

1

Experimentelle Daten

UV/VIS-Spektroskopie oder Elektronenspektroskopie nennt man die Messung, Auswertung und Deutung der Phänomene der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereichs mit Materie. Diese Vorlesungen beschränken sich auf die Elektronenspektroskopie an Molekülen bei zeitlich kontinuierlicher Anregung.

1.1

Was beobachtet man bei Versuchen zur UV/VIS-Spektroskopie?

Bei der *Absorption* von Licht beobachtet man die Abschwächung der Intensität eines Lichtstrahls beim Durchgang durch eine Probe, deren Ausmaß, Frequenzabhängigkeit und Polarisation für das Probenmaterial charakteristisch ist. Die Absorption ist normalerweise wellenlängenabhängig, sie wird durch einen Graphen, das Absorptionsspektrum, dargestellt, in dem die Extinktion E (engl. absorbance A)

$$E_\lambda = \log \frac{I_{0,\lambda}}{I_\lambda} \quad (1.1)$$

(dimensionslos) als Funktion der Wellenlänge λ aufgetragen ist. I_0 ist die auf die Probe auffallende Strahlungsintensität¹⁾, I die Intensität der Strahlung nach Durchgang durch die Probe. Besonders bei verdünnten Lösungen, wo das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda cd \quad (1.2)$$

gilt, ist die Verwendung des Extinktionskoeffizienten ε_λ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), also der auf die Einheitskonzentration (in mol l^{-1}) und Einheitsschichtdicke (in cm) be-

1) Intensität ist allgemein eine Leistung, die durch eine Fläche tritt (Einheit: $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Die Lichtintensität ist mit der elektrischen Feldstärke der Lichtwelle durch $I(\nu) = c\epsilon_0 E_0^2(\nu)/2$ verbunden, wobei c die Lichtgeschwindigkeit und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Die Intensität ist frequenzabhängig. E_λ bzw. ε_λ in (1.2) sind also Verteilungsfunktionen.

zogenen Extinktion, die bessere Darstellung.²⁾ Manchmal wird auch der Absorptionsquerschnitt eines Moleküls als $\sigma = (\ln 10 / N_A) \epsilon$ (cm^2) als Absorptionsmaß herangezogen.

Der Graph $E = f(\lambda)$ bzw. $E = f(\tilde{\nu})$ ist das Absorptionsspektrum, das für jeden Stoff eine charakteristische Eigenschaft ist. Die Darstellung in Wellenlängen λ ist nicht energielinear, deshalb werden die Spektren oft in Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ (in cm^{-1}) dargestellt, denn dann entspricht einem bestimmten Abschnitt auf der Wellenzahlenskala der gleiche Energiebetrag unabhängig davon, ob das UV- oder IR-Spektralgebiet betrachtet wird. In der Wellenlängendarstellung sind die Absorptionsbereiche im UV im Vergleich zur Wellenzahlendarstellung visuell schmäler, im roten Spektralgebiet ist es umgekehrt. Trotzdem ist die Wellenlängenskala weit verbreitet, wahrscheinlich, weil die Spektren bei Gitterspektrometern in Wellenlängen direkt anfallen.

Im Spektrum von Molekülen lassen sich bestimmte mehr oder weniger gut gegeneinander abgegrenzte Wellenlängengebiete feststellen. Ein solches Absorptionsgebiet wird Bande genannt, es entspricht einem bestimmten Elektronenübergang, wie wir später besprechen werden. Dieser Elektronenübergang bestimmt auch die Größe E bzw. ϵ , oft auch selbst Intensität genannt. Die Intensität kann für dieselbe Probe über Zehnerpotenzen variieren, weshalb sie oft logarithmisch aufgetragen wird (Abb. 1.1). Man spricht von „verbotenen“ und „erlaubten“ Übergängen. Die Absorptionsintensität einer Bande kann auch in der Größe Oszillatortröße

$$f = 4,3 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1.3)$$

gefasst werden. f ist dimensionslos, und in der Zahl vor dem Integral sind nur Naturkonstanten zusammengefasst.

Wird nicht natürliches, sondern linear polarisiertes Licht, d.h. Licht, dessen elektrischer Feldvektor nur in einer, der Polarisationsebene, schwingt, für die Absorptions- oder Emissionsspektroskopie eingesetzt, so kann man unter Ausrichtung der Moleküle der Probe relativ zur Polarisationsrichtung des Lichts (Fixierung des molekularen und äußeren Koordinatensystems gegeneinander) verschiedene Absorptionsintensitäten für verschiedene Polarisationsrichtungen beobachten (Abb. 1.2). Die dimensionslose *Polarisation*

$$p = \frac{E_{||} - E_{\perp}}{E_{||} + E_{\perp}} \quad (1.4)$$

wird dann durch die unterschiedliche Absorption eines linear polarisierten Lichtstrahls und des um 90° gedrehten Pendants gemessen. Bei linear polarisiertem Licht erhält man eine Information über die Richtung der Ladungsverschiebung im Molekül beim Elektronenübergang, die Polarisationsrichtung des Übergangs.

2) Die Einheit $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ stammt aus dem cgs-Maßsystem. Die Umrechnung ins SI-System ist $1 \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1} = 10^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$. Die SI-Einheit wird praktisch nie verwendet. Auch die Einheit des Absorptionsquerschnitts σ (cm^2) ist keine SI-Einheit.

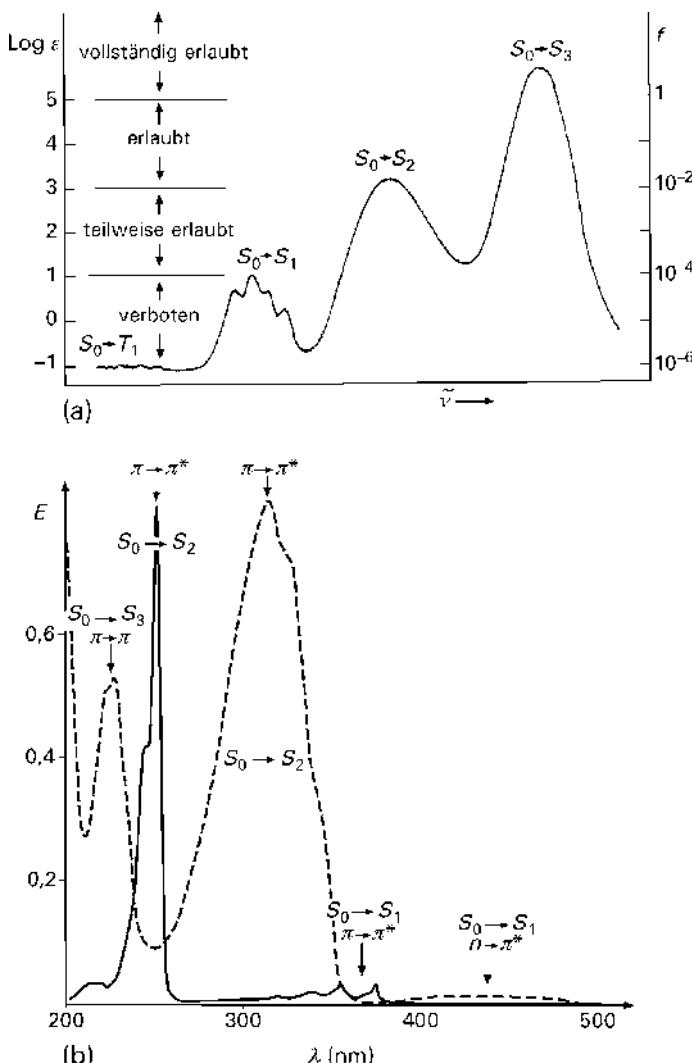


Abb. 1.1 Absorptionsspektren (a) schematisch $\log \epsilon$ vs. $\tilde{\nu}$ (b) Anthracen (—), trans-Azobenzol (---), linear E vs. λ .

Bei Verwendung von zirkular polarisiertem Licht erhält man Information über eine Moleküleigenschaft namens Chiralität. Es wird eine Größe *Circular dichroismus* definiert, die molare Elliptizität, die die Differenz der Absorption von links- und rechts polarisiertem Licht charakterisiert

$$[\Theta]_\lambda = 3300(\epsilon_l - \epsilon_r)_\lambda \quad (1.5)$$

mit der gebräuchlichen historisch bedingten Einheit grad $\text{cm}^2 \text{dmol}^{-1}$, $[\Theta]$ kann auch negativ sein. Der Graph $[\Theta]$ gegen Wellenlänge oder Wellenzahl ist das CD-

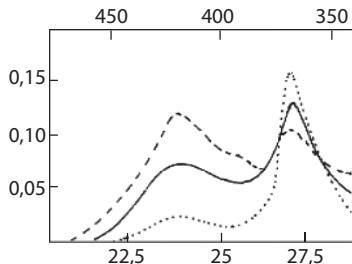
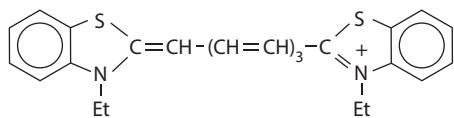


Abb. 1.2 Absorption eines Cyaninfarbstoffes in Polyvinylalkohol-Folie (—). Bei Festlegung des molekularen und äußeren Koordinatensystems gegeneinander durch Streckung der Folie: lineare Polarisation des Lichts (---) par-

allel und (...) senkrecht zur Streckrichtung. Polarisation der längstwelligen Bande in Richtung der Längsachse, der kürzerwelligen senkrecht zur Längsachse.

Spektrum (Abb. 1.3). Auch hier gibt es, analog zur Oszillatorenstärke (1.3), eine Angabe über die CD-Intensität durch Integration über die CD-Bande: die Rotorstärke

$$R = 7,51 \cdot 10^{-5} \int \frac{[\Theta] d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} = 0,248 \int \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} \quad (1.6)$$

R hat die Dimension Debye · Bohr'sches Magneton ($C^2 m^3 s^{-1}$), die Zahlen vor dem ersten Integral enthalten wieder nur Naturkonstanten.

Bei *Emissionsspektren* wird die Intensität der ausgesandten Strahlung ebenfalls in Abhängigkeit von Wellenlänge oder Wellenzahl dargestellt (Abb. 1.4). Die Emissionsintensität, $I_{em}(\lambda)$ ist ein Ausdruck für die Zahl der ausgesandten Lichtquanten. Das gemessene $I_{em}(\lambda)$ wird als Emissionsspektrum meist direkt (d. h. relativ zu einem bestimmten Wert, z. B. dem Wert des Maximums) aufgetragen. Es ist also, im Gegensatz zum Absorptionsspektrum, ein Graph von Quanten bzw. deren Energie gegen die Wellenlänge. Durch eine Zusatzmessung an einem Standardstoff kann man die integrierte relative Emissionsbande einer Probe auf die bekannte absolute des Standards beziehen, also wieder ein Verhältnis herstellen. Bezogen auf die Anregungsintensität ist dieses dann die dimensionslose Quantenausbeute Q . Bei der Emission ist auch die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes eine wichtige Messgröße. Sie ist maximal, wenn die Emission die einzige Art der Deaktivierung des angeregten Zustands ist. Diese Lebensdauer wird die natürliche oder Strahlungslebensdauer τ_0 genannt, sie hängt mit der Übergangswahrscheinlichkeit zum angeregten Zustand und damit mit der Absorptionsintensität zusammen:

$$\frac{1}{\tau_0} = k_r = 3 \cdot 10^{-9} \tilde{\nu}_0^2 \int \varepsilon d\tilde{\nu} \quad (1.7)$$

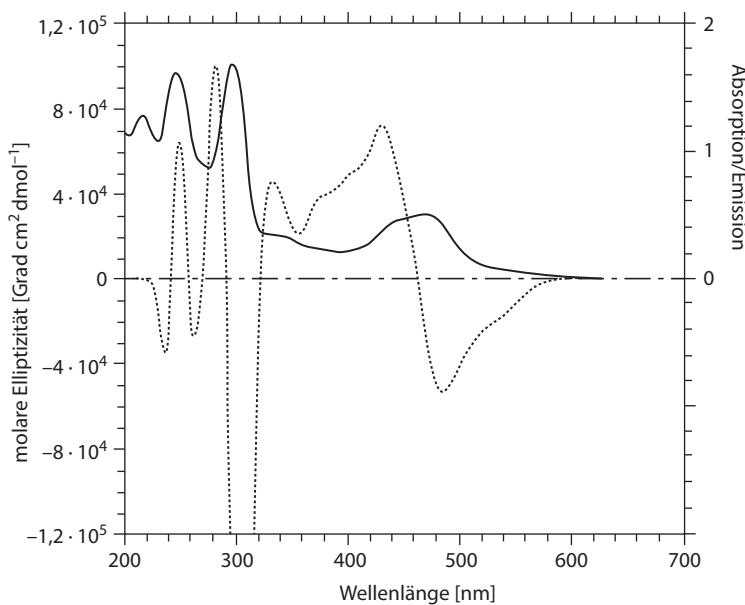


Abb. 1.3 Absorptions- (—) und CD-Spektren (···) eines chiralen Ru[methylbipyridyl]²⁺-Komplexes.

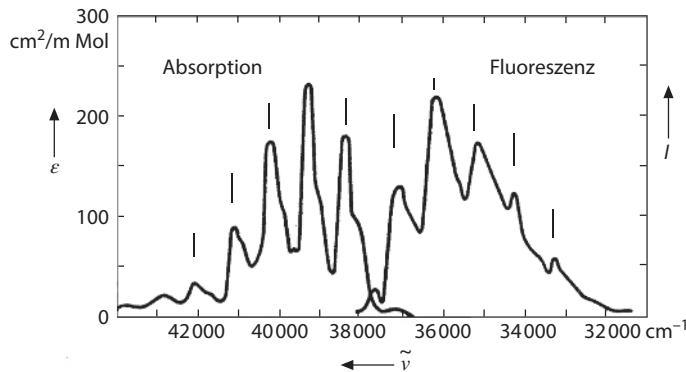


Abb. 1.4 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Benzol in Lösung. Man beachte die Spiegelbildsymmetrie.

Je intensiver die Absorptionsbande, d. h. je größer die Absorptionswahrscheinlichkeit, desto größer auch die Emissionswahrscheinlichkeit, desto kürzer also auch die Strahlungslebensdauer. Die gemessene Lebensdauer τ kann kleiner sein und sogar gegen null gehen, wenn andere Deaktivierungswege so effektiv sind, dass die Emission gelöscht wird. Die Lebensdauer hängt mit der Emissionsqua-

tenausbeute zusammen:

$$Q = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (1.8)$$

In einigen Versuchsanordnungen wird auch die Intensität oder Winkelverteilung der *Lichtstreuung* gemessen, z. B. bei der Raman-Spektroskopie.

Die Spektren sind ein Abbild der Energielagen der Elektronenzustände im atomaren oder molekularen System. Atomspektren sind reine Elektronenspektren. Dagegen bestimmen im Molekül nicht nur die Elektronenbewegungen das Spektrum, sondern auch Schwingungen der Atome gegeneinander und Rotationen des Gesamtatoms, die alle ebenfalls als Zustände charakterisiert werden können. Mit geringer Erfahrung kann man auf den ersten Blick zwischen einem Atom- und einem Molekülspektrum unterscheiden: Das Atomspektrum ist ein Linienspektrum, das Molekülspektrum zeigt breitere Absorptions- oder Emissionsbanden (Abb. 1.5). Dies hat seinen Grund darin, dass ein einzelnes Atom keinen Partner hat, gegen den es schwingen kann und dass auch die Rotationen des Atoms nicht angeregt sind. Interessiert man sich nur für die Elektronen- plus Schwingungsbewegungen, so spricht man von vibronischen Zuständen, einer Kombination von Elektronen- und Schwingungsbewegungen. Mit ihnen werden wir uns hier beschäftigen.

Die Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsbewegungen sind wenig gekoppelt, sodass sie sich praktisch nicht beeinflussen. Das liegt daran, dass sich die in den Spektren manifeste Energie der drei Bewegungsarten um je ca. eine Zehnerpotenz unterscheiden. Elektronen- und Schwingungsbewegungen können sich so, *cum grano salis*, unabhängig voneinander verändern. Die Kombination von Elektronen- und Schwingungsanregung ergibt die Banden im Absorptionsspektrum. Jedoch muss nicht bei jeder Absorption von Strahlung die Elektronenbewegung beteiligt sein, auch reine Schwingungsanregungen sind möglich. Da dann der Elektronenübergang mit dem größten Energieanteil fehlt, liegen solche Anregungen im Infrarotbereich. Die verschiedenen Schwingungsübergänge im elektronischen Grundzustand ergeben das Infrarotspektrum. Bei genauer Analyse stellt man jedoch fest, dass die drei Bewegungsarten doch ein wenig gekoppelt sind. Die Kopplungsenergie kann als eine Störung berücksichtigt werden. Aus Störungen ergeben sich generell wichtige Informationen über das untersuchte System.

Die Informationen, die man aus den Absorptions- und Emissionsspektren erhält, sind also:

- die Lage der Linie oder Bande,
- die Intensität der Linie oder Bande,
- die Form der Absorptionsbande,
- die Polarisation der Linie oder Bande,
- bei Emissionsspektren die Lebensdauer des angeregten Zustands,
- bei Streuspektren die Wellenlängenabhängigkeit des Streulichts.

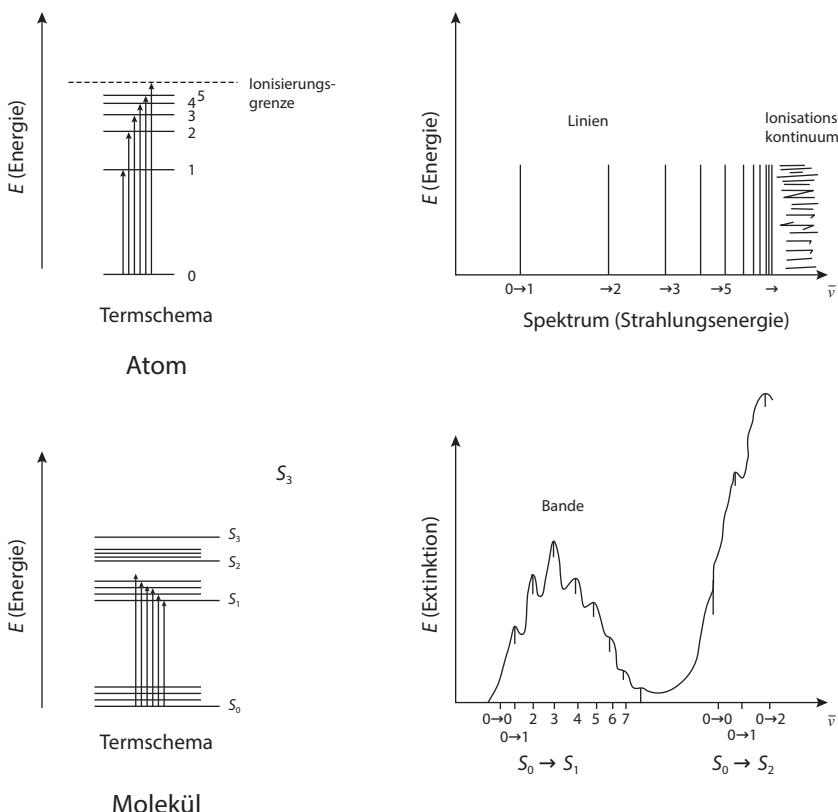


Abb. 1.5 Termschemata und Spektren von Atomen und Molekülen (schematisch). Die Energieskala des eindimensionalen Termschemas ist die „y“-Achse, im Spektrum ist es die x-Achse.

Es ist nun Aufgabe der Theorie der Spektroskopie, aus diesen experimentellen Informationen ein Bild der Energiezustände zu konstruieren. Die Energie der Zustände wird in einem eindimensionalen Diagramm, dem sogenannten Termschema aufgetragen, das in den Spektren gespiegelt ist. Dies ist in Abb. 1.5 schematisch gezeigt. Die Änderung ihrer Besetzung, d. h. die Übergänge zwischen den Zuständen, wird durch Pfeile angezeigt, wobei die Pfeillänge der Übergangsenergie entspricht. Die Übergänge unter Beteiligung von Strahlung (Absorption und Emission) werden durch gerade Pfeile, die strahlunglosen Übergänge durch geschwungene Pfeile angezeigt (siehe auch Abb. 5.1). Denn Veränderungen der Elektronenbewegungen sind nicht nur in Wechselwirkung mit Licht möglich, es gibt auch strahlunglose Übergänge, z. B. die thermische Anregung des Natriumatoms in einer Flamme, die sich durch die Emission des angeregten Natriumatoms manifestiert, die die Flamme gelb färbt, oder die Umwandlung von absorbiertem Licht in Wärme, wie es die Erwärmung von Gegenständen im Sonnenlicht erfährt.

Die Spektren eines molekularen Systems können durch Veränderung der äußeren Bedingungen beeinflusst werden, z. B. durch das Lösungsmittel, durch andere Moleküle in der Probe, durch die Temperatur oder durch elektrische und magnetische Felder. Die Veränderung der Absorption und Emission und vor allem der Emissionslebensdauer unter diesen Einflüssen ist in den meisten Fällen das Ziel der Untersuchungen und gibt wertvolle Informationen über das jeweilige molekulare System.

1.2 Zusammenfassung

UV-VIS-Spektroskopie oder Elektronenspektroskopie nennt man die Messung, Auswertung und Deutung der Phänomene der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereichs mit Materie. Diese Wechselwirkung ist für das Probenmaterial charakteristisch.

In den Absorptionsspektren wird die Absorption von Licht durch die molekulare Probe in Abhängigkeit von dessen Wellenlänge oder Wellenzahl dargestellt. Bei Verwendung von linear polarisiertem Licht erhält man Informationen über die Richtungsabhängigkeit der molekularen Absorption, bei Verwendung von zirkular polarisiertem Licht Informationen über die Chiralität des Moleküls. In den Emissionsspektren wird die Intensität der vom angeregten Molekül ausgesandten Strahlung ebenfalls in Abhängigkeit von Wellenlänge oder Wellenzahl und Polarisation dargestellt. Angeregte Moleküle haben eine begrenzte Lebensdauer, es gibt eine Reihe von Prozessen, durch die ein angeregtes Molekül deaktiviert werden kann, ihr Anteil wird durch die jeweilige Quantenausbeute angegeben. Die Spektren eines molekularen Systems können durch Veränderung der äußeren Bedingungen beeinflusst werden, zum Beispiel durch das Lösungsmittel, durch andere Moleküle in der Probe, durch die Temperatur oder durch elektrische und magnetische Felder.

Die Spektren sind ein Abbild der Eigenschaften von Energiezuständen im atomaren oder molekularen System. Es ist Aufgabe der Theorie der Spektroskopie, aus diesen experimentellen Informationen ein Bild der Zustände und des Übergangs des Systems zwischen ihnen zu konstruieren.