

Spektroskopie

Einführung in die theoretischen
und experimentellen Grundlagen

1 Einleitung

Im Jahre 1666 beschaffte sich Isaak Newton ein dreieckiges Glasprisma, verdunkelte sein Zimmer in Cambridge, ließ einen Sonnenstrahl durch ein kleines rundes Loch im Fensterladen auf das Prisma fallen und beobachtete das entstandene Bild auf einem Papierschild [1]. Aus dem weißen Licht traten die Farben Rot, Gelb, Grün, Blau und Violett hervor. Er nannte die im ungebrochenen Sonnenlicht nicht erkennbare Farbenreihe das „Spektrum“ (lat. *spectrum* = Bild in der Seele). Erst Ende des 19. Jahrhunderts ist für die Betrachtung von Spektren die Bezeichnung „Spektroskopie“ eingeführt worden, die außer dem lateinischen einen griechischen Ursprung hat (griech. *skopein* = schauen). Arthur Schuster hat den Begriff *spectroscopy* erstmals 1882 in einem Vortrag vor den Royal Institutions verwendet [2].



Newton hat durch exakte Untersuchungen und klare Einsichten die Spektralanalyse aus dem Bereich der Spekulationen herausgeführt. Die älteste Naturbeobachtung, die sich mit den Eigenschaften des unsichtbaren Lichtes beschäftigt, ist von dem römischen Dichter und Philosoph Titus Carus Lucretius (deutsch: Lukrez) überliefert. Die Infrarot-Spektroskopiker bezeichnen ihn deshalb als ihren Urahn. Etwa 60 Jahre vor unserer Zeitrechnung stellte er die Hypothese über die Existenz der infraroten Strahlung auf [3]: »Forsitan et rosea sol alte lampade lucens possideat multum caecis fervoribus ignem circum se, nullo qui sit fulgore notatus, aestifer ut tantum radorum exaugeat ictum.« (original lateinisch) oder übersetzt von Knebel [3] ins Deutsche: »Mag es auch sein, dass hoch die rosige Fackel der Sonne ringsum Feuer verbirgt in düsteren unscheinbaren Gluten, die beitragen, die Macht so heftiger Strahlen zu mehren«.

Weitere berühmte Naturwissenschaftler begegnen uns in den Anfängen der Spektroskopie nach Newton: Edmé Mariotte [4] bestätigte 1686 experimentell die Hypothese des Lukrez über Licht und Strahlungswärme. Er beobachtete, wie das von einem konkaven Metallspiegel fokussierte warme Abbild einer Flamme erkaltete, sobald eine Fensterglasplatte in den Strahlengang gebracht wurde. Frederick William Herschel [5] machte mit einem grundlegenden Experiment das Jahr 1800 zum eigentlichen Geburtsjahr der Infrarotspektroskopie. Er projizierte im verdunkelten Raum Sonnenlicht durch ein Glasprisma hinter einem waagerechten Fensterspalt auf einen Tisch. Mit zwei Quecksilberthermometern, deren geschwärzte Thermometergefäße sich über der Projektionsfläche befanden, war die Differenz der Temperatur im Spektrum zur Temperatur seitlich außerhalb der Farbstreifen messbar. Er beobachtete ein Ansteigen der Differenz von violett zu rot und war sehr erstaunt, dass die Differenz sich weiter erhöhte, wenn er das im Spektrum befindliche Thermometer ein Stück über den beleuchteten roten Bereich hinaus verschob. Wenig später fand Johann Wilhelm Ritter [6], dass die schwärzende Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber nicht an der violetten Grenze des Spektrums aufhörte, sondern sich im (damit erstmalig nachgewiesenen) ultravioletten Bereich der Sonnenstrahlung noch verstärkte. Thomas Johann Seebeck [7] entdeckte im Jahre 1822 den thermoelektrischen Effekt, der von Leopoldo Nobili [8] und Macedonio Melloni [9] zur Verbesserung des Nachweises von Wärmestrahlung eingesetzt wurde.

Weitere berühmte Naturwissenschaftler begegnen uns in den Anfängen der Spektroskopie nach Newton: Edmé Mariotte [4] bestätigte 1686 experimentell die Hypothese des Lukrez über Licht und Strahlungswärme. Er beobachtete, wie das von einem konkaven Metallspiegel fokussierte warme Abbild einer Flamme erkaltete, sobald eine Fensterglasplatte in den Strahlengang gebracht wurde. Frederick William Herschel [5] machte mit einem grundlegenden Experiment das Jahr 1800 zum eigentlichen Geburtsjahr der Infrarotspektroskopie. Er projizierte im verdunkelten Raum Sonnenlicht durch ein Glasprisma hinter einem waagerechten Fensterspalt auf einen Tisch. Mit zwei Quecksilberthermometern, deren geschwärzte Thermometergefäße sich über der Projektionsfläche befanden, war die Differenz der Temperatur im Spektrum zur Temperatur seitlich außerhalb der Farbstreifen messbar. Er beobachtete ein Ansteigen der Differenz von violett zu rot und war sehr erstaunt, dass die Differenz sich weiter erhöhte, wenn er das im Spektrum befindliche Thermometer ein Stück über den beleuchteten roten Bereich hinaus verschob. Wenig später fand Johann Wilhelm Ritter [6], dass die schwärzende Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber nicht an der violetten Grenze des Spektrums aufhörte, sondern sich im (damit erstmalig nachgewiesenen) ultravioletten Bereich der Sonnenstrahlung noch verstärkte. Thomas Johann Seebeck [7] entdeckte im Jahre 1822 den thermoelektrischen Effekt, der von Leopoldo Nobili [8] und Macedonio Melloni [9] zur Verbesserung des Nachweises von Wärmestrahlung eingesetzt wurde.

Im visuellen Spektralbereich folgte auf die Beobachtung eines kontinuierlichen Sonnenspektrums durch Newton die Wahrnehmung der schwarzen Linien in diesem Spektrum durch William Hyde Wollaston im Jahre 1802 [10]. Joseph von Fraunhofer [11] untersuchte diese durch selektive Absorption in Photosphäre oder Erdatmosphäre entstehenden Linien genauer und bezeichnete die wichtigsten schwarzen Linien mit lateinischen Buchstaben A, B, C, D, E, F, G, H. Bei der im heutigen Sprachgebrauch noch geläufigen D-Linie (später als Na-D-Linie zugeordnet [12]) bemerkte er, dass ihre Brechbarkeit mit der intensiven gelben Linie einer Talgkerzenflamme zusammenfiel. Etwa 1000 schwarze Linien wurden von Anders Jonas Angström [13] gefunden, der 1868 die Längeneinheit 10^{-10} m in die Spektroskopie einführte. Die Einheit wurde später nach ihm benannt [14, S. XVIII] und ist bis heute noch nicht völlig durch die SI-Einheit $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$ verdrängt worden.



In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts hat die Spektroskopie durch ihren erfolgreichen Einsatz bei der Analyse von Substanzen einen wesentlichen Aufschwung erhalten. Der Physiker Gustav Robert Kirchhoff (links), der Chemiker Robert Wilhelm Bunsen (rechts) und der Optiker Carl August von Steinheil haben mit den beiden Schriften über „Die Chemische Analyse durch



Spectralbeobachtungen“ [12] und der Herstellung eines hervorragenden Spektroskops die Grundlage für den breiten Einsatz der Spektroskopie in Wissenschaft und Technik geschaffen. Das in der Münchener Werkstatt des Optikers bis 1861 aufgebaute Spektroskop, das in dieser Art bis zum Ende des 19. Jahrhunderts im Gebrauch war, zeigt Abb. 1.1. Heutige Spektrometer haben zwar an Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen wesentlich gewonnen, aber an Anschaulichkeit und Handlichkeit eingebüßt.

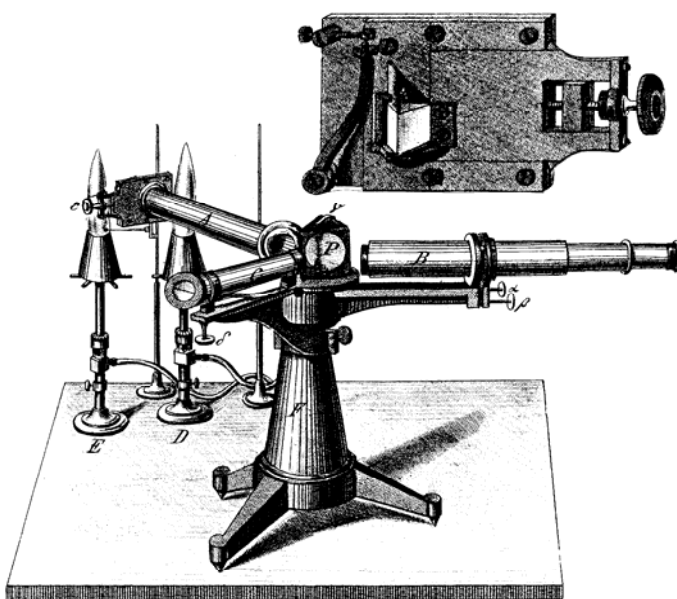


Abb. 1.1 Spektroskop von Kirchhoff, Bunsen und Steinheil aus dem Jahre 1861 [12]. Das Kollimatorrohr *A* ist fest mit dem Gestell verbunden und enthält eine Platte mit vertikalem Eingangsspalt und eine Sammellinse am anderen Ende. Das Flintglas-Prisma *P* ist fest aufgestellt, während das Beobachtungsrohr *B* etwas gedreht werden kann. Das Skalenrohr *C* trägt eine von außen beleuchtete auf schwarzem Grund aufgetragene Skala *S*, die mit Hilfe einer Linse in *C* und einer spiegelnden Fläche von *P* in das Spektrum eingeblendet wird. Der Eingangsspalt ist im unteren Teil von einem Prisma abgedeckt, das die Strahlen der Vergleichs-Lichtquelle *D* in den Strahlengang einblendet. Das Licht der in der Flamme *E* erhitzten Untersuchungssubstanz fällt mit dem Flammenlicht direkt in den oberen Teil des Spalts ein. Der obere Teil des beobachteten Spektrums ist deshalb eine Überlagerung von Substanz und Flamme, im unteren Teil ist zum Vergleich das reine Flammenspektrum abgebildet.

Ende des 19. Jahrhunderts ist auch die enge Verbindung zwischen Theorie und Spektroskopie entstanden, die einerseits wesentliche Impulse zur Entwicklung von theoretischen Modellen gegeben hat, andererseits aber auch für die moderne Spektroskopie unverzichtbar geworden ist. Die Linien im sichtbaren Spektrum des atomaren Wasserstoffs waren schon früher mehrfach beobachtet und teilweise sehr genau von Ångström vermessen worden. Aber erst Johann Jakob Balmer [15] beschrieb 1885 die Linien zwischen 656 und 377 nm mit $m = 3, 4, \dots, 11$ durch die empirisch gefundene Formel

$$\lambda = H \frac{m^2}{m^2 - 4}, \quad (1.1)$$

wobei die Konstante $H = 364,56$ nm ist, und die Abweichung von der Ångström'schen Beobachtung weniger als 25 ppm der Wellenlänge beträgt.

Janne Robert Rydberg [16] fand einige Jahre darauf, dass sich die Wellenzahl (reziproke Wellenlänge mit $\tilde{\nu}$ bezeichnet und in der Einheit cm^{-1} angegeben) als Differenz von Termen angeben lässt. Eine heute gebräuchliche Darstellung dafür ist z.B.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad (1.2)$$

wobei $R_{\text{H}} = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$ die Rydberg-Konstante für das Wasserstoffatom darstellt. Für die Balmer-Serie gilt $n' = m > 2$ und $n'' = 2$. Es wurde von der auch im weiteren verwendeten Konvention Gebrauch gemacht, dass einfach- bzw. doppeltgestrichene Zustandszahlen die höhere bzw. niedrigere Energie eines Systems beschreiben. In späteren Jahren sind die Serien im ultravioletten bzw. infraroten Spektralbereich gefunden worden: Lyman-Serie 1906 ($n' > n'' = 1$), Paschen-Serie 1908 ($n' > n'' = 3$), Brackett-Serie 1922 ($n' > n'' = 4$) und Pfund-Serie 1924 ($n' > n'' = 5$), vgl. Abb. 1.2. Dabei konnte man bereits nach den mit Hilfe von G (1.2) vorhergesagten Linien suchen. Die Pfund-Serie schließt das in Abb. 1.2 dargestellte Wasserstoffspektrum nicht ab. Radioastronomen beobachten im interstellaren Raum sehr heiße Materie und fanden den Übergang $n'=167 \leftrightarrow n''=166$ bei $\nu = 1,425$ GHz bzw. $\lambda = 21,04$ cm.

Bohr, Heisenberg, Schrödinger und Dirac haben ihre Theorien am Spektrum des Wasserstoffatoms getestet und ihrerseits die Grundlagen geschaffen, auf denen die moderne Spektroskopie steht.

Am Ende des 19. Jahrhunderts begann Heinrich Kayser, das damalige Wissen in seinem mehrbändigen „Handbuch der Spectroscopie“ [14] zusammenzufassen und widmete die ersten 128 Seiten einer umfassenden geschichtlichen Darstellung. Als der letzte Band des Handbuchs im Jahre 1928 erschien, war es schon nicht mehr möglich, die Fortschritte in den inzwischen zahlreich gewordenen Disziplinen der Spektroskopie zu überblicken. Seitdem wurden viele neue Methoden eingeführt und alte variiert. Die Akronyme, die spektroskopische Verfahren bezeichnen, sind nicht mehr überschaubar. Eine Auswertung der „Current Contents®/Physical, Chemical & Earth Sciences und Life Sciences“ des Jahres 2000 ergab, dass von jährlich ca. 300 000 Publikationen auf diesem Gebiet (Physik, Chemie, Geowissenschaften, Biologie, Medizin) ca. 50 000 Arbeiten spektroskopische Untersuchungsmethoden verwendet haben. Als am häufigsten angewandte Methode wird die NMR (engl. *nuclear magnetic resonance*) in ca. 14 000 Publikationen jährlich zitiert. Weltweit erscheinen jährlich etwa 20 Bücher, die das Wort „Spektroskopie“ (engl. *spectroscopy*) im Titel führen.

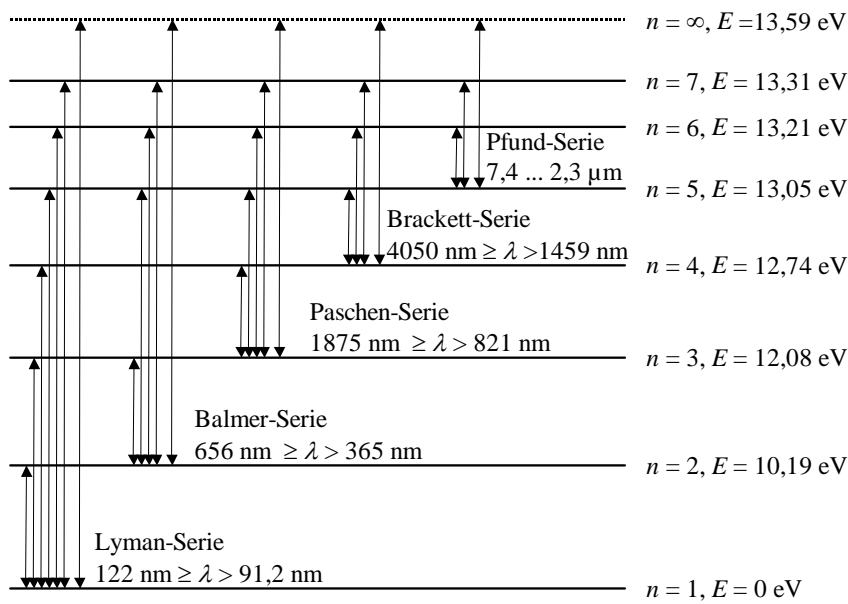


Abb. 1.2 Energieniveauschema und Spektralserien des H-Atoms. Die zu den Hauptquantenzahlen $7 < n < \infty$ gehörigen Niveaus sind weggelassen worden. Angegebene Energien beziehen sich auf das Grundniveau $n = 1$.

Die Ionisierungsenergie entspricht $n = \infty$. Es ist zu beachten, dass die Abstände der Energieniveaus nicht maßstabsgerecht sind.

Das elektromagnetische Spektrum reicht von den Radiofrequenzen über den optischen Bereich und die Röntgenstrahlung bis in die Kernstrahlung hinein. Die Erkenntnis, dass sowohl Licht als auch die Korpuskularstrahlung durch elektromagnetische Wellen beschrieben werden kann, erlaubt folgende Definition: *Spektroskopie ist ein Wissenschaftszweig, der die Wechselwirkung einer beliebigen elektromagnetischen Strahlung mit Teilchen verschiedener Art untersucht, um die Natur dieser Teilchen zu erforschen. Die Intensität (physikalisch: Leistung) dieser Strahlung als Funktion der Wellenlänge oder Frequenz oder Energie nennt man das „Spektrum“.*

Die Bezeichnung als Wissenschaftszweig erweckt die Frage nach der Einordnung. Methodische und experimentelle Grundlagen der Spektroskopie sind der Physik zuzuordnen. Im Gerätebau arbeiten vorwiegend Techniker gemeinsam mit Physikern. Anwendungen sind physikalischer, chemischer und biologischer Art. Der in obiger Definition verwendete Teilchenbegriff schließt Elementarteilchen, Kerne, Atome, Moleküle, Festkörper und lebende Substanzen ein. Im magnetischen Resonanz-Tomographen liegt der Mensch im Probenraum des Spektrometers.

Wellenlänge und Frequenz hängen mit der Lichtgeschwindigkeit c durch die Beziehung

$$\lambda \nu = c \tag{1.3}$$

zusammen. Die Energie E eines Lichtquants ergibt sich mit der Planck-Konstante h zu

$$E = h \nu. \tag{1.4}$$

Über einen weiten Bereich des Spektrums wird die Wellenlänge als Maß verwendet. In der Hochfrequenzspektroskopie ist die Verwendung der Frequenzskala üblich, in der optischen Spektroskopie werden auch Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben, und im Bereich der Röntgen- und Kernstrahlung ist die Einheit der Energie das Elektronenvolt, wobei 1 keV der Wellenlänge 1,23985 nm entspricht.

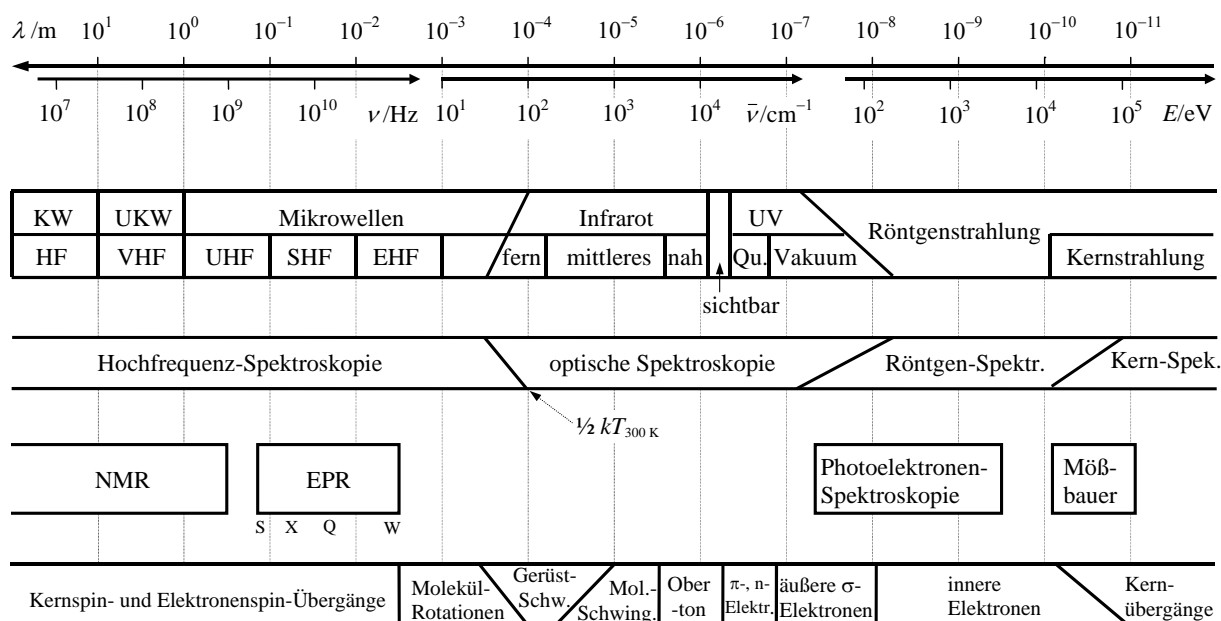


Abb. 1.3 Das elektromagnetische Spektrum über 14 Größenordnungen der Wellenlänge, in diesem Bereich liegende Übergänge und spektroskopische Verfahren.

In Abbildung 1.3 wird eine Darstellung der Spektroskopie über 14 Größenordnungen des elektromagnetischen Spektrums gegeben. Unter den Dezimalskalen ist eine Einteilung des Spektrums angegeben. Die in diesem Spektralbereich liegenden Hochfrequenzen HF (engl. *radio frequencies* = RF) werden als Dekameterwellen (engl. *high frequencies* = HF), Meterwellen (engl. *very high frequencies* = VHF), Dezimeterwellen (engl. *ultra high frequencies* = UHF), Zentimeterwellen (engl. *super high frequencies* = SHF) und Millimeterwellen (engl. *extremely high frequencies* = EHF) bezeichnet. KW (Kurzwellen) und UKW (Ultrakurzwellen) sind deutsche Bezeichnungen. Im Mikrowellenbereich ist die Verwendung von Hohlleitern üblich. Einige aneinander anschließende Mikrowellenbänder werden mit P, L, S, X, K, Q, V und W bezeichnet. Die Überschneidungen zwischen HF-Bereich, optischen Bereich und Röntgenbereich zeigen, dass Strahlen einer Wellenlänge elektronisch und optisch bzw. optisch und durch Röntgenröhren erzeugt werden können. Im gesamten optischen Bereich kann die Strahlung sowohl durch thermische Strahler als auch durch Laser (engl. *light amplification by stimulated emission of radiation*) erzeugt werden. Nach der Erzeugung der Strahlung kann man die Spektroskopie in HF-Spektroskopie, optische Spektroskopie, Röntgenspektroskopie und Kernspektroskopie unterteilen. Weiter sind in Abb. 1.3 einige Methoden und die von ihnen überstrichenen Spektralbereiche angegeben. Die Abbildung schließt mit der Darstellung der Übergänge ab, die die elektromagnetische Strahlung absorbieren oder emittieren.

Nach obiger Definition sind nicht alle Analysenmethoden, die ein „Spektrum“ der untersuchten Substanz erzeugen, der Spektroskopie zuzuordnen. Das trifft z.B. für die Gas- und Flüssigkeits-chromatographischen Trennverfahren zu. Auch die Massenspektroskopie ist ein Trennverfahren und wurde deshalb nicht in Abbildung 1.3 eingeordnet. Betrachtet man jedoch die Wirkungsweise eines modernen Fourier-Massenspektrometers, bewegen sich die Ionen im homogenen Magnetfeld auf Kreisbahnen. Sie werden nicht örtlich getrennt sondern absorbieren oder emittieren hochfrequente elektromagnetische Strahlung. Da es auch sonst zahlreiche Gemeinsamkeiten zwischen der Massenspektroskopie und anderen spektroskopischen Verfahren gibt, ist auch der Massenspektroskopie ein Kapitel gewidmet worden.

Für die Behandlung der spektroskopischen Methoden oder Gebiete gibt es keine zwingende Reihenfolge. Es sind zwei Kapitel vorangestellt, die sich mit der Absorption und Emission von Strahlung (Kapitel. 2) und einigen nützlichen Grundlagen über Elektronenniveaus, Elektronenorbitale sowie über die Symmetrie von Molekülen und Kristallen (Kapitel 3) befassen. In den folgenden Kapiteln werden einige wichtige spektroskopische Methoden oder Gebiete (mit Ausnahme der Massenspektroskopie) in Reihenfolge zunehmender Frequenz behandelt.

Ein Überblick über die Anwendungsgebiete der Methoden ist in dieser Vorlesung nicht enthalten. Ebenso wird für Anwendungsbeispiele oder Übungsaufgaben nur auf die angegebene Literatur hingewiesen. Der wesentlichste Mangel dieser Einführung in die Spektroskopie ist jedoch die fehlende Möglichkeit *praktischer* Übungen. Deshalb werden die Vorlesungen durch Demonstrationen an Spektrometern ergänzt. Die Spektroskopie ist trotz gewichtiger theoretischer Hilfsmittel und des Einsatzes einer sehr hilfreichen Rechentechnik ein experimenteller Wissenschaftszweig geblieben. Die Beweggründe vieler spektroskopischer Untersuchungen erinnern auch heute an das von Newton in den Philosophical Transactions of the Royal Society [1] dargestellte Anliegen: "I procured me a triangular glass-prisme, to try therewith the celebrated phenomena of colours".

Literatur

- [1] I. Newton: Handschrift am 6. 2. 1672 bei der Royal Society eingereicht. In einem Begleitbrief ist die Entdeckung der Dispersion des Sonnenlichts auf 1666 datiert; Veröffentlichung in Phil. Trans. Royal. Soc. 1675; Zusammenfassende Darstellung in: I. Newton: Optics or a treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light, London, 1704. (Pogg. S.665-681; Kayser S. 3)
- [2] A. Schuster in Encyclopedia Britannica (1911 ed.)
- [3] Lukrez: Von der Natur der Dinge, 5. Buch, Vers 602-604. Deutsch von K.L. Knebel, herausgegeben von O. Güthling in Reclams Universalbibliothek, Leipzig, ohne Jahresangabe.
- [4] E. Mariotte, traité de la Nature des Couleurs, Pt. 2, Paris 1686.
- [5] F.W. Herschel, Phil. Trans. Royal Soc. (London) 90 (1800) 284, 293, 437.
- [6] J.W. Ritter, Gilberts Annalen 7 (1801) 527 und 12 (1803) 409.
- [7] T.J. Seebeck, Abhandl. Preuss. Akad. Wiss. (1822-1823) 265 und T.J. Seebeck, Poggendorff's Ann. Physik 6 (1823) 1.
- [8] L. Nobili, Bibl. Univ. Science et Art Genève 29 (1825) 119 und 44 (1830) 225.
- [9] M. Melloni, Ann. Chim. Phys. 53 (1833) 5 und 55 (1835) 337 und M. Melloni, Poggendorff's Ann. Physik 35 (1835) 112.
- [10] W.H. Wollaston, Phil. Trans. Royal Soc. (1802) II. 365.
- [11] J. Fraunhofer, Gilberts Ann. 56 (1817) 264.
- [12] G. Kirchhoff und R. Bunsen, Poggendorff's Ann. der Physik und Chemie 60 (1860) 161 und 63 (1861) 337.
- [13] A.J. Angström, Poggendorff's. Ann. Physik 117 (1862) 290.
- [14] H. Kayser: Handbuch der Spectroscopie, Erster Band, Verlag von S. Hirzel, Leipzig, 1900.
- [15] J.J. Balmer, Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie 25 (1885) 80.
- [16] J.R. Rydberg, Kgl. Svenska Vetensk. Akad. Handl. 23 (1889) Nr. 11 Abschnitte 15 und 16.