch elektrische Felder (elektronisch)

durch magnetische Felder (magnetonisch)

durch Gravitationsfelder (gravitonisch)

Relaxationsmechanismen

Energieabgabe

durch Emission von elektromagnetischer Strahlung (Licht) oder Teilchen

durch anschließende chemische Reaktionen → Photochemie

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

Auslöser

durch Stöße mit anderen Molekülen, Atomen, Ionen oder anderen Teilchen

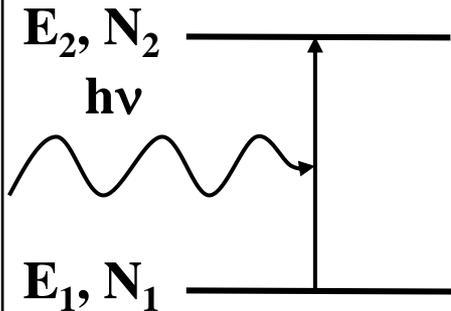
→ Induzierte Emission

durch Vakuumfluktuationen

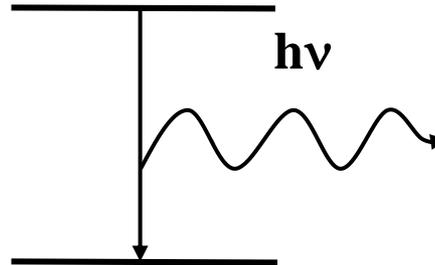
→ Spontane Emission

Wechselwirkung von Licht mit Materie

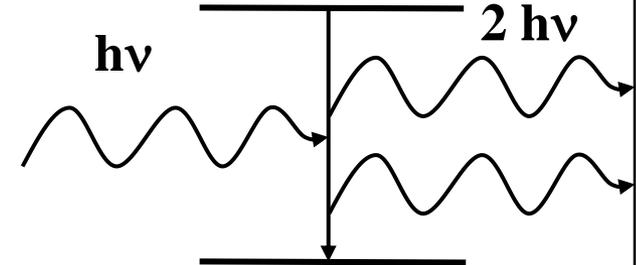
Absorption (induziert)



Spontane Emission



Induzierte Emission



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

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

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

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

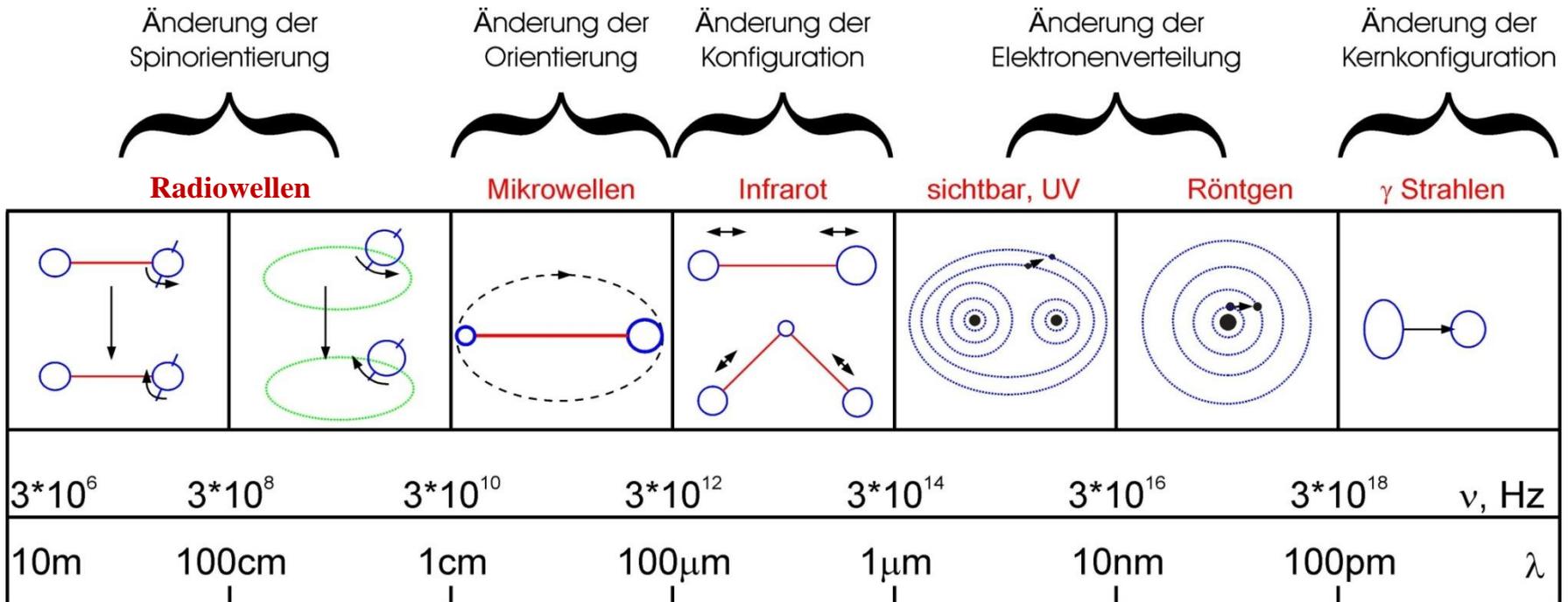
Erhaltungssätze

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

Die Energie bzw. Frequenz oder Wellenlänge der Strahlung bestimmt die Art der Wechselwirkung mit Materie



Einige Spektroskopiearten

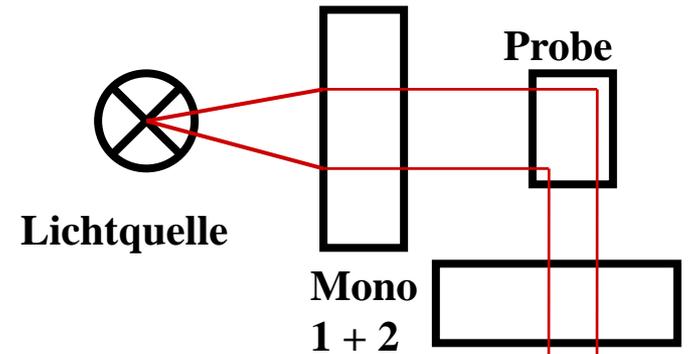
Auswahl bedeutender spektroskopischer Methoden

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

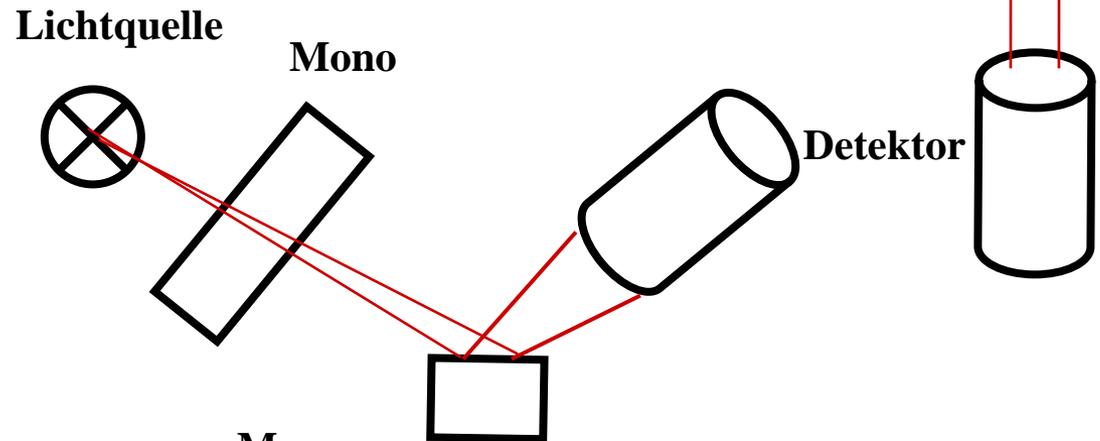
Allgemeiner Aufbau von Spektrometern

Prinzipieller geometrischer Aufbau

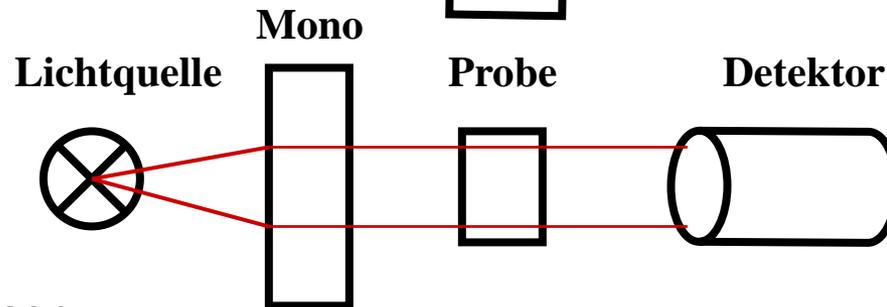
Fluoreszenz, Phosphoreszenz
von transparent Proben
(rechtwinklige Geometrie)



Reflexion, Streuung,
Fluoreszenz, Phosphoreszenz
streuender Festkörperproben
(rechtwinklige Geometrie)



Absorption, Transmission
Transparenter Proben
(lineare Geometrie)



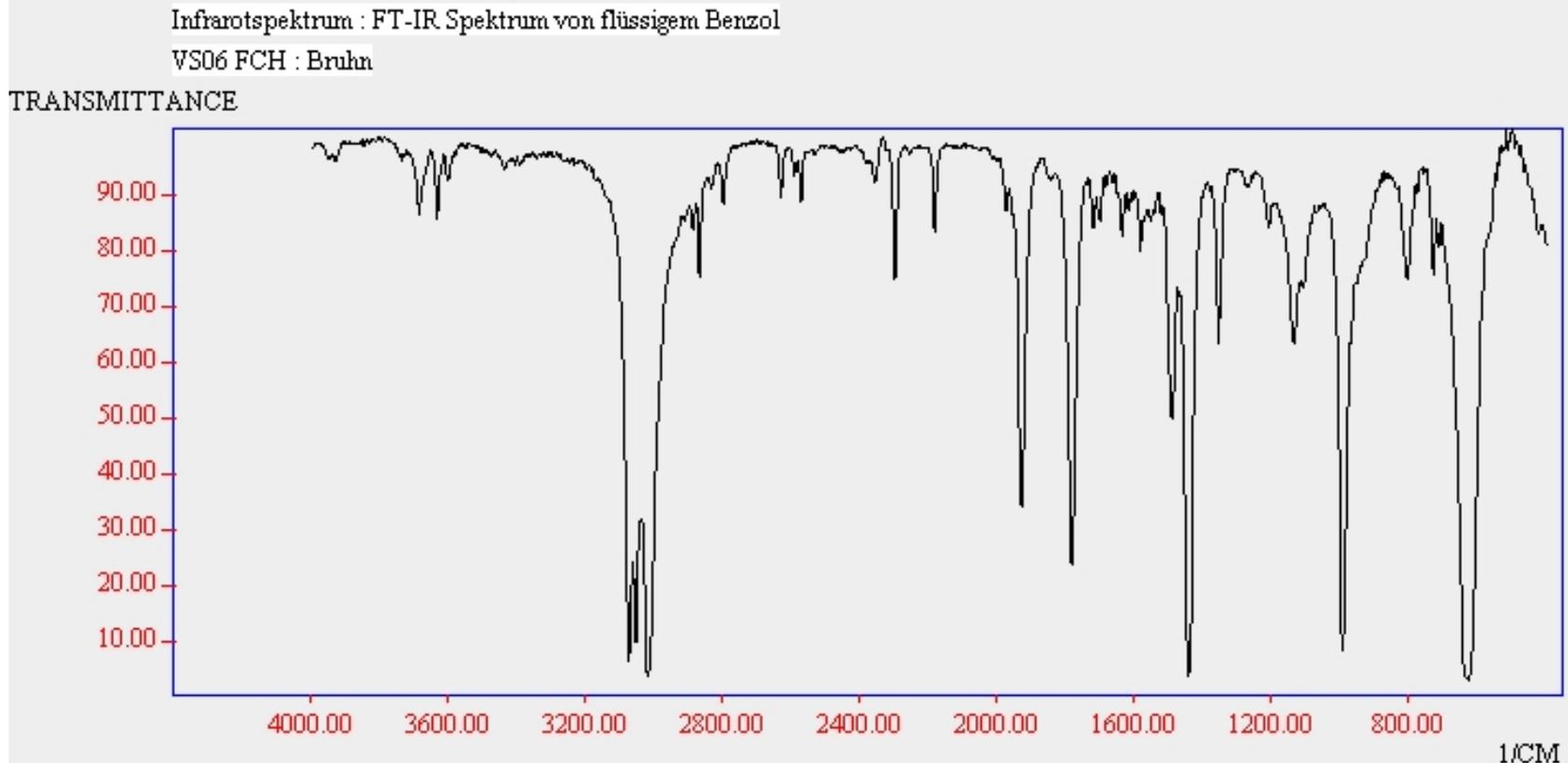
Transparente Proben:
Gase, Gläser, Kristalle, Lösungen

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

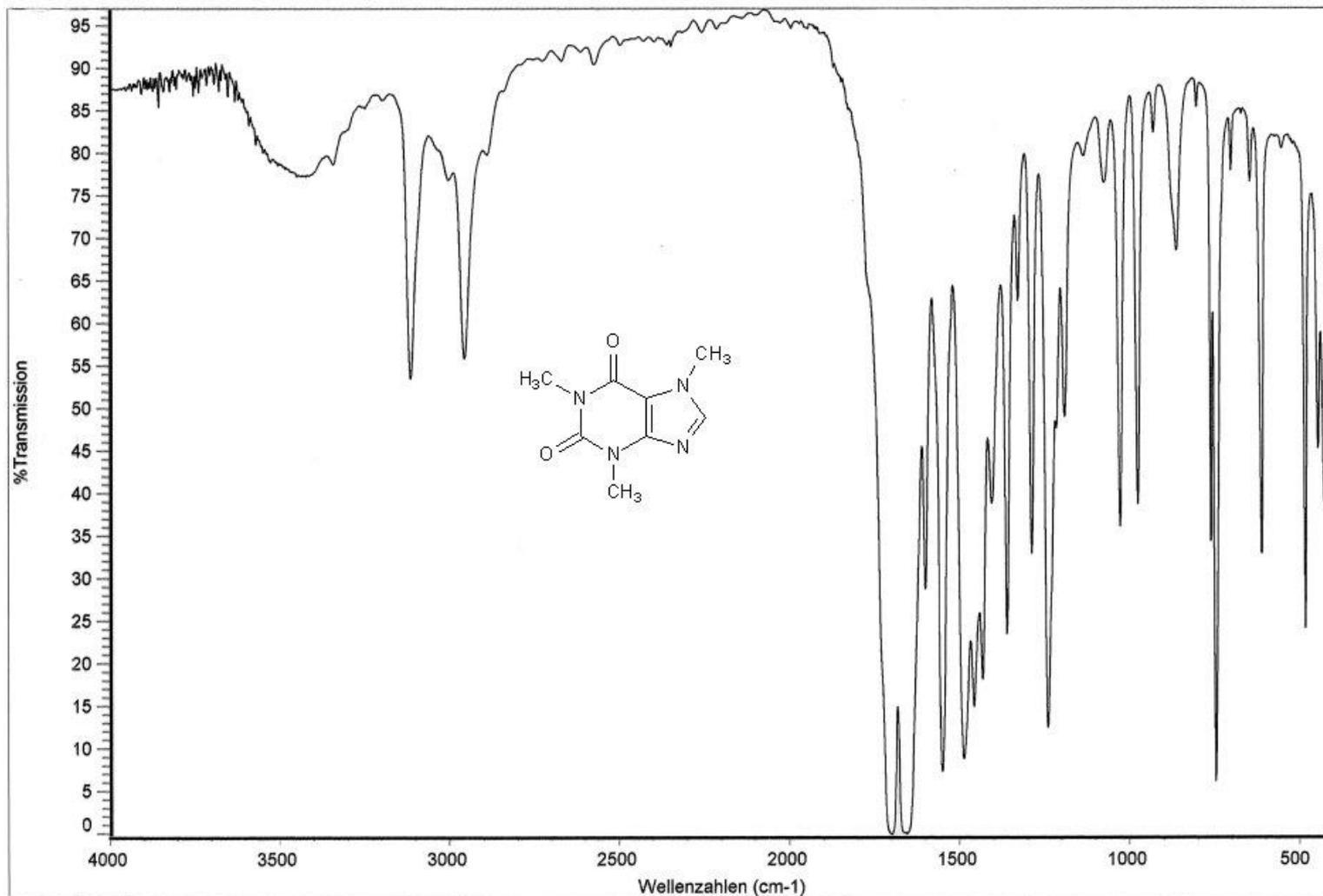
IR-Spektren werden meist in Transmission aufgenommen

**800 nm bis 1000 μm (1.000.000 nm)
12500 bis 10 cm^{-1}**

**Schwingungsspektroskopie
Wechselwirkung mit Dipoländerung**



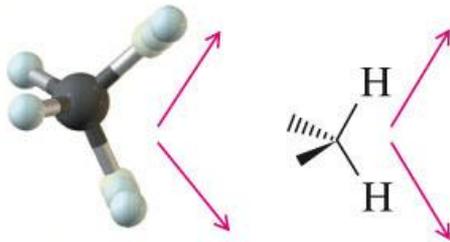
IR-Spektrum am Beispiel Koffein



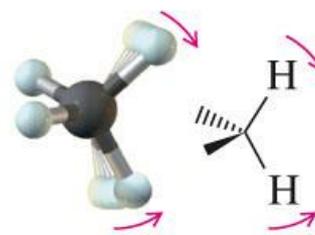
(Normal)Schwingungen

Strukturelemente organischer Verbindungen zeigen einige charakteristische Absorptionsmuster im Infrarotspektrum, wie z.B.

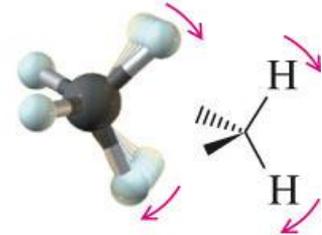
- Valenzschwingungen (stretching vibrations)
 - asymmetrisch ν_{as}
 - symmetrisch ν_s
- Deformationsschwingungen δ (bending vibr.: scissoring, rocking, wagging, twisting)



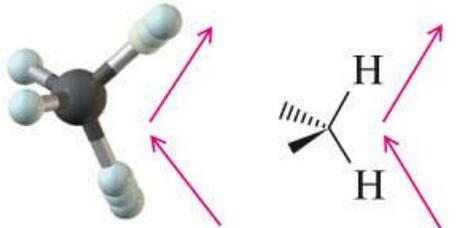
Symmetric stretching



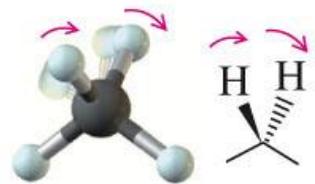
Scissoring



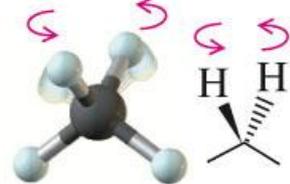
Rocking



Asymmetric stretching



Wagging



Twisting

Stretching vibrations

Bending vibrations

© Brooks/Cole, Cengage Learning

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 (μ):

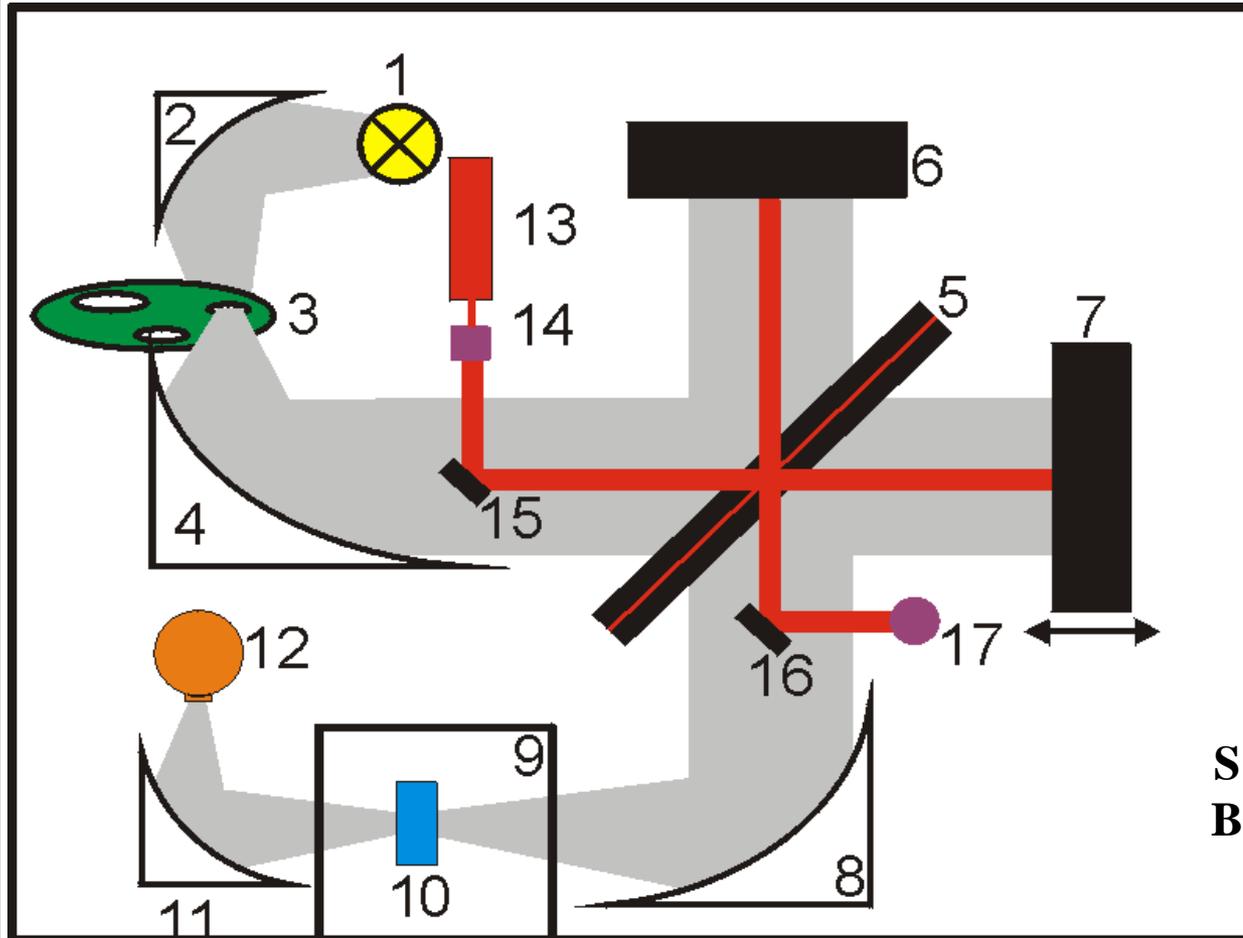
$$\mu = (m(1)*m(2))/(m(1)+m(2))$$

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

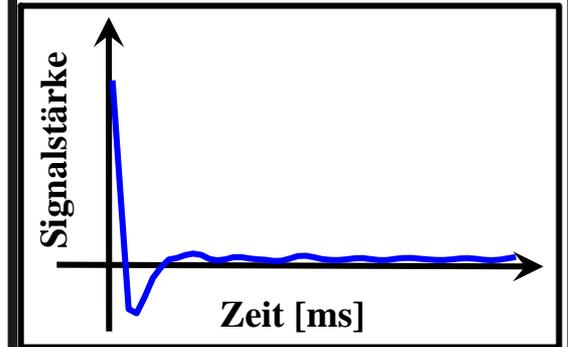
$\nu = (1/2\pi)(K/\mu)^{1/2}$ d.h. die Frequenz einer Normalschwingung ist proportional zu \sqrt{K} und $\sqrt{(1/\mu)}$

Fourier-Transform-IR-Spektrometer

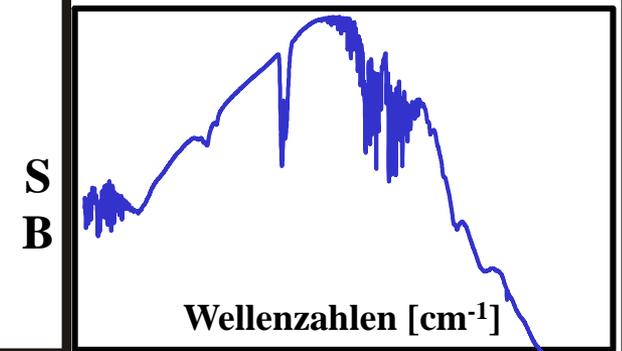
Aufbau und Auswertung: Fourier-Transformation: Zeit- → Frequenzdomäne



1. Aufnahme eines Interferogramms unter IR-Anregung



2. Fourier-Transformation



Charakteristische Schwingungen im IR-Bereich

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

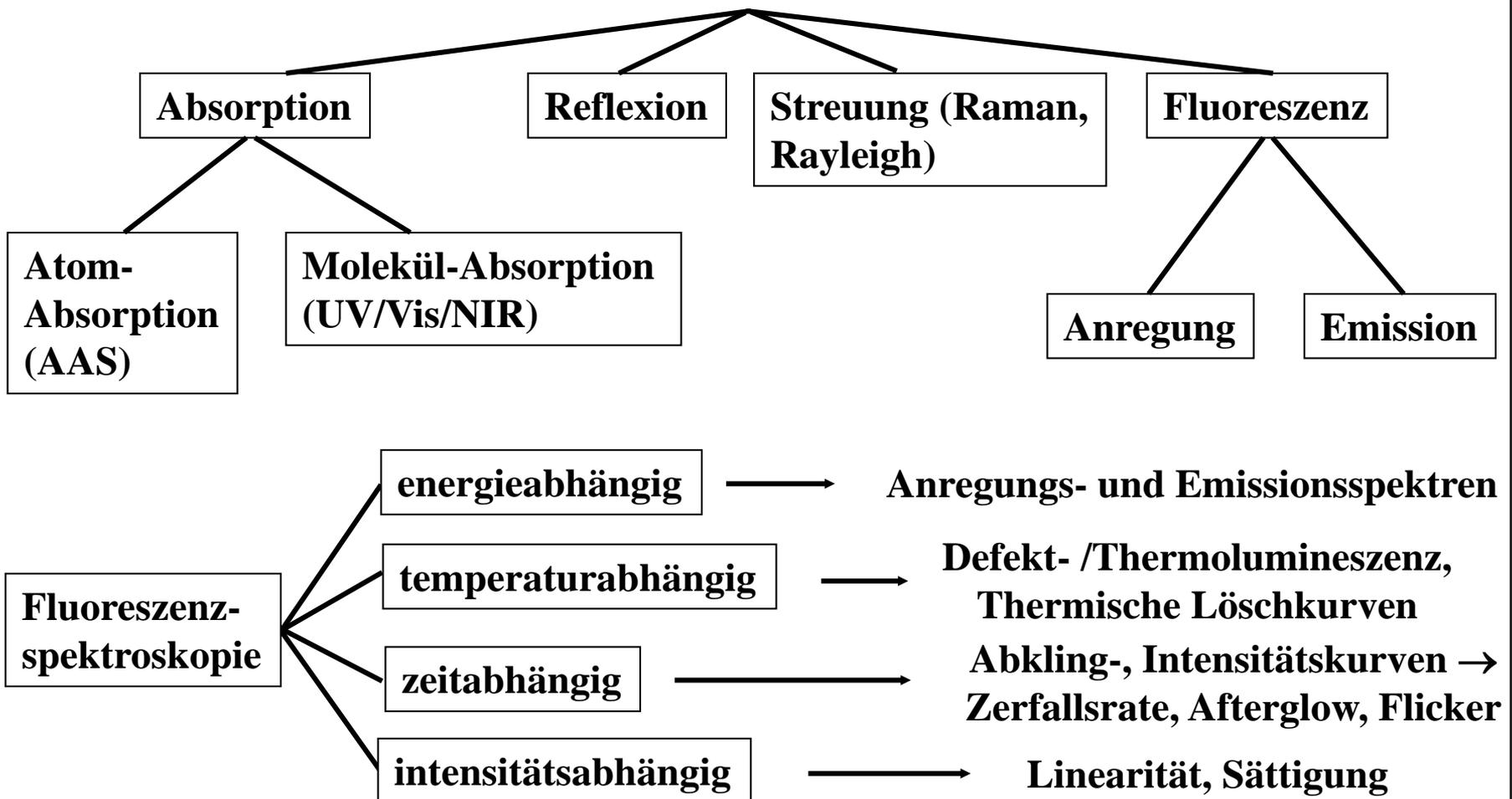
Charakteristische Schwingungen im IR-Bereich

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	

Optische Spektroskopie

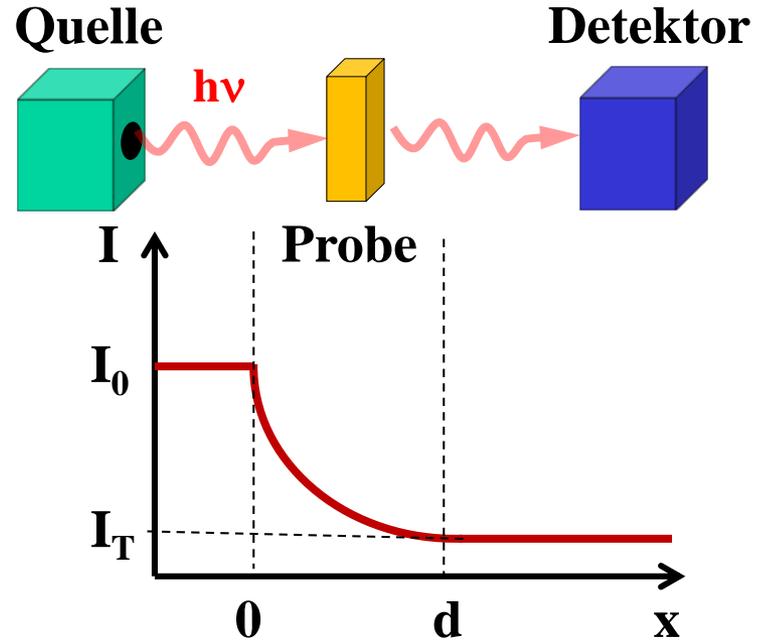
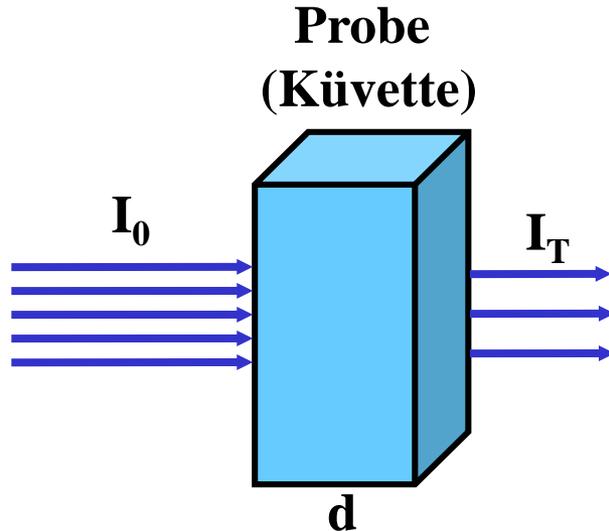
Überblick der Methoden

Optische Spektroskopie



UV/VIS-Absorptionsspektroskopie

Physikalische Grundlagen

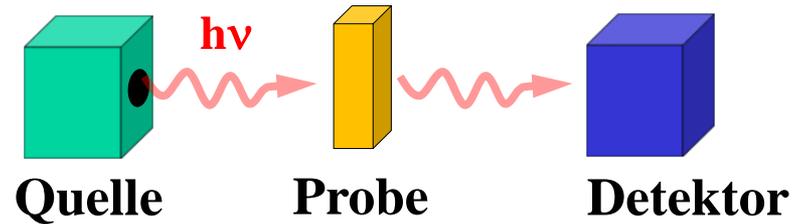


Beim Durchtritt durch eine absorbierende Probenlösung wird die Strahlung der ursprünglichen Intensität I_0 durch Absorption geschwächt, d.h. auf die Intensität I_T gemindert:

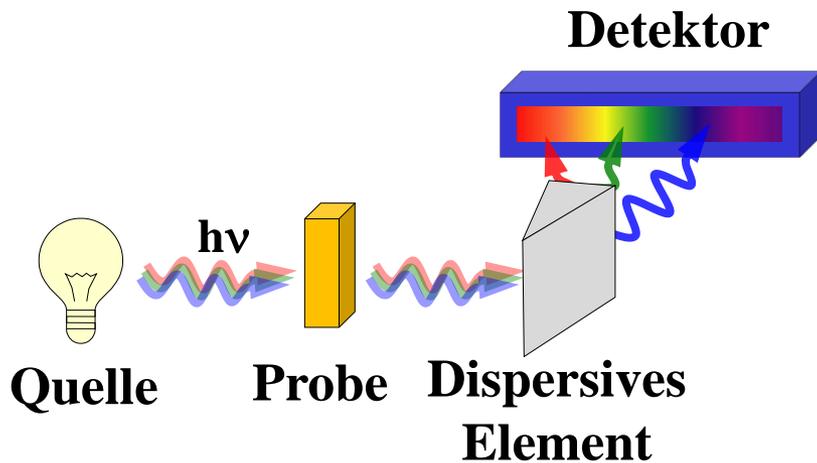
$$I_T = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot c \cdot d} \quad \text{Lambert-Beer-Gesetz}$$

α = molarer Absorptionskoeffizient
 c = Konzentration [mol/l]
 d = Schichtdicke [cm]

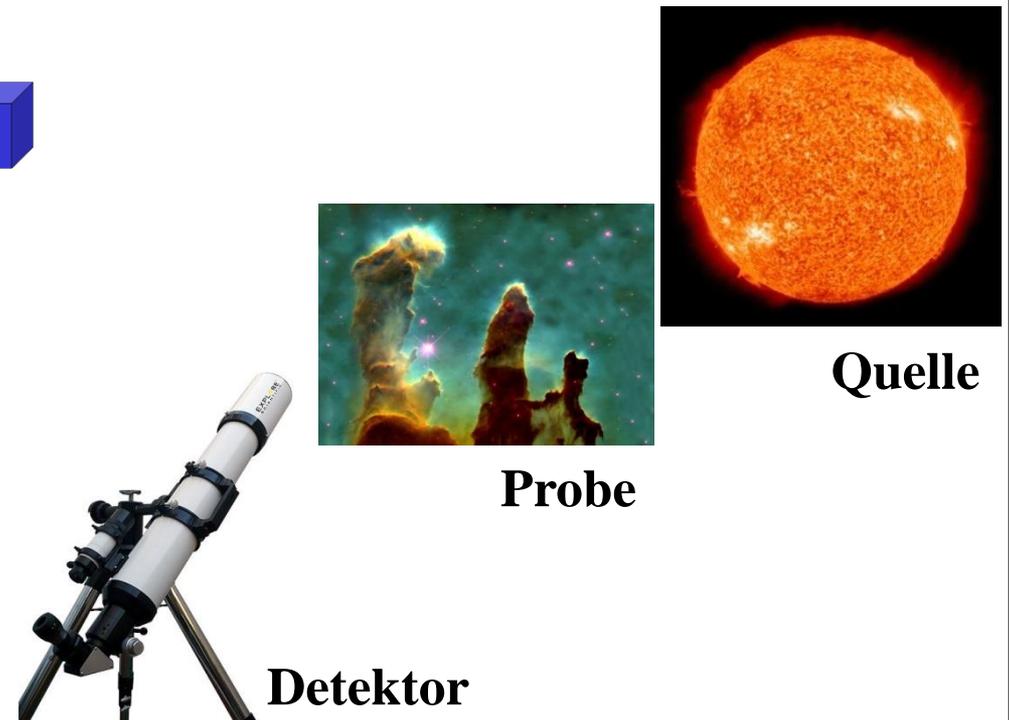
UV/VIS-Absorptionsspektroskopie



Analytische Chemie



Astrophysik/-chemie



UV/VIS-Absorptionsspektroskopie

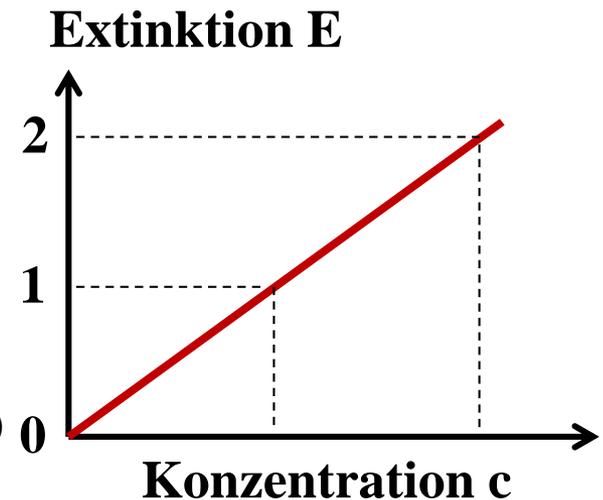
Quantitative Beschreibung der Absorption

Energieerhaltung: $A + R + T = 1$ (100%) bzw. $E + R + T = 1$ (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 $E = -\lg(I_T/I_0) = \lg(I_0/I_T)$
 $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$
 ε = molarer Extinktions-
koeffizient (Stoffkonstante,
abhängig von Wellenlänge λ)



Fluoreszenz- und Reflexionsspektroskopie

Relevante Komponenten

Anregungsquelle

Xenonhochdruckentladungslampe

Probenkammer

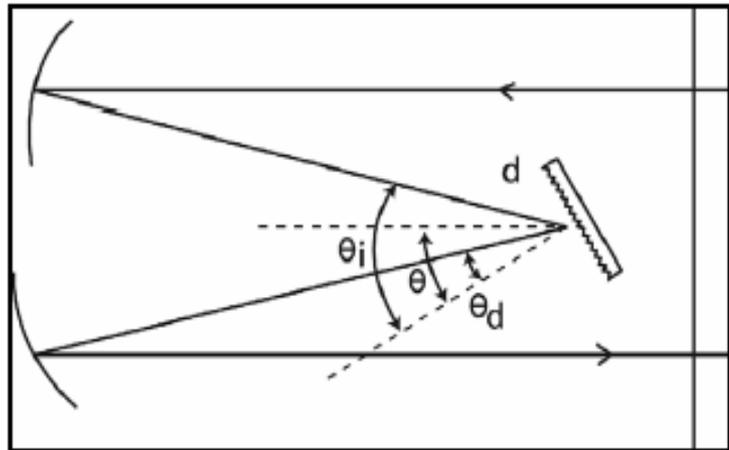
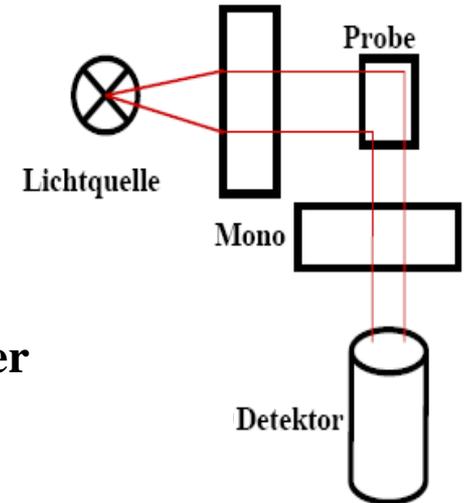
Pulverprobenhalter (Fluoreszenz)
Ulbrichtkugel (Reflexion)

Dispersionselement

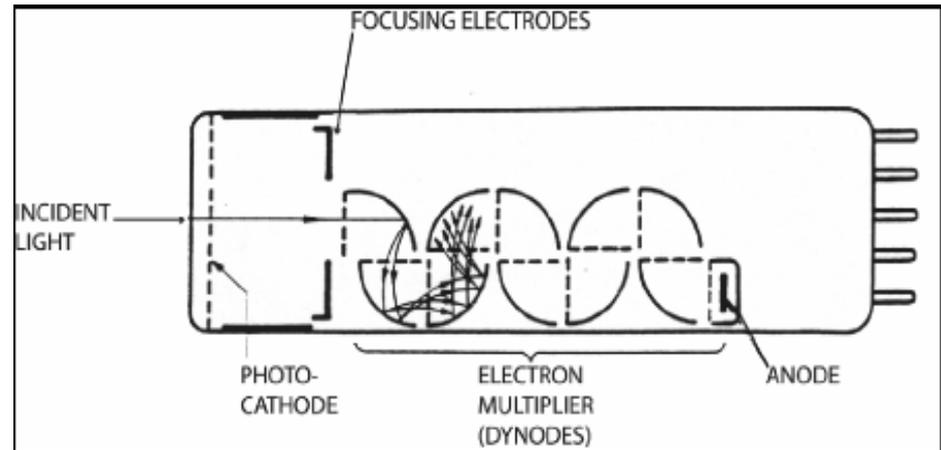
Monochromator mit Beugungsgitter

Detektor

Photomultiplier (220 bis 900 nm)

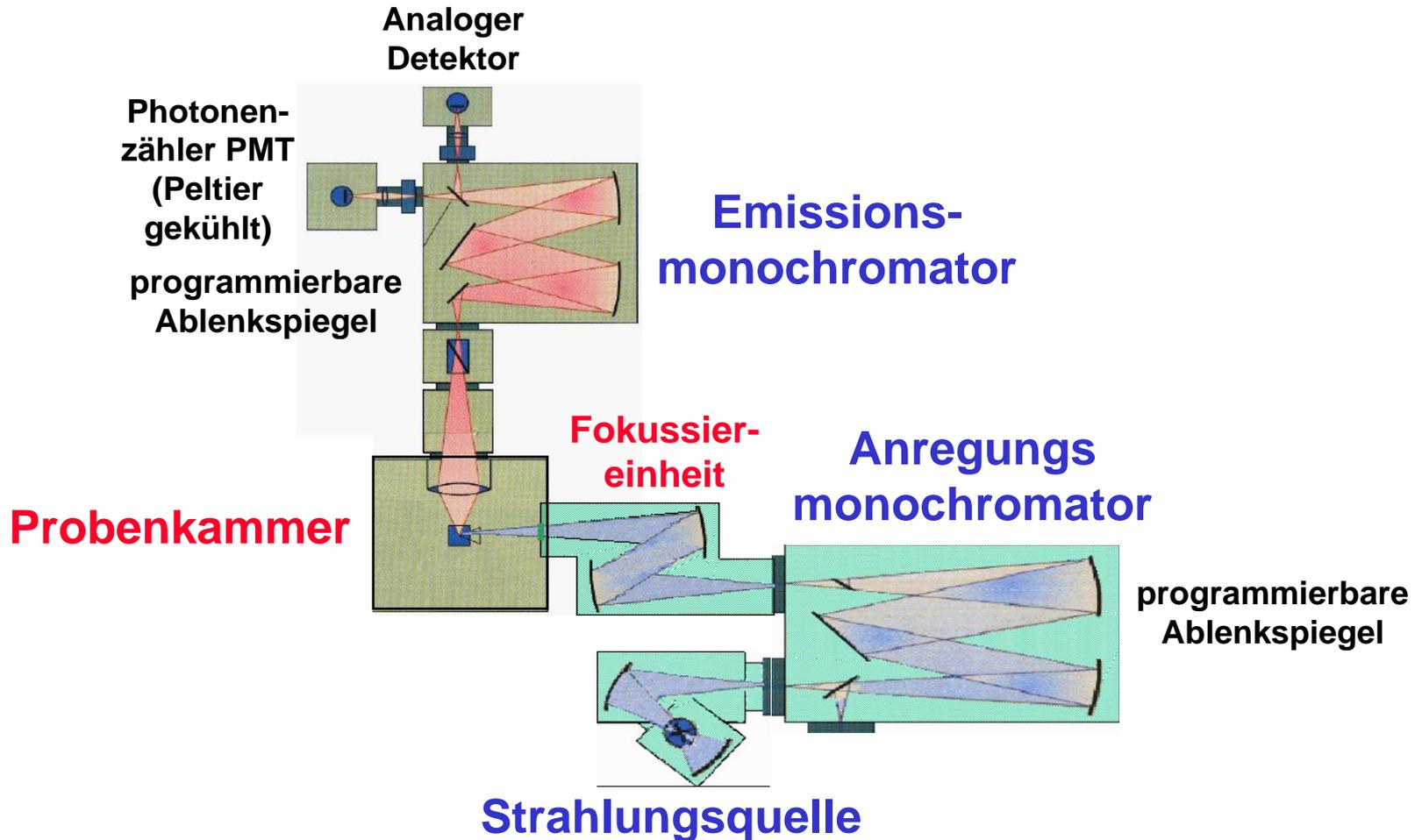


Monochromator



Photomultiplier Tube (PMT)

Fluoreszenzspektrometer



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 - μ s-Bereich „Fluoreszenz“

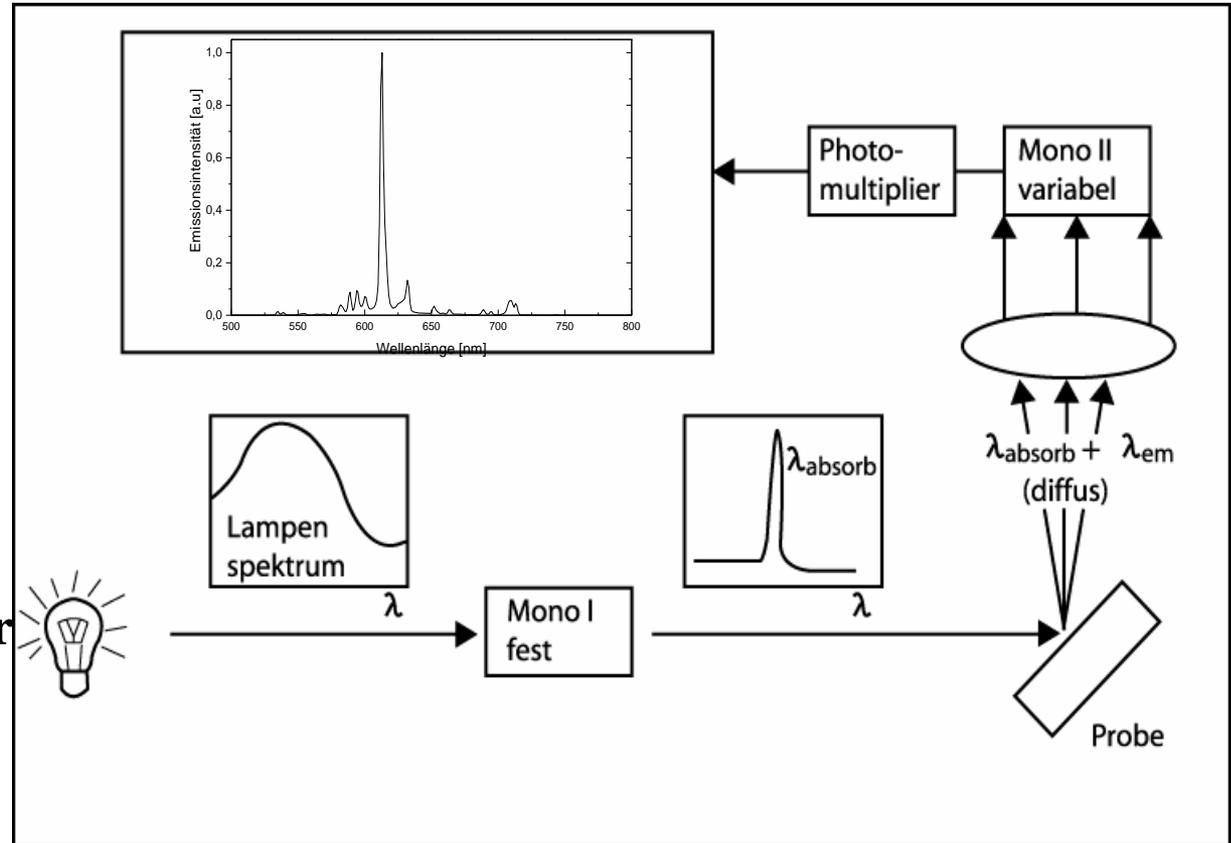
Emissionsspektroskopie

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**



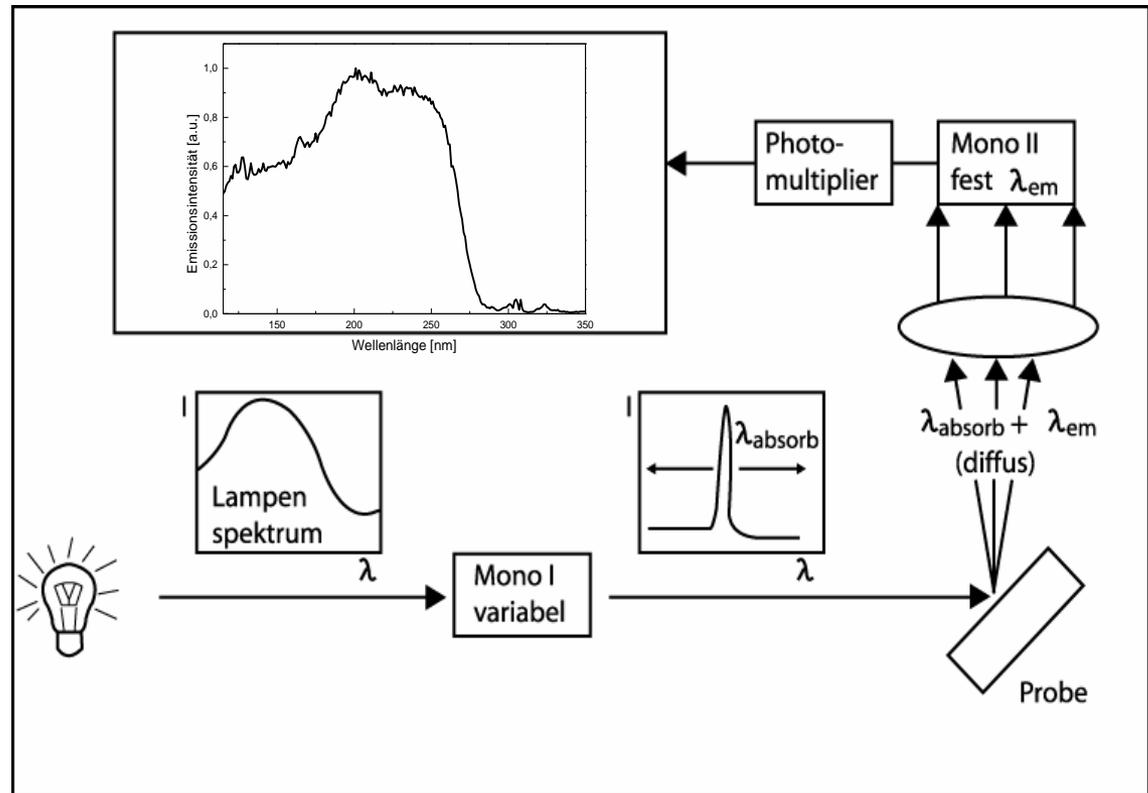
$I(\lambda)$ muss für die Schwankungen der Lichtquelle kompensiert werden, z.B. durch einen Quantenzähler

Anregungsspektroskopie

Messung der Intensität als Funktion der Anregungswellenlänge

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

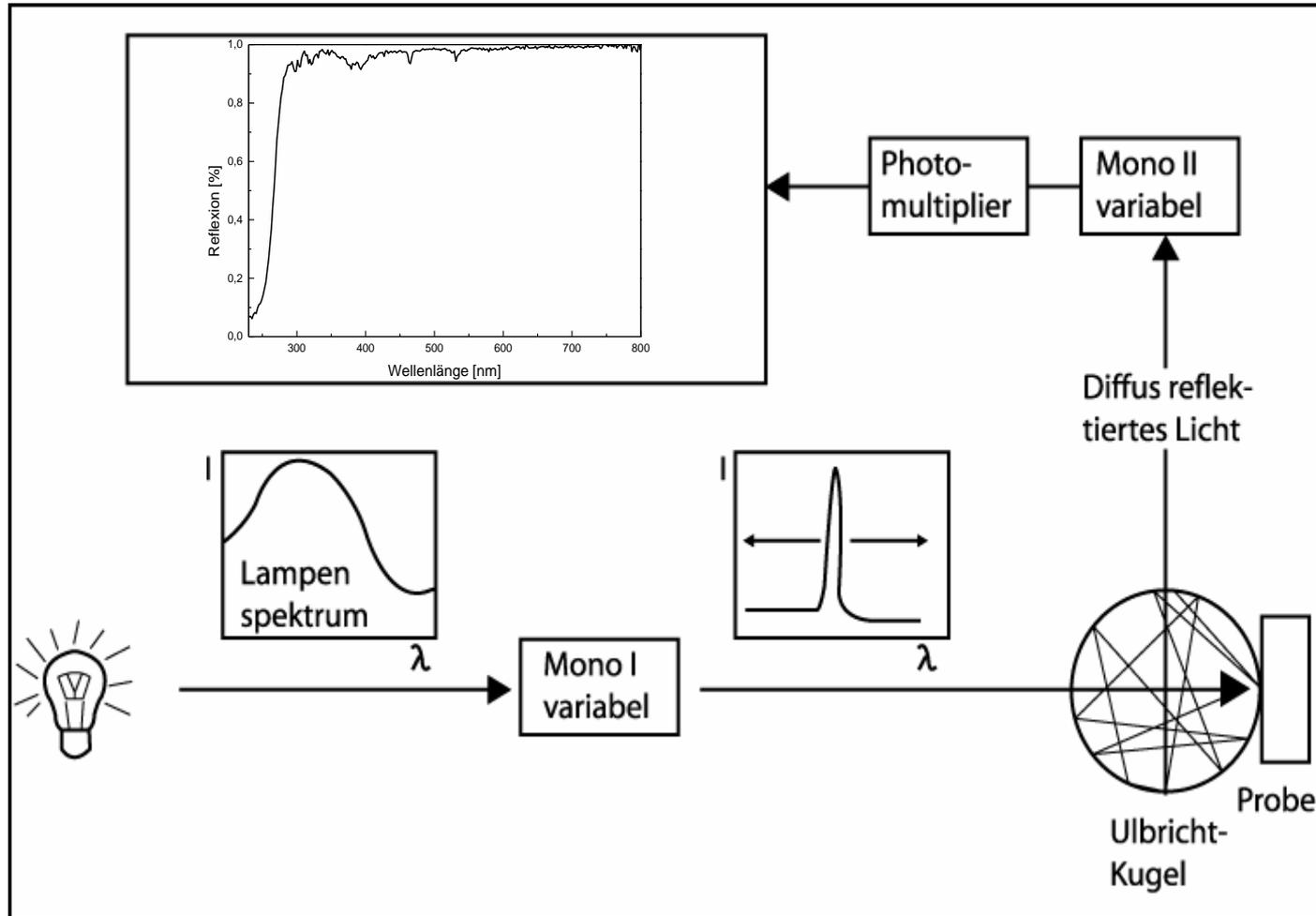
Mono 2:
konstant, z. B. 560 nm



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

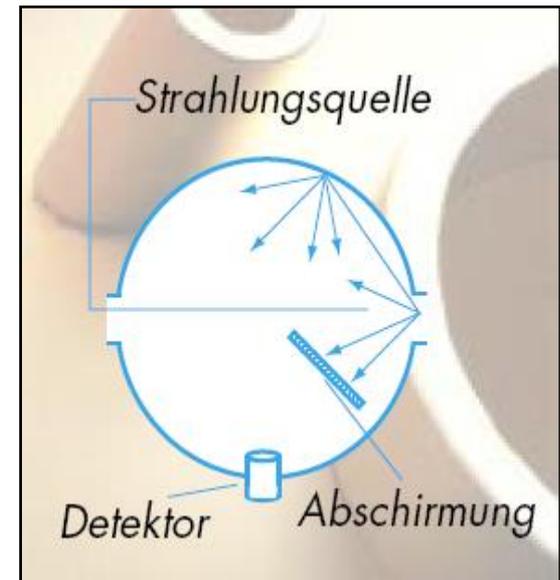
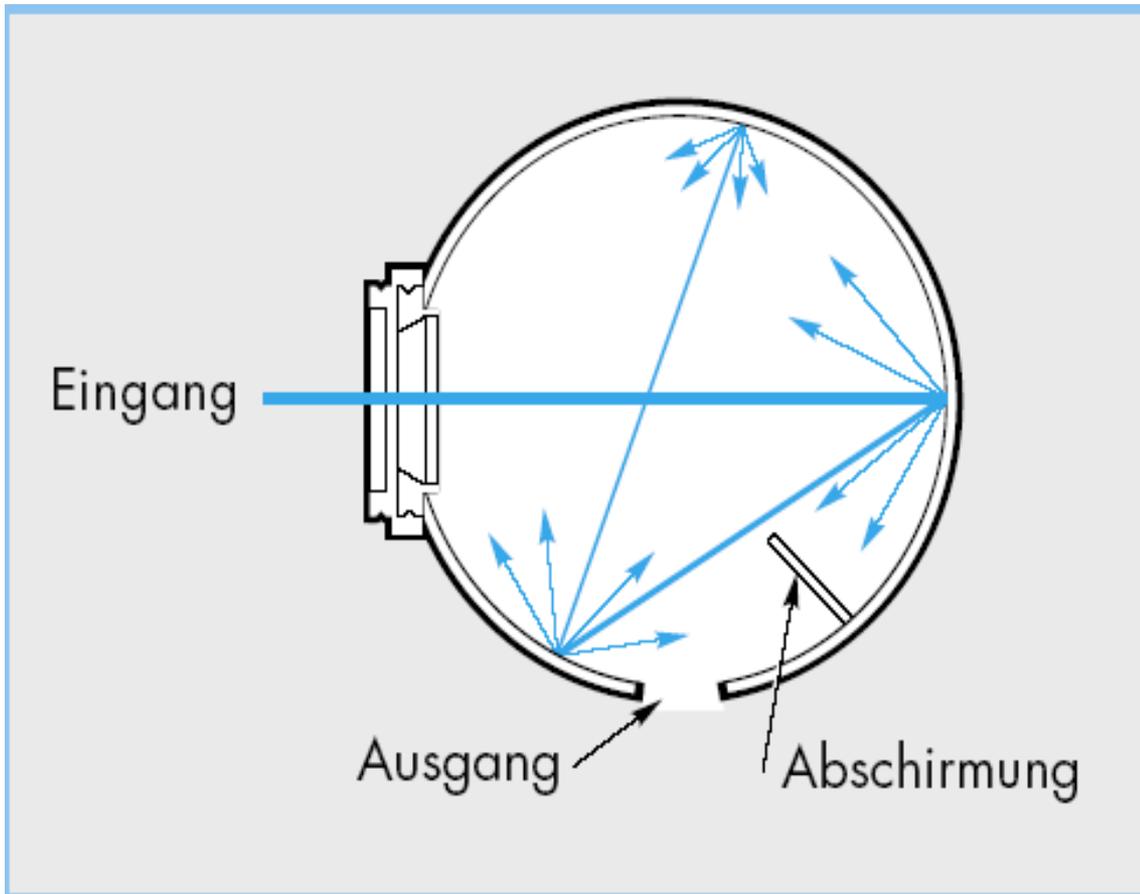
$$I(\lambda_{\text{exc}}) = I^{\text{sample}}(\lambda_{\text{exc}}) / I^{\text{set}}(\lambda_{\text{exc}})$$

Reflexionsspektroskopie



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

Die Ulbricht-Kugel (Integrationskugel)



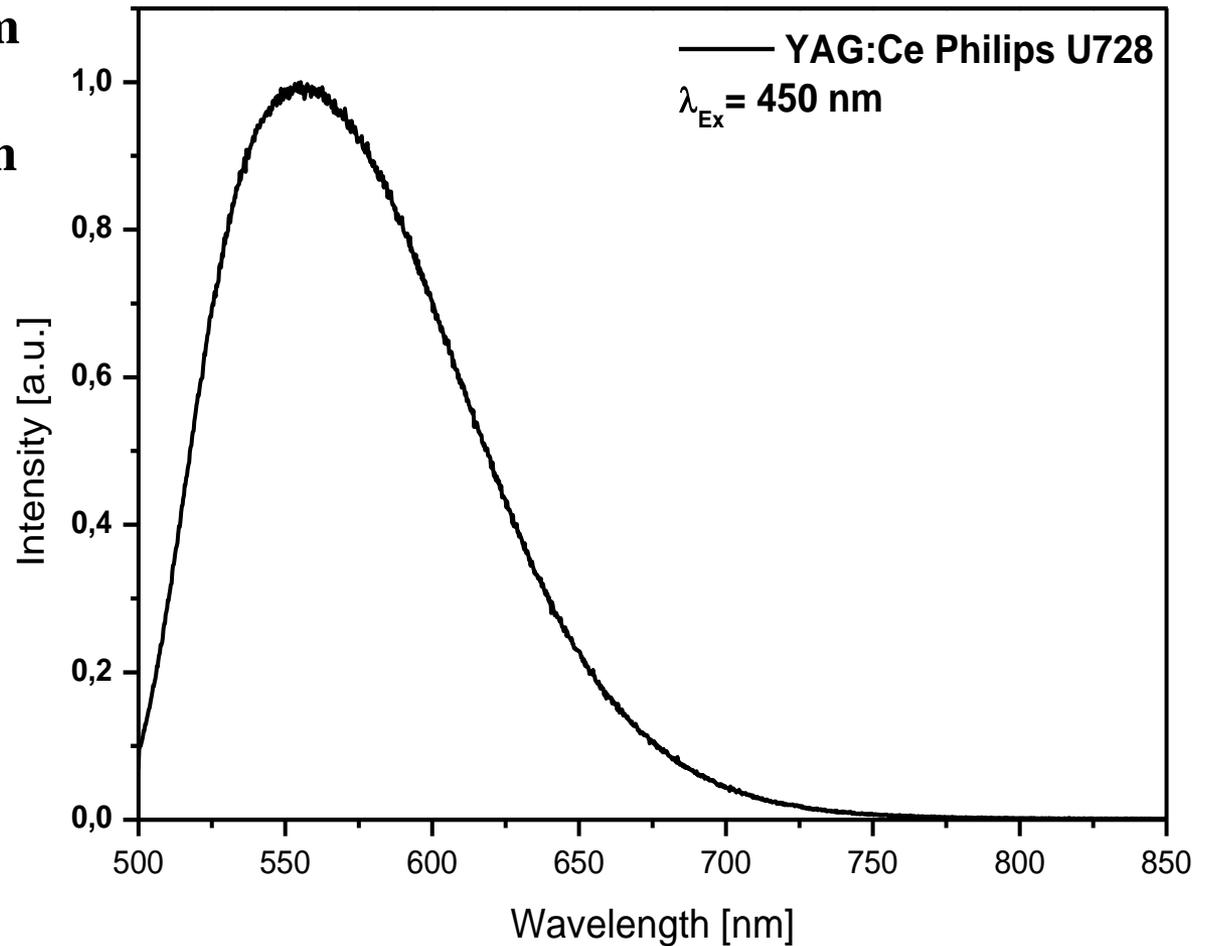
Quelle: <http://www.lot-oriel.com> (08.01.2007)

Emissionsspektrum von YAG:Ce (Philips U728)

Emissionsspektrum

Mono 1: fest bei 450 nm

Mono 2: 500 bis 850 nm

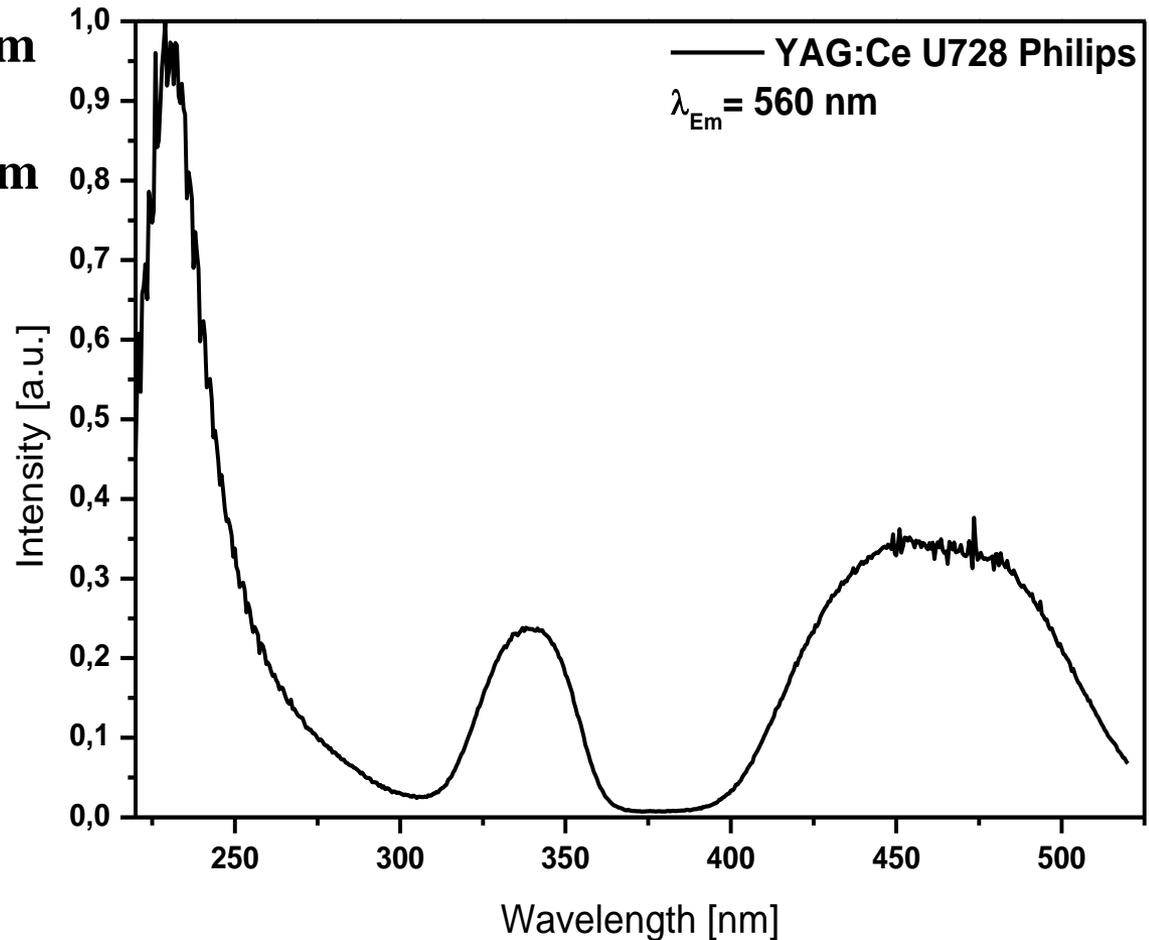


Anregungsspektrum von YAG:Ce(Philips U728)

Anregungsspektrum

Mono 1: 220 bis 520 nm

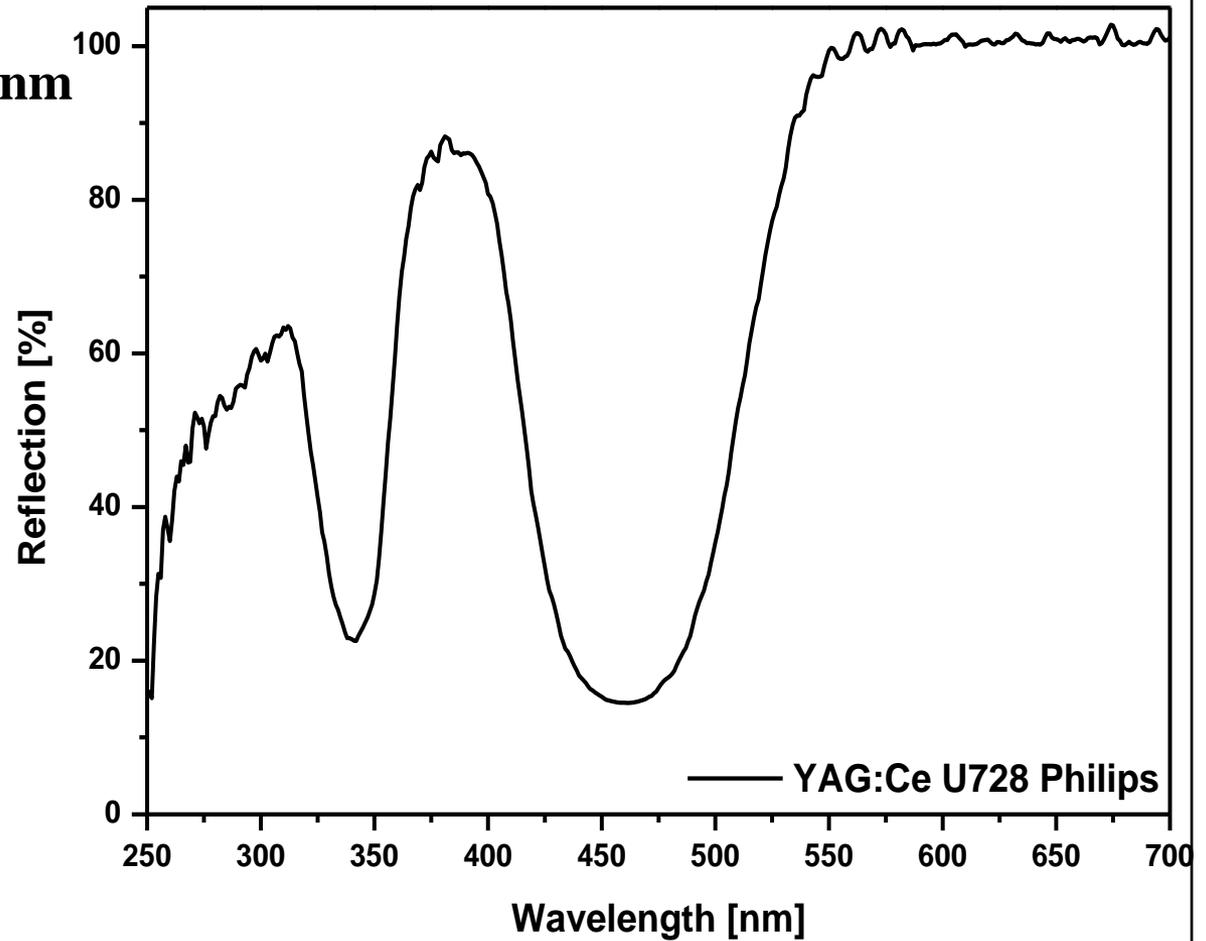
Mono 2: fest bei 560 nm



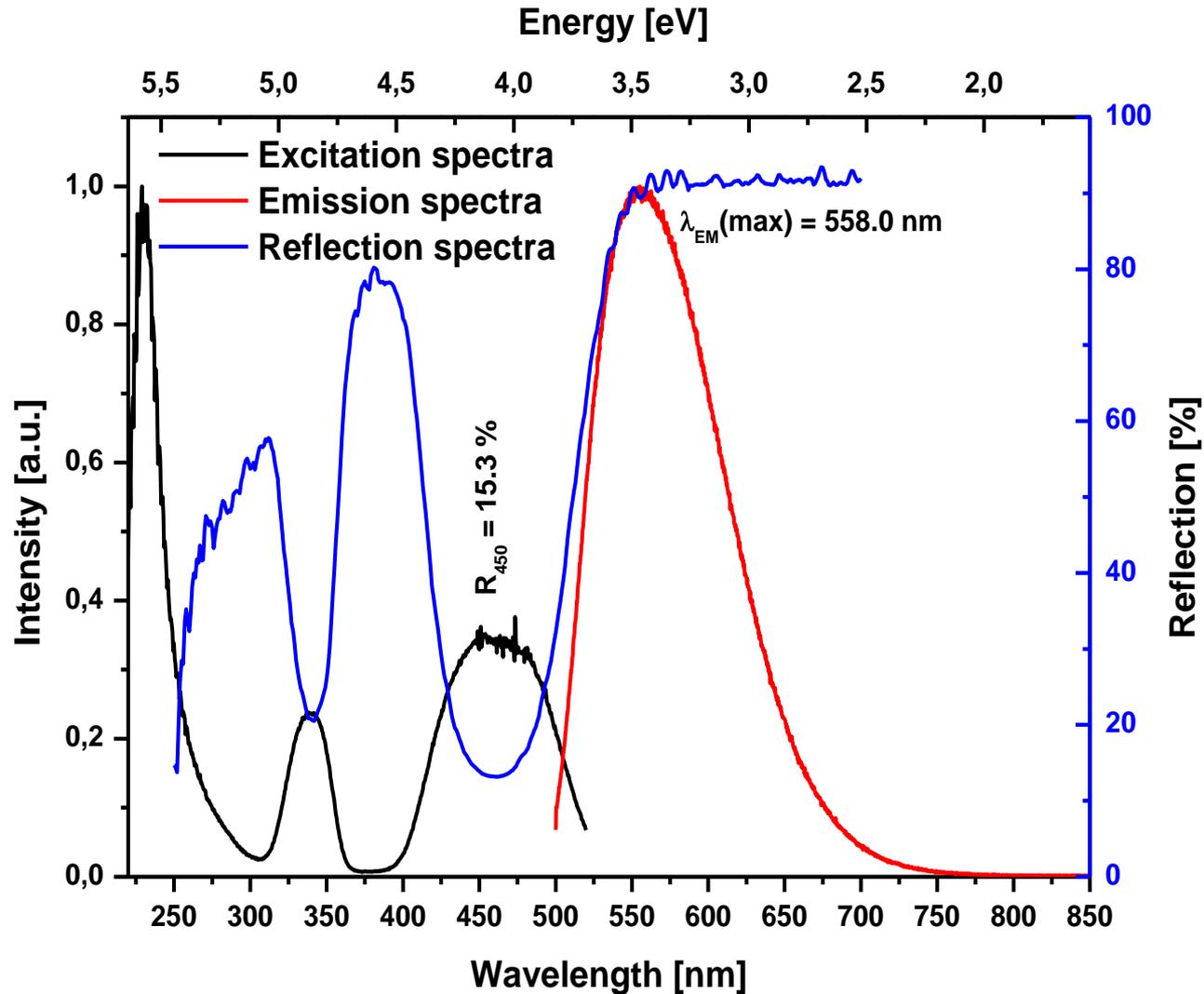
Reflexionsspektrum von YAG:Ce (Philips U728)

Reflexionsspektrum

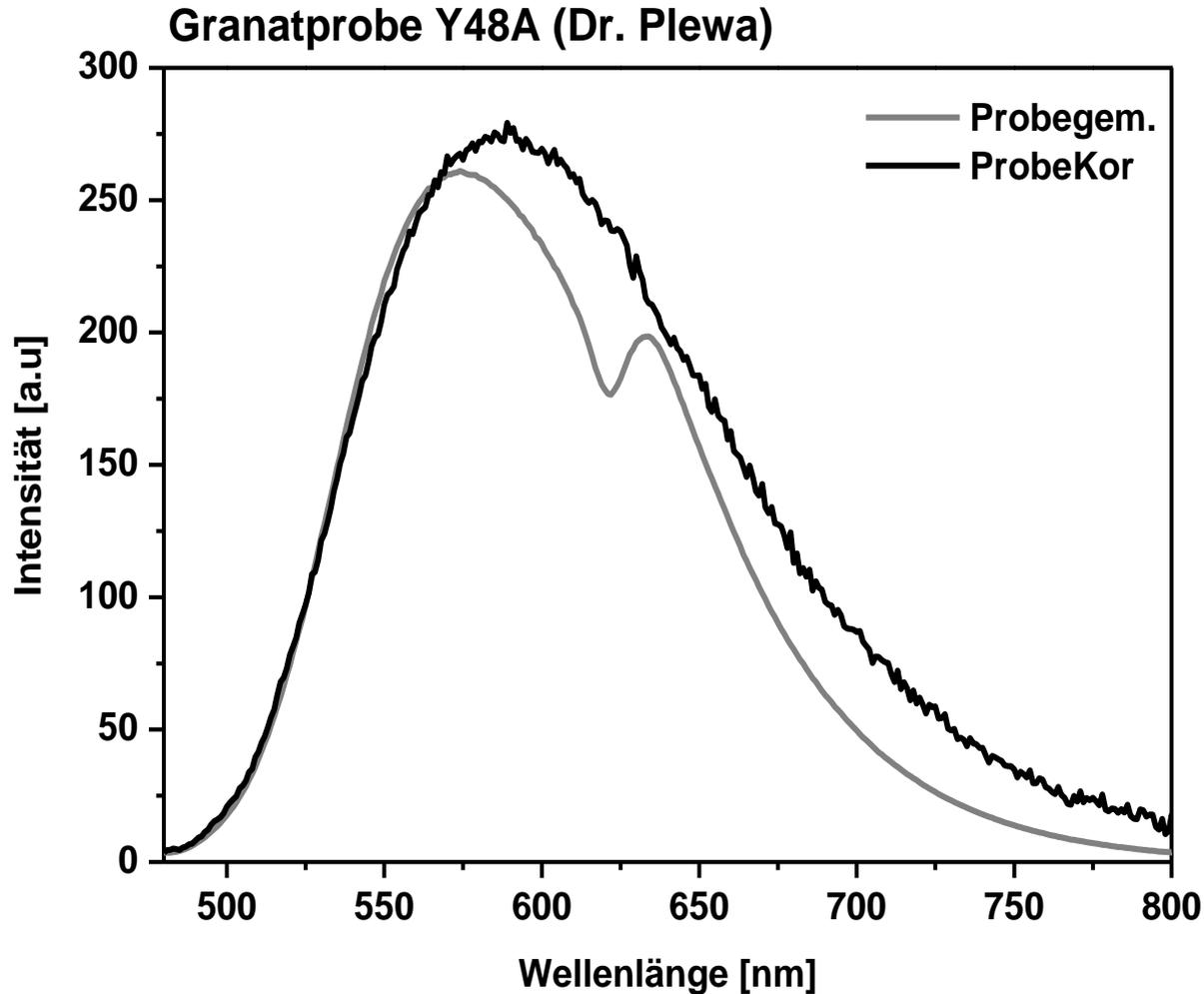
Mono 1 und Mono 2
Synchron von 250 bis 700 nm



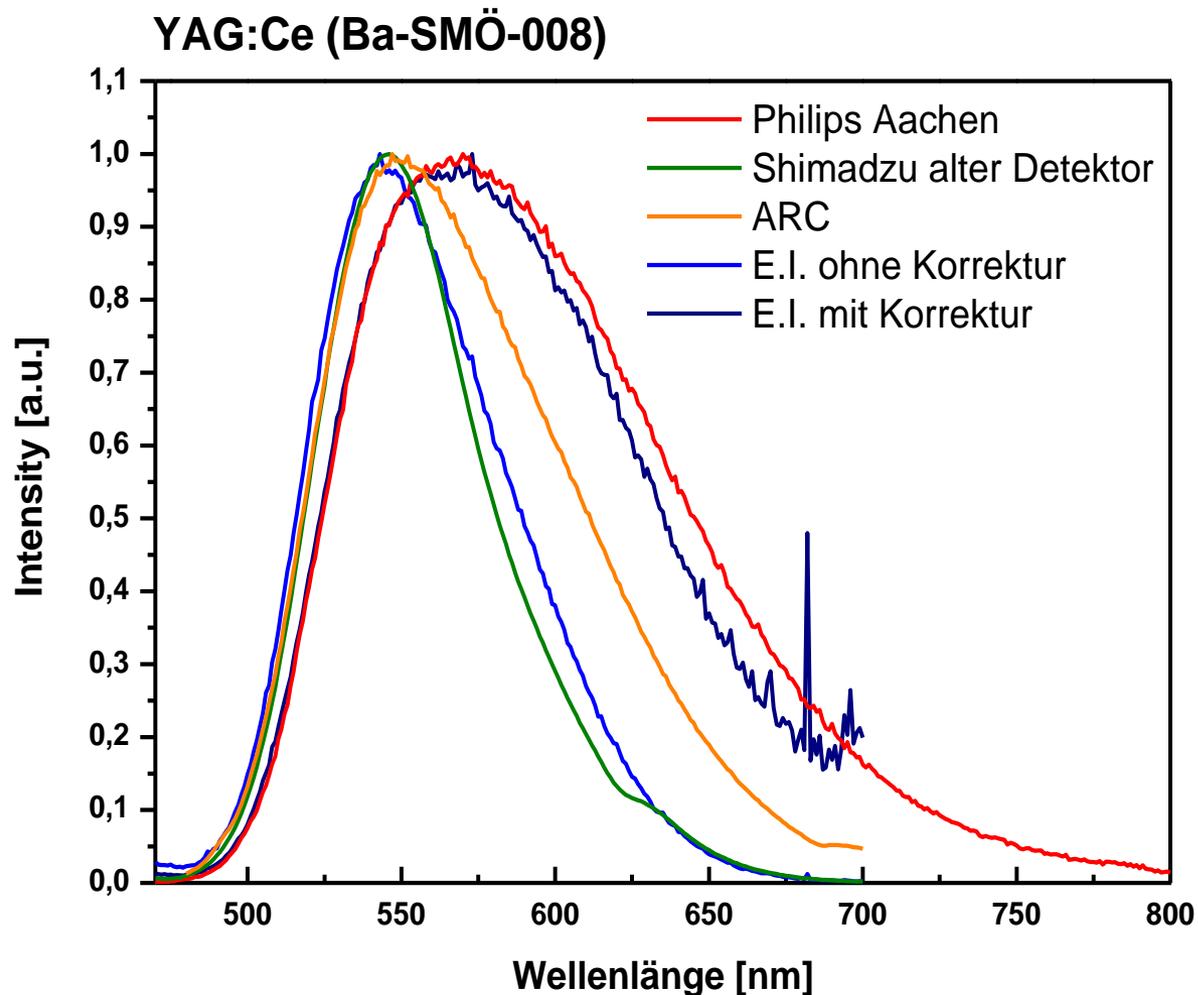
Plot der Lumineszenz- und Reflexionsspektren



Gemessene und korrigierte Emissionsspektren



Unterschiede zwischen diversen Spektrometern



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