

Pflichtmodul PC-M

Spektroskopie und Mikroskopie komplexer Systeme (SMKS)

- **Spektroskopie: C. Seidel, J. Meisner (3 V + 1 Ü)**
- **Mikroskopie: M. Schmitt (2 V)**

*Im Wesentlichen sind das die aktuellen
Forschungsgebiete der PC Arbeitsgruppen:
R. Weinkauf, Michael Schmitt, Claus Seidel,
Peter Gilch.*

Zeit und Ort

Vorlesung Teil 1	Montag 10:30 – 12:15	Präsenz: HS 6H Video recording via ILIAS (jeweils für KTs).
Vorlesung: Teil 2	Dienstag 10:30 – 11:15	
Übung	Dienstag 11:30 – 12:15 12:30 - 13:15 3-5 Gruppen: Ralf Kühnemuth und Assistenten	Präsenz: HS 6H (4 Gruppen)

Beginn:
Mo. 13.10.2025
ACHTUNG: In den
ersten 2 Wochen
Mo und Di
zweistündig

Beginn:
Di. 28.10.2025

Bitte melden Sie sich über LSF für diese Kurse an!
Benutzung von ILIAS notwendig

Klausurmodalitäten

Es gibt *unterschiedliche* Modalitäten für **Wirtschaftschemiker** und **Chemiker**.

Wirtschaftschemiker



Vorlesung	PC-M (SMKS I)
Zahl der Aufgaben	Circa 7
Dauer	85 min
Punkte	70
BP-Übung/KT*	6 (muss diskutiert werden)
BP-Praktikum	4,5
Formelzettel**	1 DIN A4-Blatt (einseitig)

Chemiker



Vorlesung	PC-M (SMKS I & SMKSII)
Zahl der Aufgaben	Circa 7 + 3
Dauer	120 min
Punkte	100
BP-Übung/KT*	6 + 3
BP-Praktikum	4,5+1,5
Formelzettel**	1+1 DIN A4-Blätter (einseitig)

* Verfallen nach einem Jahr.

Klausurtermine

Meiden Sie das “Schieben” der Klausur!

Voraussichtliche Termine (verbindliche Termine, siehe LSF)

Hauptklausur PC-M	In der 1. Woche nach Vorlesungsende (6.2.2026): Mo. 09.02.2026 , genaue Zeit und Ort in HISLSF (11:30-14.30, HS 6 H,G,J)
Nachklausur 1	2. Woche vor SoSe VI-Beginn (13.4.2026): Mi. 01.04.2026 , genaue Zeit und Ort in HISLSF
Nachklausur 2	2. Woche vor WiSe VI-Beginn (12.10.2026): tba

Verbindliche Prüfungstermine siehe Veranstaltungsverzeichnis im Studierendenportal:
Lehrveranstaltungen Wintersemester 2025/26 - Chemie - Modulprüfungen - MP nach
der Vorlesungszeit des WiSe 2025/26; bzw. andere Zeitfenster im SoSe 2026

Modalitäten (weitere Details siehe Regelblatt in ILIAS)

- 1 DIN A4 Blatt **einseitig** handschriftlich beschrieben (Formeln mit Stichwörtern, keine Diagramme, kein Fließtext)
- Einfacher Taschenrechner
- Die Vorlesung + Übungsaufgaben und die Verweise auf Praktikumsversuche sind Grundlage der Klausur

Vorbenmerkung zu den Übungen:
Die Übungsbücher beginnen immer mit einer Reihe von Fragen, die Ihnen helfen sollen den Stoff der Woche zu wiederholen. Diese Fragen werden am Zeitgründen nicht in den Übungen behandelt. Danach folgen ca. 3-5 Aufgaben. Diese Aufgaben sollen von Ihnen vor der Übungsstunde bearbeitet werden. Der Lernerfolg ist gering oder nicht vorhanden, wenn Sie sich nur die Lösungen anschauen, ohne sich mit dem Problem auseinander gesetzt zu haben.
Gelöste Aufgaben erscheinen meist einfach. In der Übungsstunde sollen Sie die Lösungen präsentieren. Dies wird pro Aufgabe mit einem Bonuspunkt honoriert (bis max. sechs).

Wiederholungsfragen

- Welche Spektroskopien haben Sie im Studium kennengelernt und benutzen? Wofür haben Sie sie eingesetzt?
- Geben Sie Beispiele für die Anwendung der Spektroskopie in der Astronomie.
- Wie ist ein Spektrum definiert und eingerichtet?
- Stellen Sie die Eigenschaften eines Spektrums dar.
- Rekapitulieren Sie die physikalischen Prozesse, die zu den verschiedenen spektroskopischen Überlagerungen führen.
- Was versteht man unter spektraler Auflösung?
- Wie rechnet man ein Emissionsspektrum mit konstanter Wellenlängenauflösung in eines mit konstanter Frequenzauflösung um?
- Wie nimmt man ein Absorptionspektrum auf?
- Wie rechnet man den Absorptionskoeffizienten in den Absorptionsquerschnitt um?

Aufgabe 1 – Verteilungsfunktionen

In der Vorlesung wurde besprochen, dass Spektren Verteilungsfunktionen sind. Hier sollen einige Eigenschaften von Verteilungsfunktionen in Erinnerung gerufen werden.
a) Welche der aufgeführten mathematischen Funktionen können eine Verteilung (Begründung) beschreiben?
 $f(x)=x^2$, $f(x)=\ln(x)$, $x>0$, $f(x)=e^x$, $x>0$, $f(x)=1/x$, $x>0$, $f(x)=\sin x$
b) Die Gauß- und die Lorentz-Funktion sind sehr wichtige Verteilungsfunktionen in der Spektroskopie. Gegeben sei die folgende Gauß-Funktion

$$g(x) = Se^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$

sowie die folgende Lorentz-Funktion

$$l(x) = \frac{1}{(x-x_0)^2 + \tau^2}$$

Stellen Sie beide Funktionen graphisch dar (gerne unter Verwendung eines Darstellungspflichtigen). Geben Sie für beide Funktionen (i) Lage und Höhe des Maximums an, (ii) ganze Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum, FWHM) und die Fläche unter den Kurven an.

Die Übungsaufgaben müssen per Email an die Funktionsemails für die jeweilige Übungsgruppe abgegeben werden: U1.PCM@hhu.de, U2.PCM@hhu.de, U3.PCM@hhu.de, U4.PCM@hhu.de, U5.PCM@hhu.de.

Die abgegebenen Übungszettel werden auf sinnvolle Bearbeitung geprüft und mit knappen Korrekturen zurückgegeben (d.h. eventuelle Rechenfehler führen bei einem sinnvollen Lösungsweg zu keinem Punktabzug).

Bedingungen für die Vergabe von Bonuspunkten für die Übungen (Aufgaben (3 BP) und Vorrechnen (1 BP)): (1) NUR bei $\geq 75\%$ sinnvoller Bearbeitung der Aufgaben. (2) NUR bei $\geq 75\%$ Anwesenheit bei den Online-Übungen. (3) Vorrechnen von mind. zwei Aufgaben (je 0.5 BP). Die BPs durch Vorrechnen werden nur vergeben, wenn gleichzeitig insgesamt $\geq 75\%$ aller Übungen sinnvoll bearbeitet wurden und somit 3 BPs erworben wurden. Die Bitte zum Vorrechnen wird spätestens am Montag vorher per Email angekündigt.

Übungen

Am Dienstag wird ein Arbeitsblatt zu Themen der Vorlesung am ausgeteilt.

Das Blatt soll von *Ihnen* bis zur nächsten Übungsstunde bearbeitet werden.

Die Modalitäten für alle Bonuspunkte sind in den Klausurregeln festgelegt.

Praktikum

Das Praktikum zum Modul findet voraussichtlich im Dezember und Januar statt. Wir werden Sie über den Beginn rechtzeitig informieren. Wenn es die COVID-19 Pandemie zulässt, werden wir ein Hybridpraktikum anbieten.

Vermeiden Sie bitte Nachfragen!

Für die Organisation des Praktikums sind **Prof. Dr. Michael Schmitt (FPC, PC-M)** und **Dr. Ralf Kühnemuth (GPC)** zuständig.

Allgemeine organisatorische Fragen beantwortet

Herr Bulat (SekretariatMPC@uni-duesseldorf.de, 15880).

Bitte vermeiden Sie unnötige Nachfragen!

Praktikum



Das Symbol links weist Sie auf Bezüge zwischen der Vorlesung und dem Praktikum hin. Schauen Sie sich die jeweiligen Anleitungen an.

Was muss ich tun?

1. Im ILIAS-System

<https://ilias.uni-duesseldorf.de>

den „Lückentext“ suchen, herunterladen und ausdrucken.

Der Text wird als PDF-Datei abgelegt. Die Dateien sind urheberrechtlich geschützt, d.h., dass die Literatur ausschließlich für den Lehrgebrauch gedacht ist. Eine Weiterverbreitung ist nicht gestattet.

Der Lückentext wird vor der Vorlesung ins Netz gestellt.

(Auf der Internet-Seite finden sich auch viele andere Informationen zu der Vorlesung, also regelmäßig nachschauen!)

2. Der Vorlesung im Livestream folgen!

3. Mit mir zusammen den „Lückentext“ ausfüllen.

4. Aktiv sein, denn Glück kommt selten allein....

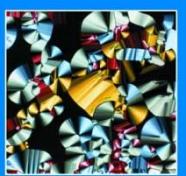
Literatur (Teil 1 „Spektroskopie ...“)

WILEY-VCH

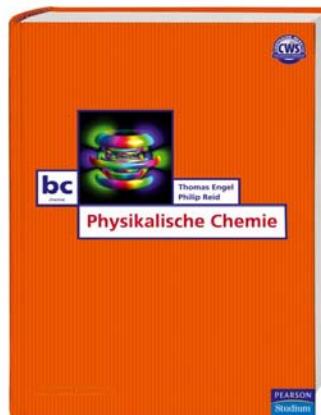
Peter W. Atkins

Physikalische Chemie

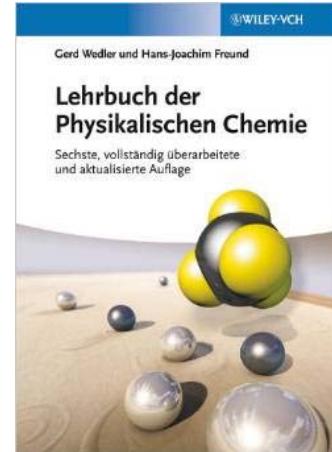
Dritte, korrigierte Auflage



Physikalische Chemie
3-6. Auflage
P.W. Atkins
Wiley-VCH
ISBN 3527302360



Physikalische Chemie
1. Auflage dt.
Thomas Engel / Philip Reid
Pearson
ISBN: 978-3-8273-7200-0

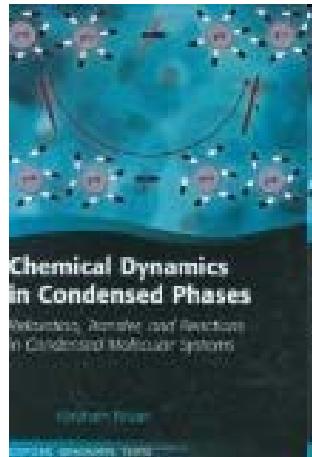


Lehrbuch der
Physikalische Chemie
6. Auflage
G. Wedler, H.J. Freund
Wiley-VCH
ISBN 3527329099

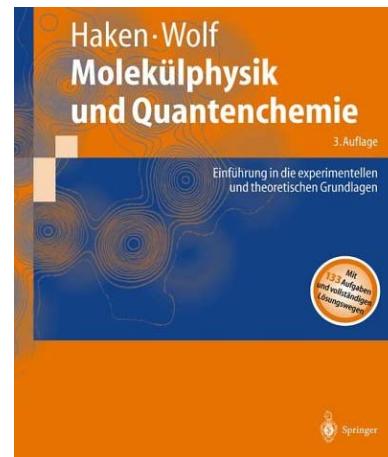


Mathematik für Chemiker
H.G. Zachmann, A. Jüngel
Wiley-VCH
ISBN: 9783527303151

Es gibt zu den meisten Büchern bei der ULB Onlinezugänge

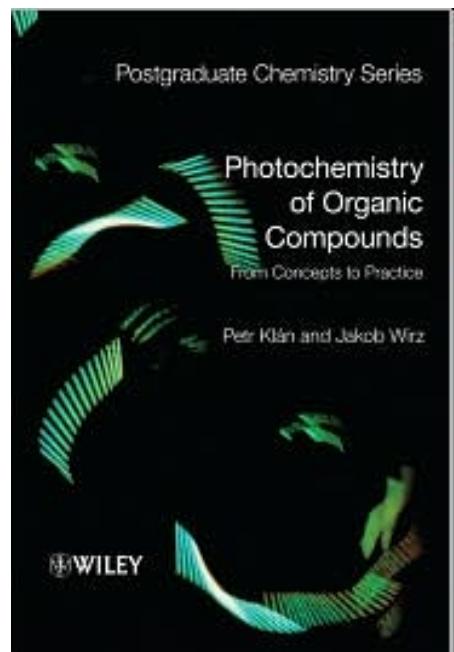


Chemical Dynamics in
Condensed Phases
A. Nitzan
Oxford Graduate Texts
ISBN: 9780198529798

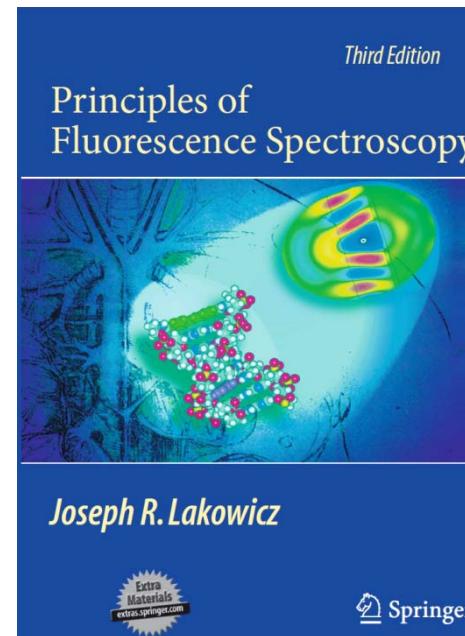


Molekülphysik und
Quantenchemie
H. Haken, H.C. Wolf
Springer
ISBN: 978-3540435518

Über ULB:
[http://link.springer.com/book
/10.1007/3-540-30315-
4/page/1](http://link.springer.com/book/10.1007/3-540-30315-4/page/1)



Photochemistry of
Organic Compounds
P. Klán, J. Wirz
Wiley
ISBN: 1405161736



Principles of
Fluorescence Spectroscopy
J.R. Lakowicz
3rd edition, Springer
ISBN: 9780387312781

Über ULB:
[https://link.springer.com
/book/10.1007/978-0-
387-46312-4](https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-46312-4)

Gliederung der Vorlesung

Kap. 0 Regeln und Termine, Literatur

Kap. 1. Grundlegende Prinzipien

Kap. 2 Resonanz

Kap. 3 Schwingungsspektroskopie (Meisner)

Kap. 4 Molekülspektroskopie in der Gasphase: Rotationsspektren (Meisner)

Kap. 5 Elektronische Anregung: UV/Vis-Spektroskopie

Kap. 6 Fluoreszenz, Excitonische Kopplung

Kap. 7 Fluoreszenzlösung und Energietransfer

Kap. 8 Fluoreszenzanisotropie

Kap. 9 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie

Kap. 10 Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

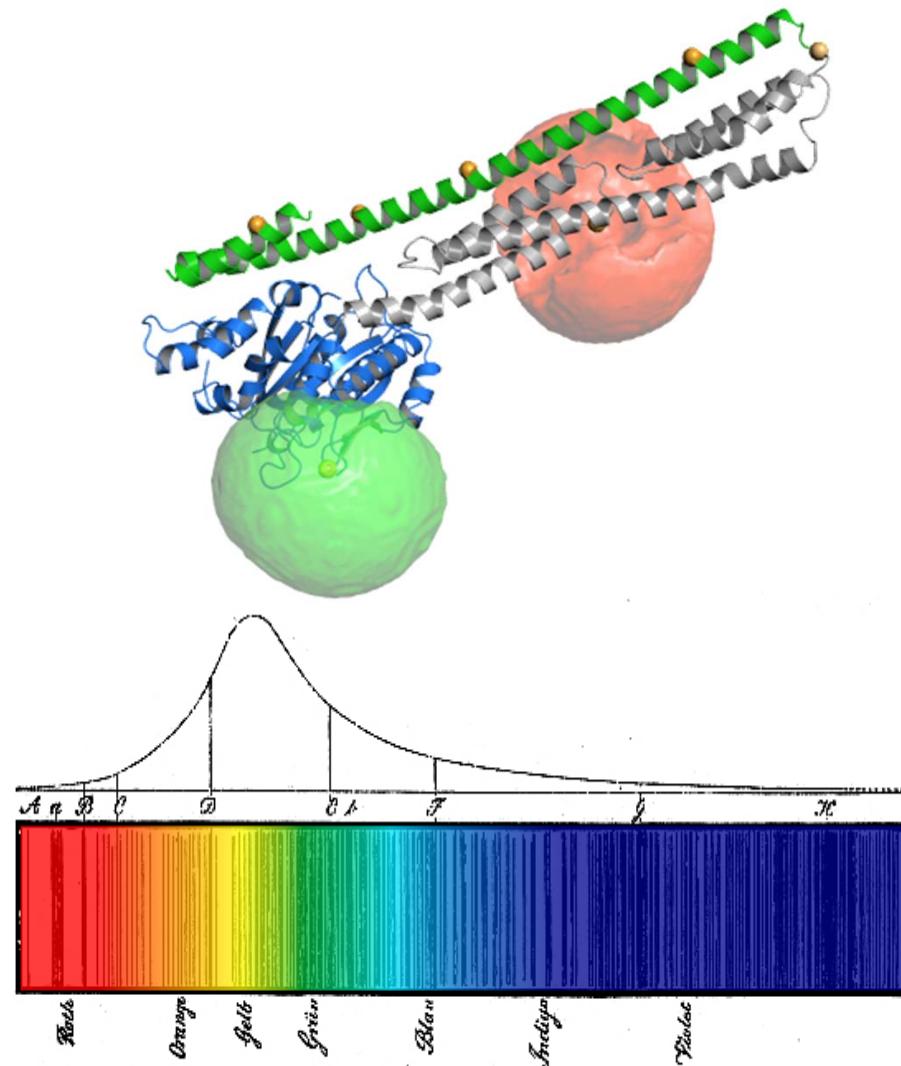
Pflichtmodul PC-M
**Spektroskopie und Mikroskopie
komplexer Systeme I (SMKS* I)**

Kapitel 1: Grundlegende Prinzipien:

Motivation, historischer Abriss, EM-Wellen, Spektralbereiche, Resonanz, allgemeine Methoden

Claus Seidel, Jan Meisner, Ralf Kühnemuth, Peter Gilch
Lehrstuhl für molekulare physikalische Chemie
HHU Düsseldorf

Warum steht die Spektroskopie mit elektromagnetischen Wellen im Zentrum eines Pflichtmoduls?



Zu Fraunhofer's Abh. Denkschr. 1814-15.

Warum stehen die Spektroskopie und Mikroskopie im Zentrum eines Pflichtmoduls

Meilensteine des menschlichen Wissens und Fähigkeiten zum Aufbau und Dynamik von Materie: interdisziplinäres Feld der Chemie, Biologie und Physik

Analytik / Chemischer Aufbau der Materie / Strukturaufklärung:

- **NMR** (NP für Physik 1952, NPs für Chemie 1991, 2002, NP für Medizin 2003)
- **Optische Spektroskopie (UV/VIS, IR)**
- **Massenspektrometrie** (NP für Chemie 2002, John B. Fenn and Koichi Tanaka
"Entwicklung von weichen Desorptions-Ionisationsmethoden für massenspektrometrische Analyse von Biomolekülen.

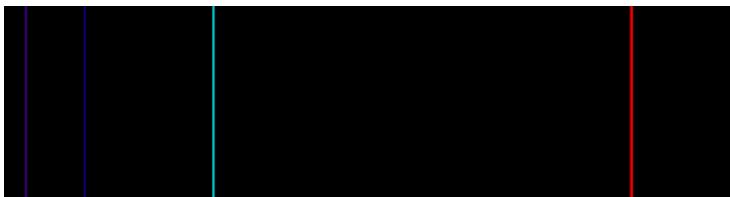
Mikroskopie - direkte Abbildung der Materie:

- **Rastertunnelmikroskopie (STM)** (NP für Physik 1986, Gerd Binnig, Heinrich Rohrer. Design des STM). Rasterkraftmikroskopie
- **Super-resolved Optische Mikroskopie** (NP für Chemie 2014)
- **Elektronenmikroskopie** (NP für Physik 1986, Ernst Ruska: Design und Bau eines EM. NP für Chemie 2017, Jacques Dubochet, Joachim Frank and Richard Henderson: Entwicklung von cryoEM für hochauflöste Strukturbestimmung von Biomolekülen)

Spektroskopie und Aufbau der Materie

Einen Großteil unseres Wissens über den Aufbau der Materie verdanken wir spektroskopischen Untersuchungen!

Beispiel: Aufbau von Atomen



Balmer-Serie des H-Atoms



Spektroskopie und Analytik

Viele (die meisten?) Methoden der instrumentellen Analytik nutzen spektroskopische Verfahren. Dies gilt für die qualitative und die quantitative Analytik.

Beispiele



(Flammen-)
Atomabsorptions-
spektroskopie
(AAS)



Photometrie

Weitere:
**NMR, ESR, UV-VIS, IR, Raman, Röntgenspektroskopie
FRET**

Instrumentelle Analytik ohne Spektroskopie:

Frequenzbereiche und molekulare Resonanzen

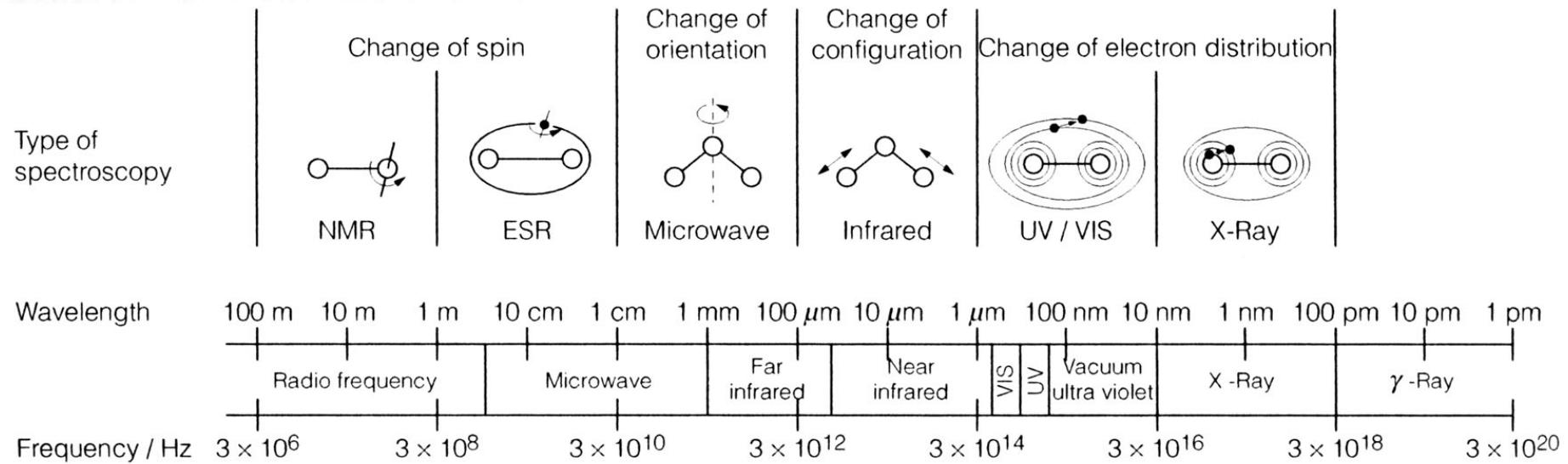


Fig. 1. The electromagnetic spectrum and the type of spectroscopy associated with different spectral regions.

Lichtanwendungen (Farbnachweis bzw. Spektroskopie)

- Untersuchungen zum Ozonloch, Atmosphärenanalytik,
- Astronomie

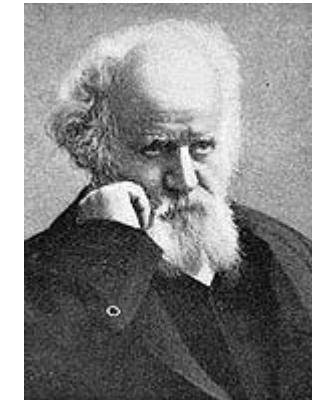
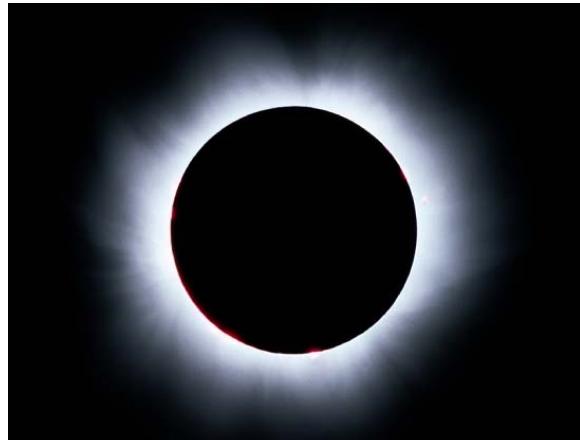
- Überwachung von Schadstoffausstoß
- Überwachungen von Verbrennungsprozessen
- Farbgebung, Farbstabilität
- Abwasseranalytik
- Milchalterung
- Abfalltrennung (Polymere)

- Vorteil: Berührungslos, zerstörungsfrei selektiv und schnell

Spektroskopie ohne Alternative: Astronomie

Unser Wissen über die Zusammensetzung von Himmelskörpern fußt hauptsächlich auf spektroskopischen Untersuchungen!

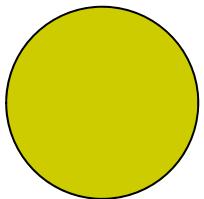
Entdeckung des Heliums (1868)



Pierre Janssen
1824-1907

Suche nach Exoplaneten

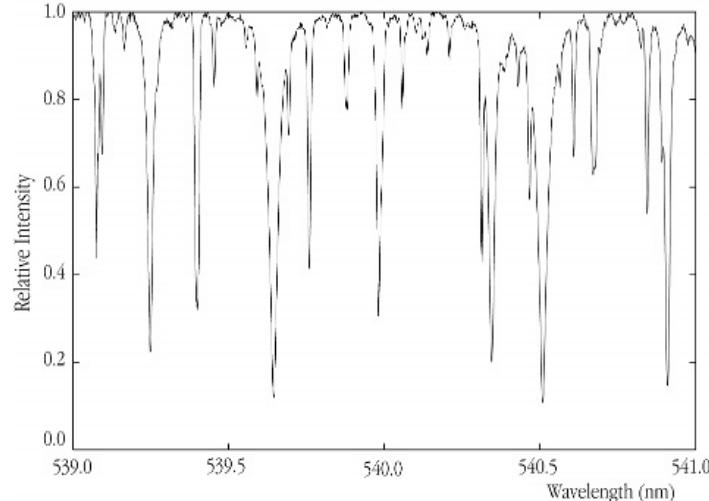
Planeten, die einen Stern umkreisen, bewirken periodische Bewegungen dieses Sterns (**warum?**). Diese können über die Dopplerverschiebung von Spektrallinien nachgewiesen werden.



Dopplerverschiebung
(longitudinale):

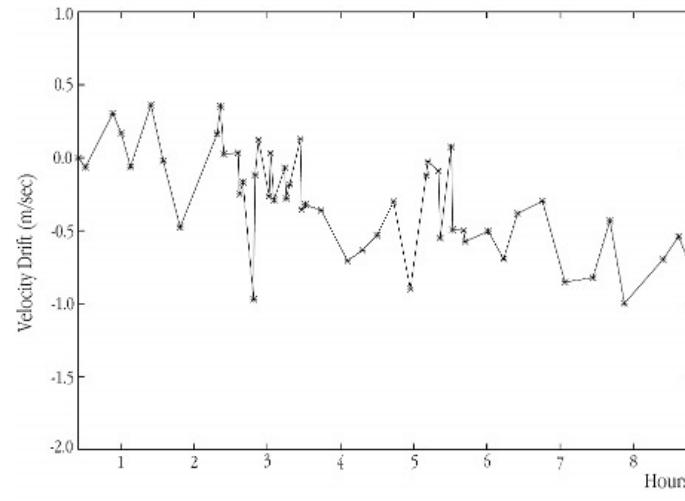
Es werden Spektrographen mit hoher Auflösung benötigt!

Die ESO hat 2003 einen solchen in Betrieb gesetzt.



High-Resolution Spectrum of the Star HD 100623
(ESO 3.6-m + HARPS)

ESO PR Photo 08d/03 (27 March 2003)



Stability of HARPS Velocity Measurements During an Observing Night

ESO PR Photo 08e/03 (27 March 2003)



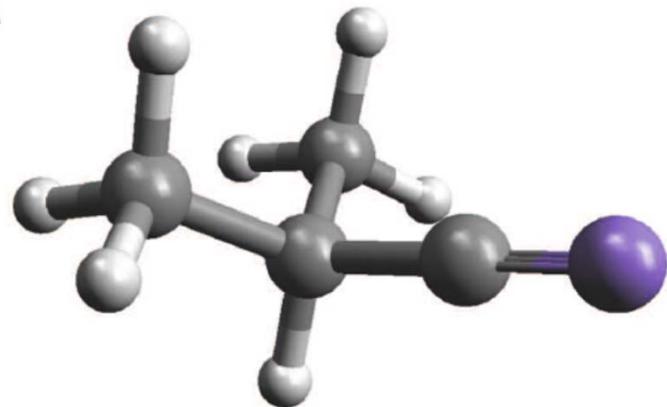
Ein aktuelles Beispiel aus der Astrochemie



Man kennt mittlerweile ca. verschiedene Moleküle im interstellaren Raum.

Viele von diesen wurden durch Radioteleskope nachgewiesen. Das Bild zeigt ein Array solcher Teleskope (ALMA in Chile). Mit solchen Teleskopen können **Rotationsübergänge** von Molekülen vermessen werden.

A



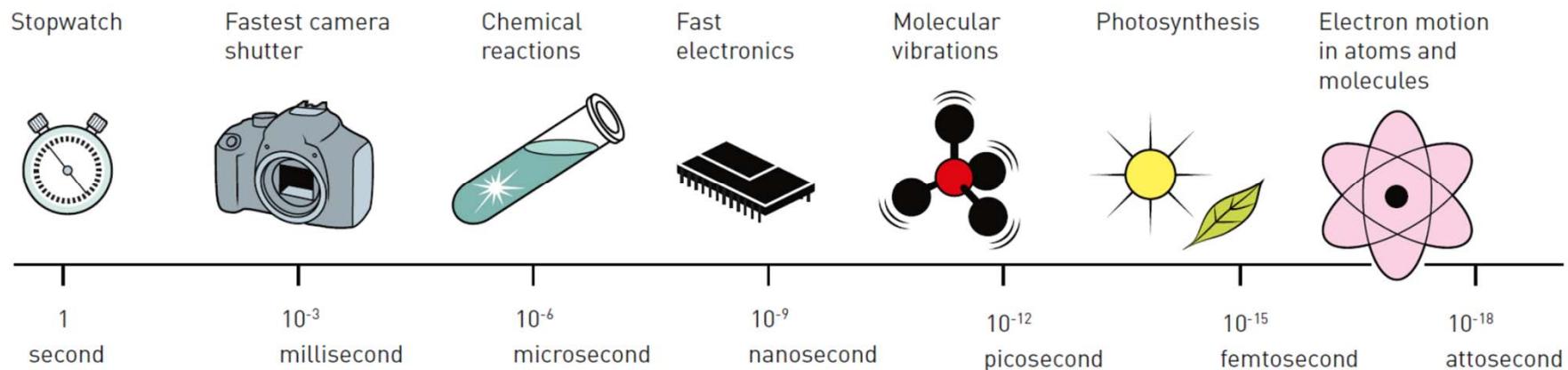
Mit dem Instrument wurde kürzlich *i*-Propylnitril im interstellaren Raum nachgewiesen. Dies macht das Vorkommen von Aminosäuren dort wahrscheinlicher.

A. Belloche et al. Science 26 (2014) 1584

Dynamik der Materie

Spektroskopie ist auch besonders geeignet, Veränderungen der Materie als Funktion der Zeit (Dynamik der Materie) zu verfolgen.

Chemische Reaktionen sind ein „Extremfall“ der Dynamik der Materie. (Zeitaufgelöste) Spektroskopie ist daher das Instrument der chemischen Kinetik und der Reaktionsdynamik.



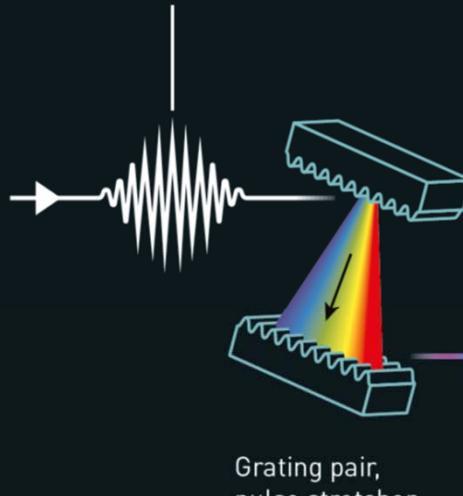
The faster the light pulses, the faster the movements that can be observed. The almost inconceivably short laser pulses are as fast as a few femtoseconds and can even be a thousand times faster, attoseconds. This allows sequences of events, which could once only be guessed at, to be filmed; the movement of electrons around an atomic nucleus can now be observed with an attosecond camera. **Nobel Preis für Physik 2018: “for groundbreaking inventions in the field of laser physics”**

Donna Strickland, Gérard Mourou

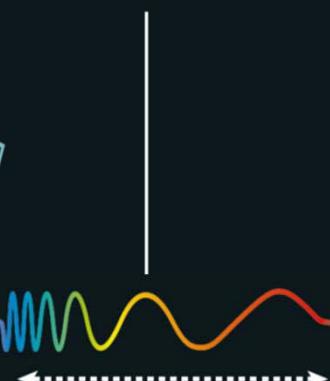
for their method of generating high-intensity, ultra-short optical pulses”

CPA - chirped pulse amplification

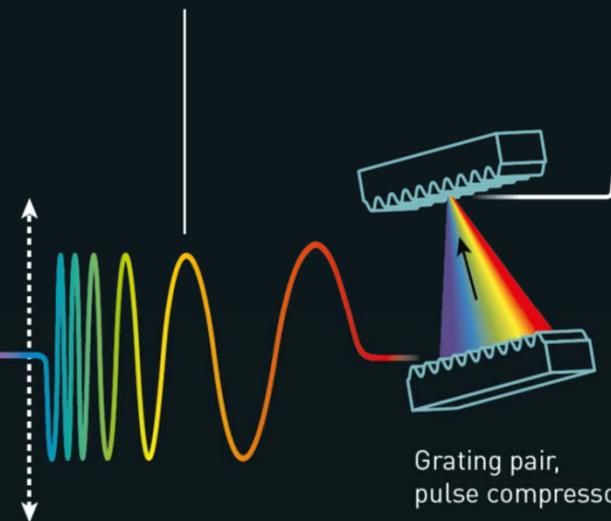
1 Short light pulse from a laser.



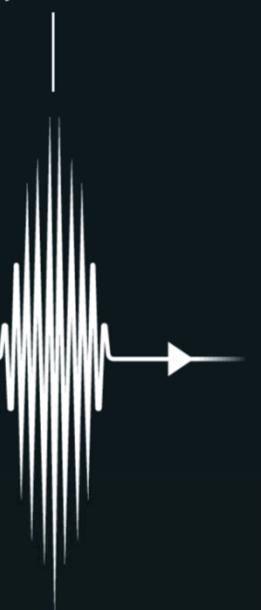
2 The pulse is stretched, which reduces its peak power.



3 The stretched pulse is amplified.



4 The pulse is compressed and its intensity increases dramatically.



This allows sequences of events, which could once only be guessed at, to be filmed; the movement of electrons around an atomic nucleus can now be observed with an attosecond camera

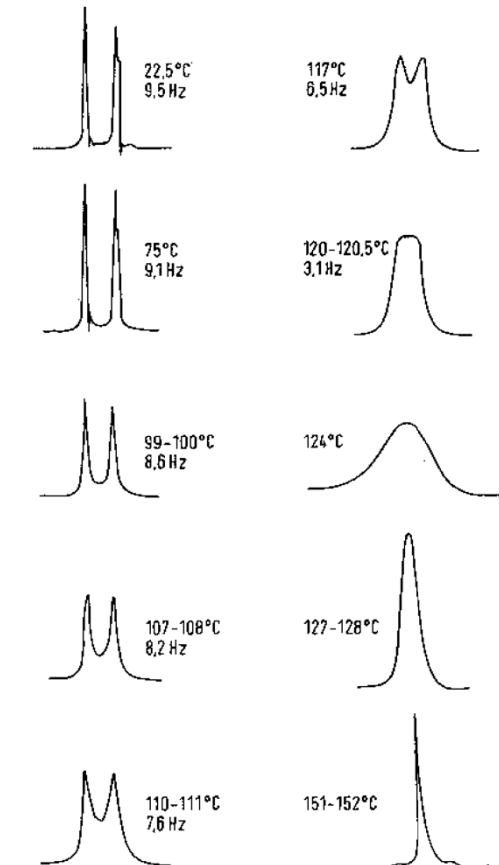
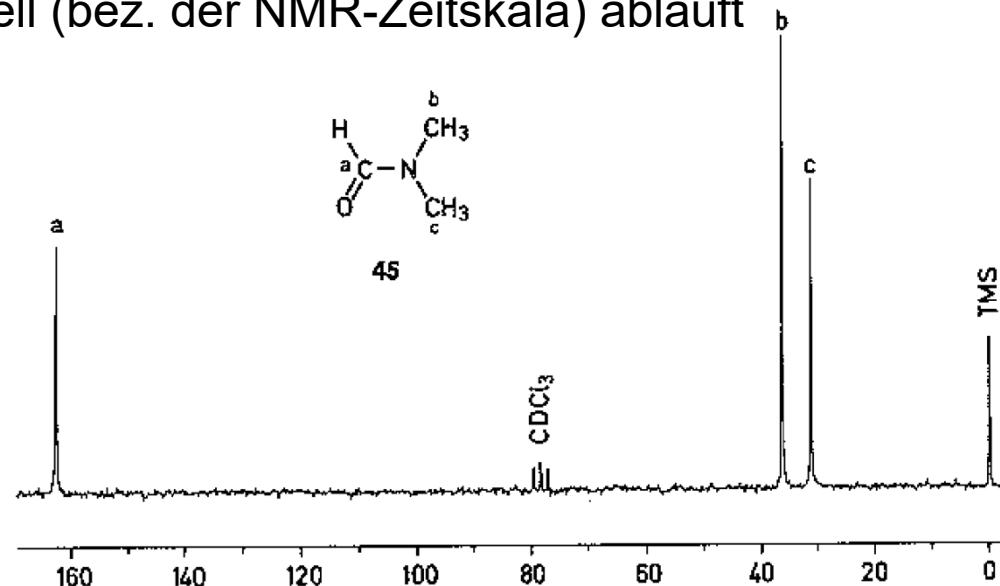
Dynamik der Materie

Spektroskopie ist auch besonders geeignet, Veränderungen der Materie als Funktion der Zeit (Dynamik der Materie) zu verfolgen.

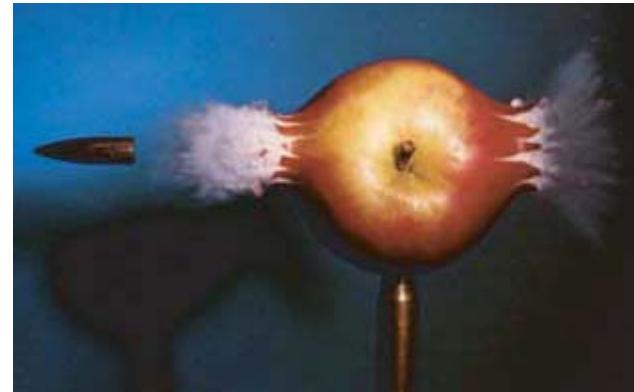
Chemische Reaktionen sind ein „Extremfall“ der Dynamik der Materie. (Zeitaufgelöste) Spektroskopie ist daher das Instrument der chemischen Kinetik und der Reaktionsdynamik.

Ein Beispiel: „Koaleszenz“ in der NMR-Spektroskopie

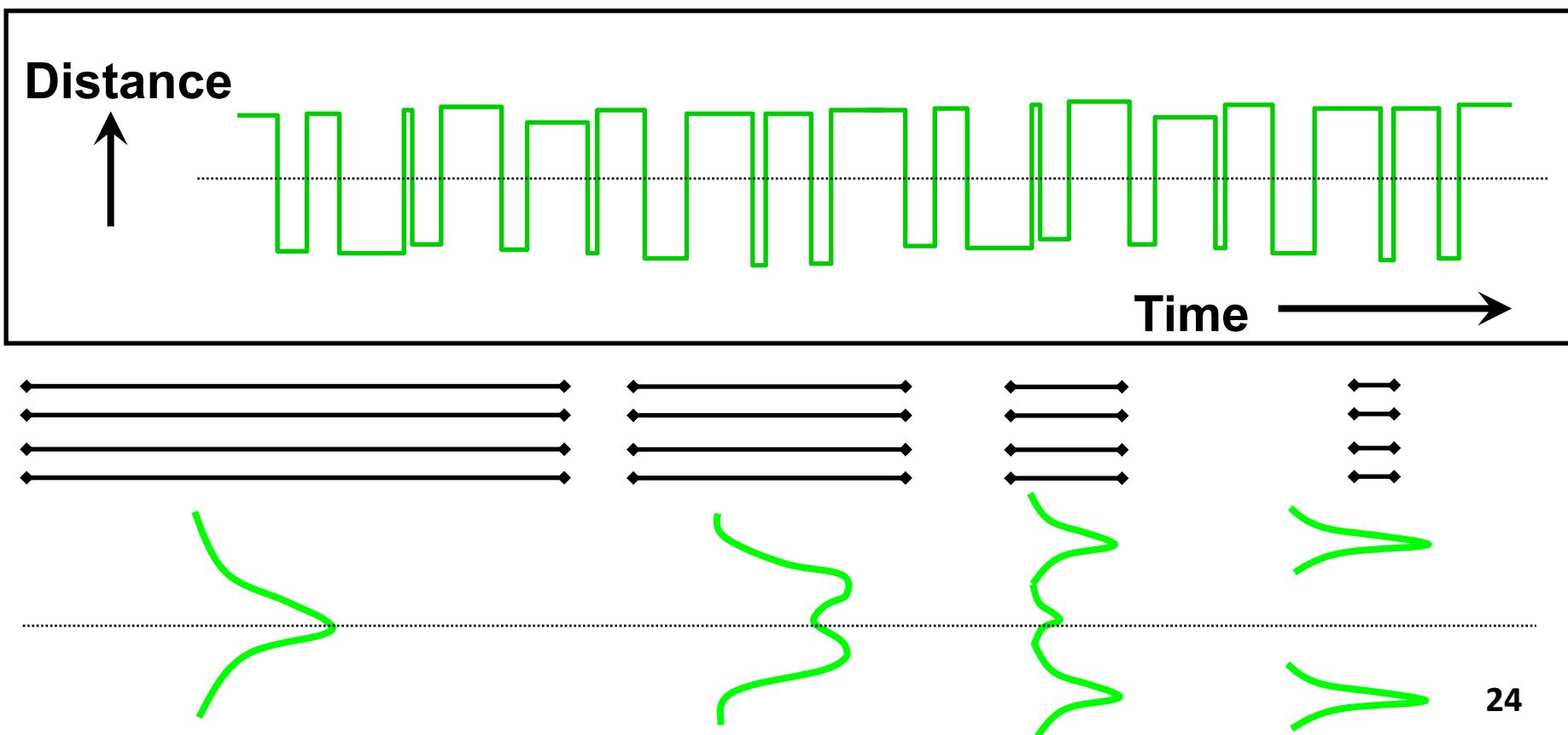
In DMF in der Amidbindung: C-N-Bindung signifikanter Mehrfachbindungscharakter. Behinderung der Bindungsrotation, die nur bei hohen Temperaturen sehr schnell (bez. der NMR-Zeitskala) abläuft



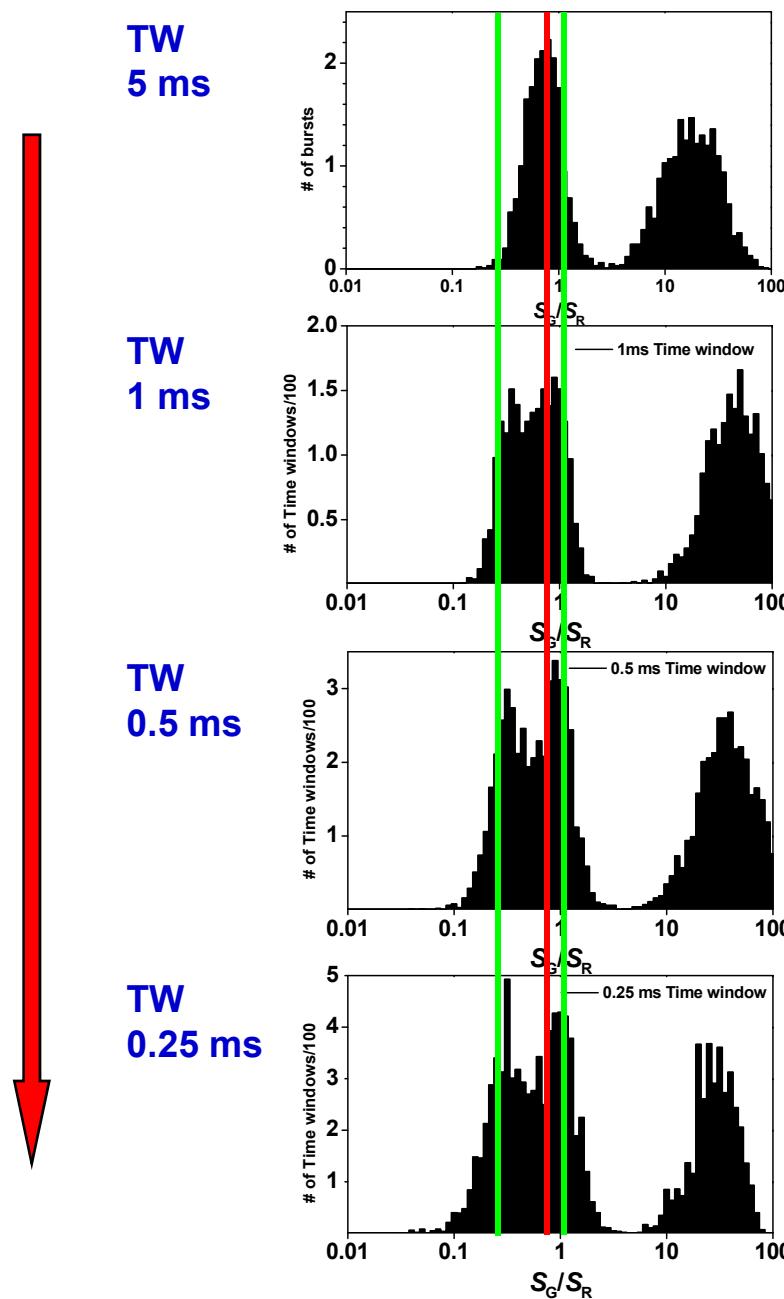
The Stroboscope Effect to Resolve Dynamics



from X.S. Xie



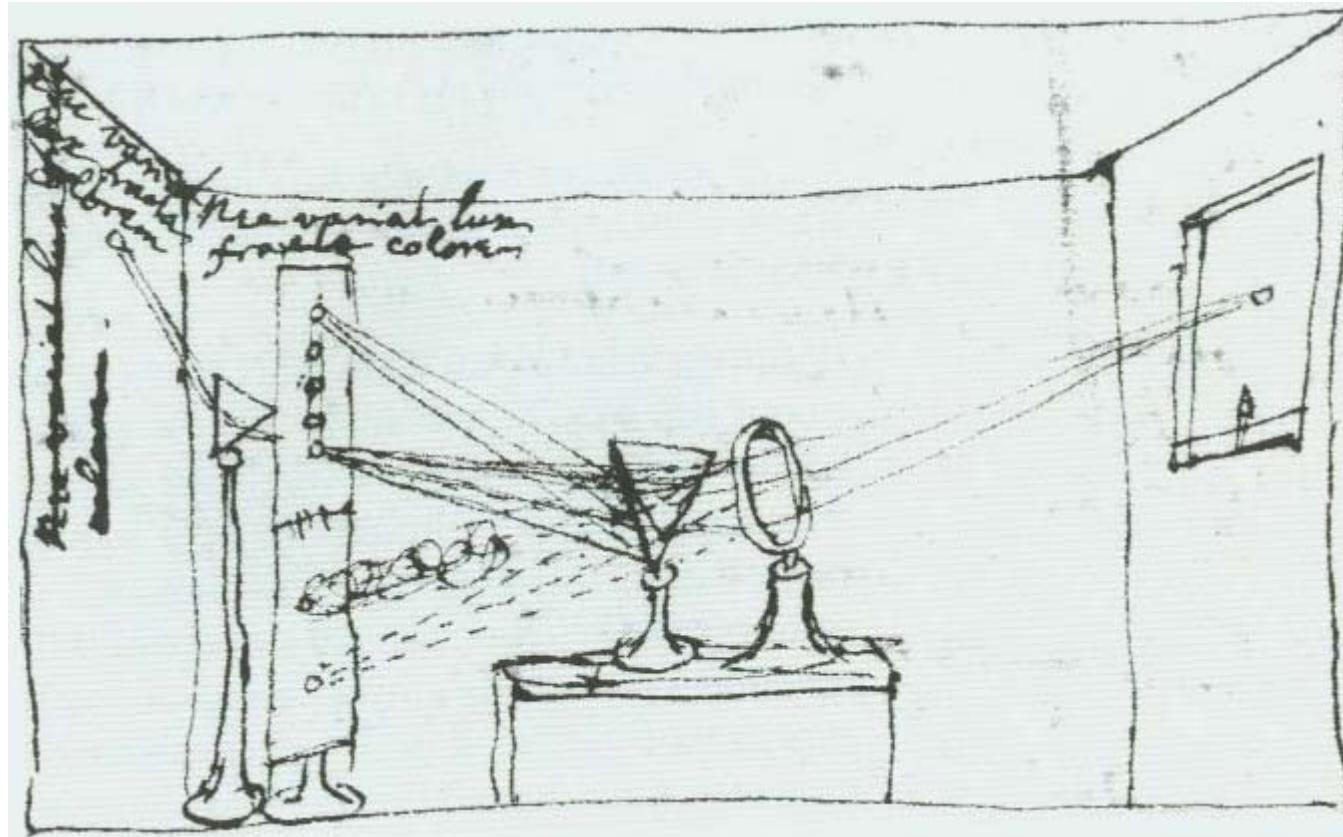
Dynamische Zeitfensteranalyse für FRET



„Aus der Geschichte lernen“ I

**Newtons Experiment zur Spektralzerlegung (1666) –
Ein früher Spektrograph**

**Was benötigt man
für Spektroskopie?**

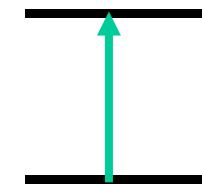


(Skizze von Newton)

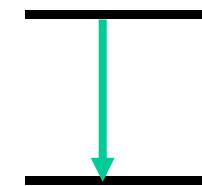
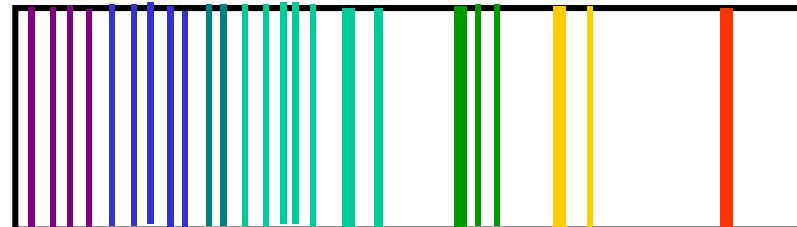
„Aus der Geschichte lernen“ II

Kirchhoffs und Bunsens Experimente zur Spektralanalyse (1859)

Absorptionsspektrum



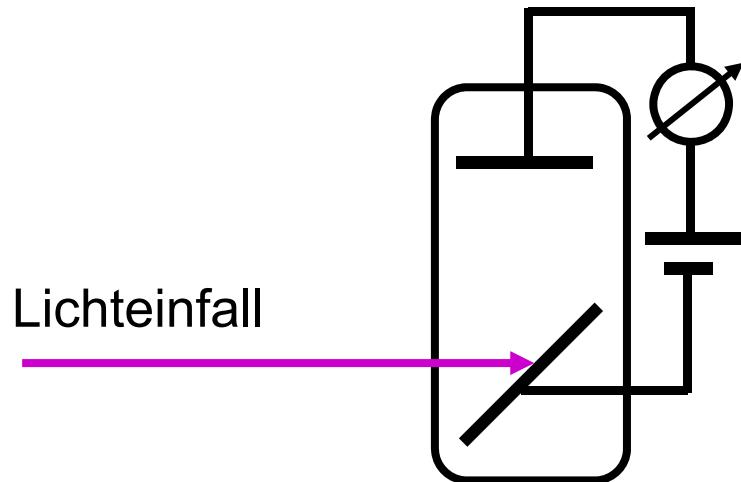
Emissionsspektrum



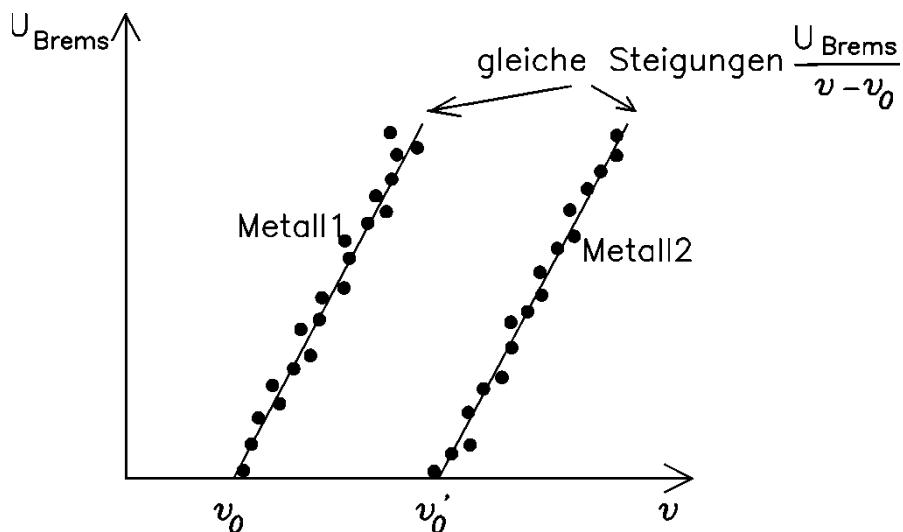
Jedes Atom hat ein eigenes Muster: Neue Linien gehören also zu neuen Elementen.

„Aus der Geschichte lernen“ III

Einstiens theoretische Arbeit zum photoelektrischen Effekt (1905)



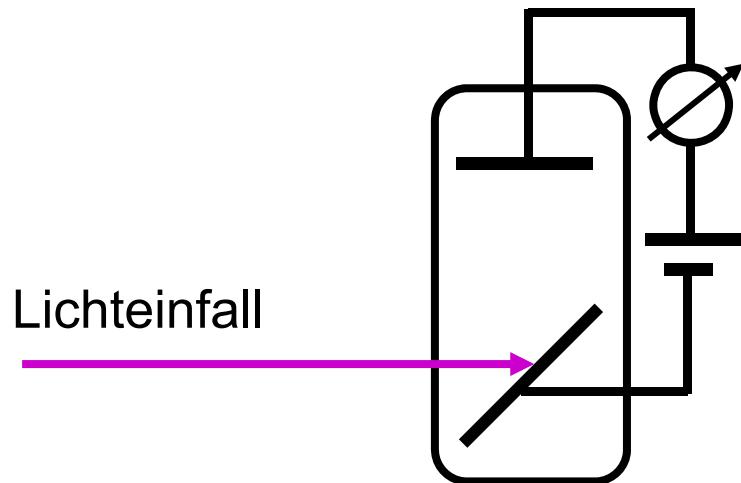
Sehr salopp gesagt, fand Einstein heraus, das man Licht zählen kann
(photoelektrischer Effekt, NP für Physik 1921, Albert Einstein)



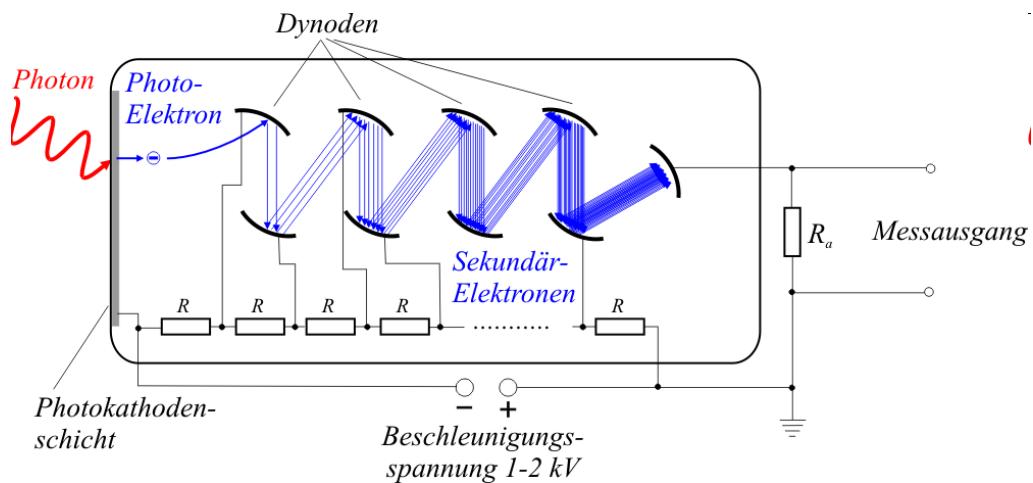
- Elektronen fliegen gegen Gegenspannung
- Work function ist materialabhängig,
- Licht ist gequantelt,
- Bestimmung der Größe von h (Planck-Konst. $h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ Js}$)

„Aus der Geschichte lernen“ III

Einstiens theoretische Arbeit zum photoelektrischen Effekt (1905)



Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher)



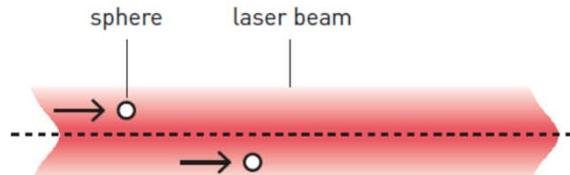
„Aus der Geschichte lernen“ IV (NP Physik 2018: Tools made of light)

Laser als Präzisionswerkzeug in den Lebenswissenschaften:

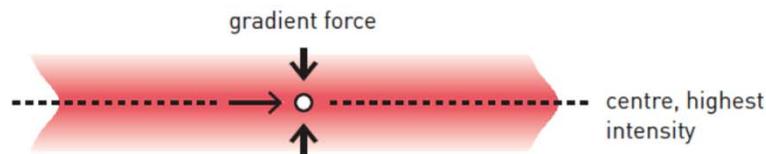
Arthur Ashkin (geb. 1922) optische Falle (optische Pinzette (optical tweezers)):

- 1 Small transparent spheres are set in motion when they are illuminated with laser light.

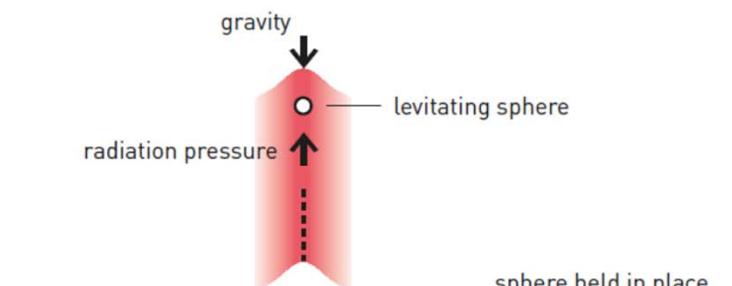
Their speed corresponds to Ashkin's theoretical estimation, demonstrating that it really is radiation pressure pushing them.



- 2 One unexpected effect was the gradient force that pushes the spheres towards the centre of the beam, where the light is most intense. This is because the intensity of the beam decreases outwards and the sum of all the forces pushing the spheres sends them towards its centre.



- 3 Ashkin makes the spheres levitate by pointing the laser beam upwards. The radiation pressure counteracts gravity.



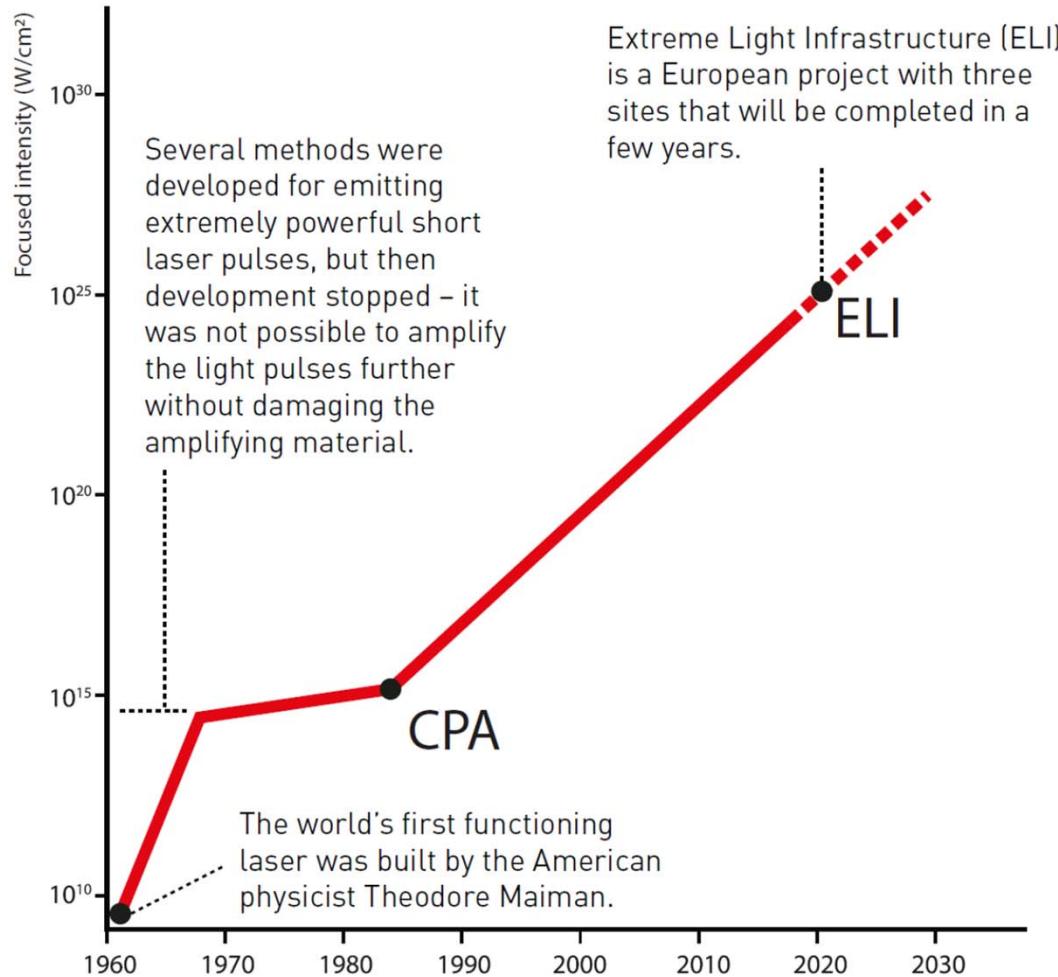
- 4 The laser beam is focused with a lens. The light captures particles and even live bacteria and cells in these optical tweezers.



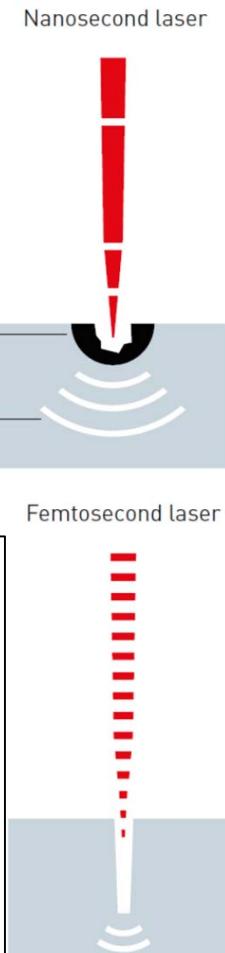
The radiation pressure that the laser light exerts on the particles also varies, pressing them towards the middle of the beam, which holds the particles at its centre .

„Aus der Geschichte lernen“ IV (NP Physik 2018: Tools made of light)

Laser als Präzisionswerkzeug in den Naturwissenschaften: Materialbearbeitung mit Hochleistungspulsen



The short pulses from a femtosecond laser cause less damage in the material than the million-times longer pulses from a nanosecond laser.



Ultrashort and intense laser pulses are used in eye surgery, data storage and the manufacture of medical stents for operations in the body's vessels.

„Aus der Geschichte lernen“ V: NMR Spektroskopie und Imaging

Nobel Prizes



Physik 1952



Felix Bloch und **Edward Purcell**
Stanford Harvard University
USA USA



Chemie 1991



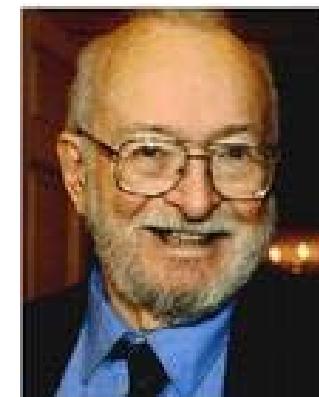
Richard R. Ernst
ETHZ
Schweiz

Chemie 2002



Kurt Wüthrich
ETHZ
Schweiz

Medizin 2003



Paul Lauterbur und **Peter Mansfield**
Urbana-Champaign Nottingham
USA England



„Aus der Geschichte lernen“ V

NMR-Spektroskopie (ab 1938)

Ursprüngliche Motivation für die NMR-Spektroskopie war die Bestimmung der gyromagnetischen Verhältnisse γ von Atomkernen.

Proportionalitätsfaktor zwischen magnetischen Moment $\vec{\mu}$ und Spin \vec{S} eines Elementarteilchens:

Beeinflusst die Zeeman-Energie

und damit die Resonanzfrequenz

Als „Dreckeffekt“ sind dabei die chemischen Verschiebungen und die Spin-Spin-Kopplungen entdeckt worden!

Beispiel: Geometrische und chemische Struktur von Molekülen

Erstes ^1H -NMR-Spektrum
einer organische Verbindung: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$.
J.T. Arnold et al. J. Chem. Phys. 19 (1951) 507

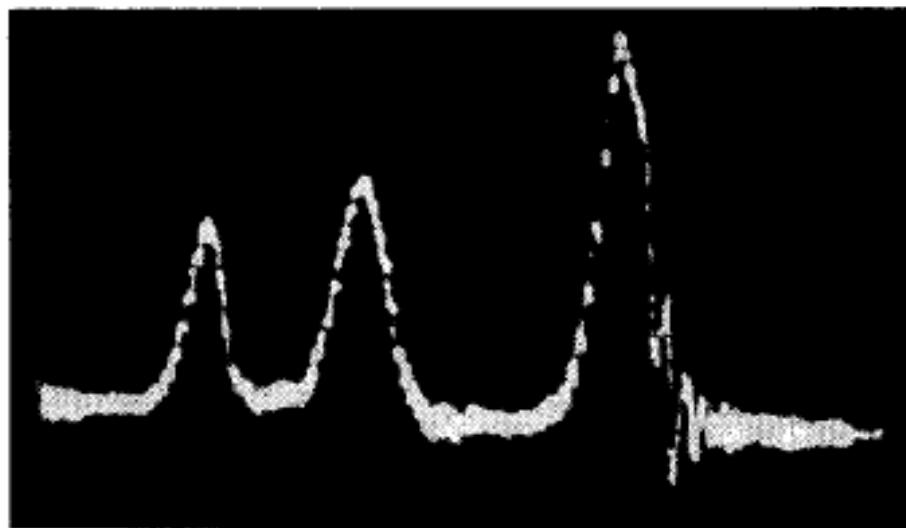


FIG. 1. Oscillograph trace of the nuclear induction signal from ethyl alcohol. The total trace is 75 milligauss wide and was traversed in 2 seconds. The peaks from left to right represent OH, CH₂, CH₃.

Problem: Thermische Besetzung unten und oben ist sehr ähnlich,
also größeres Magnetfeld

Geschichte der Spektroskopie + Bildgebung - Übersicht



Dietrich von Freibergs
Arbeiten zum Regenbogen



Willebrord Snellius
Brechungsgesetz



Isaac Newton
Spektralauf-
spaltung

1304

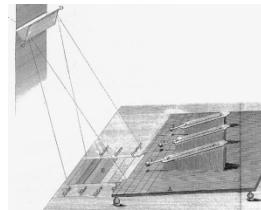
~1620

1666



Christian Huygens
Wellentheorie des
Lichts

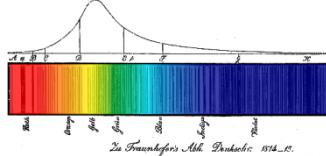
Thomas Melville
Erstes Linien-
spektrum



Wilhelm Herschel
Infrarot-Strahlung

1690

William Hyde Wollaston
Johann Wilhelm Ritter
UV-Strahlung



Joseph von Fraunhofer
Beugungsgitter
Linien im Sonnenspektrum

1801

1814

1855

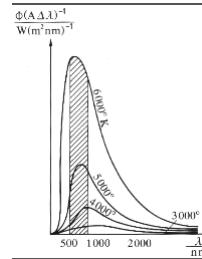
35

Gustav Robert Kirchhoff
Robert Bunsen
Zusammenhang Emission &
Absorption

And God said:
 $\nabla \cdot D = \rho$
 $\nabla \cdot B = 0$
 $\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}$
 $\nabla \times H = i + \frac{\partial D}{\partial t}$
And there was light.

James Clerk Maxwell
 Licht ist EM-Welle

Captain Abney
 Lieut.-Colonel Festing
 IR-Spektrum



Max Planck
 Quantentheorie des
 Schwarzen Strahlers

1864



Albert Einstein
 Deutung des
 Photoeffekts

1882

Niels Bohr
 Atommodell

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

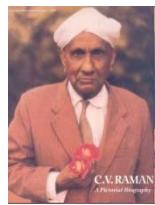
1900

Heisenberg, Schrödinger,
 Born, Dirac, de Broglie, etc.
 Quantenmechanik

1905

1913

1925-27



C. V. Raman
 Inelastische
 Lichtstreuung an
 Molekülen

Isidor Rabi
 NMR an
 Molekularstrahl

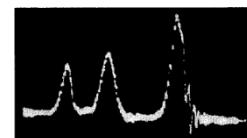


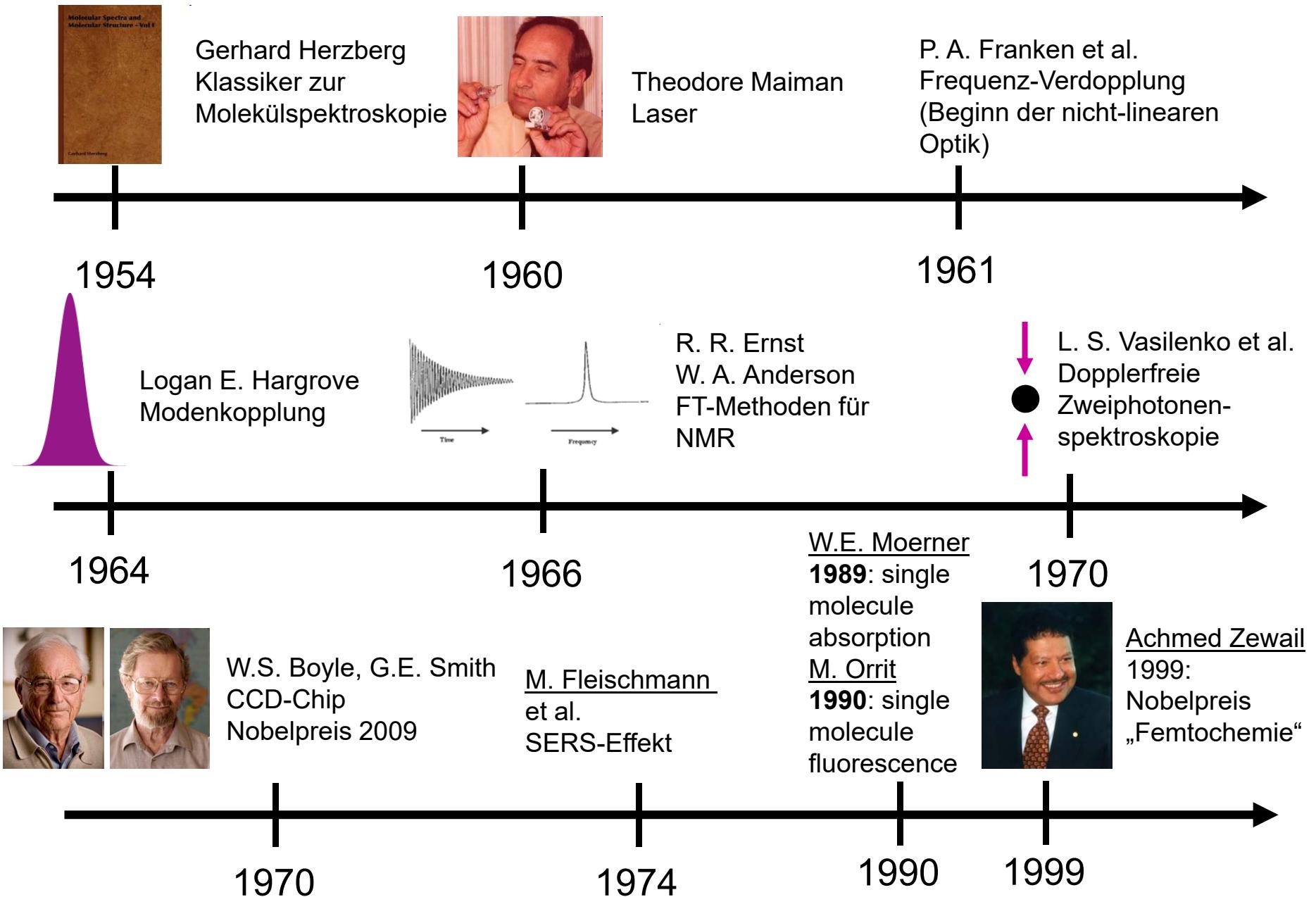
FIG. 1. Oscilloscope trace of the nuclear induction signal from ethyl alcohol. The total trace is 75 milligauss wide and was traversed in 2 seconds. The peaks from left to right represent O-H, CH₂, CH₃.

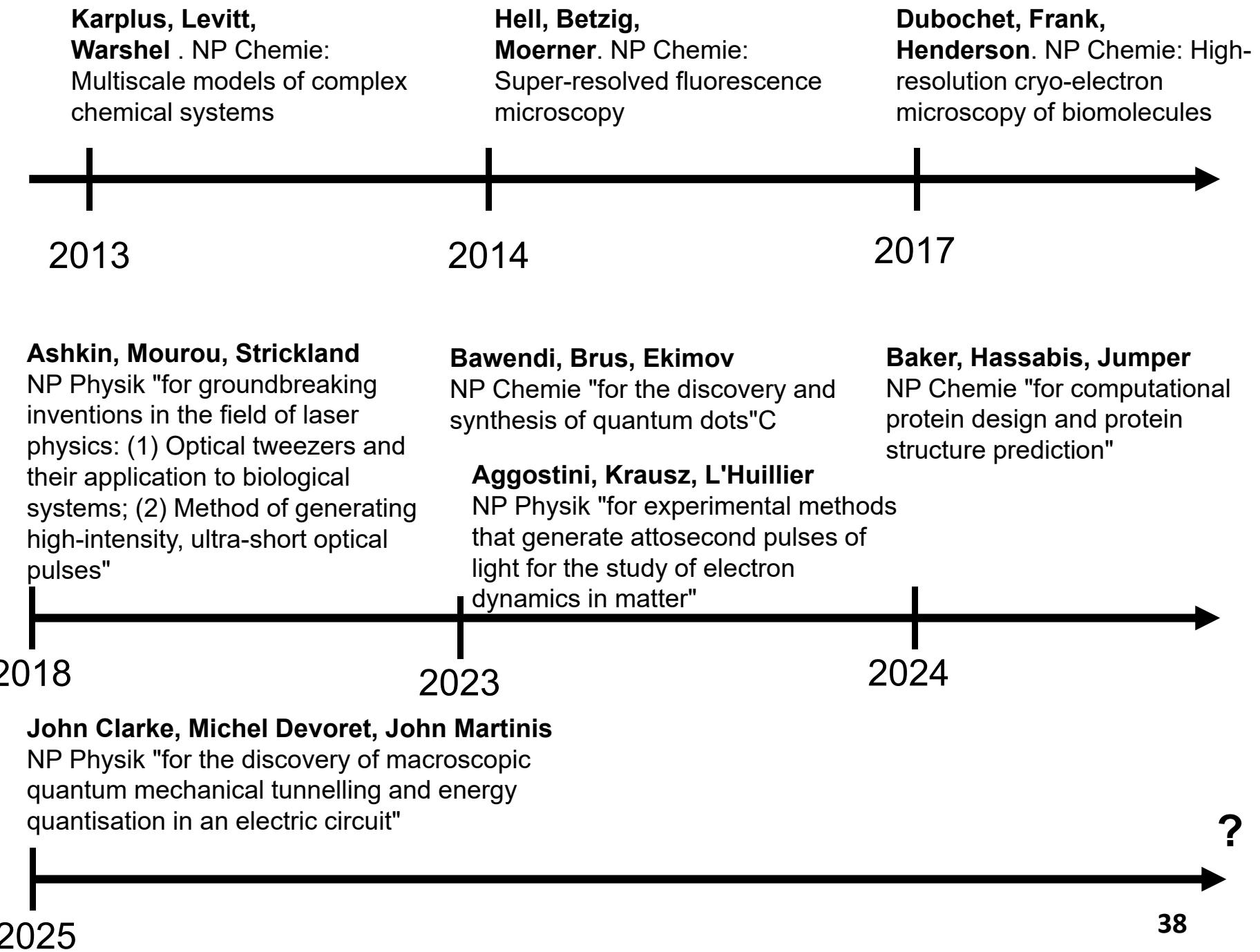
J. Arnold et al.
 Chemische Verschiebungen
 von ¹H

1928

1938

1951





Chemistry Nobelprize 2013

"for the development of multiscale models for complex chemical systems".

Martin Karplus, Harvard U., Cambridge, MA, USA

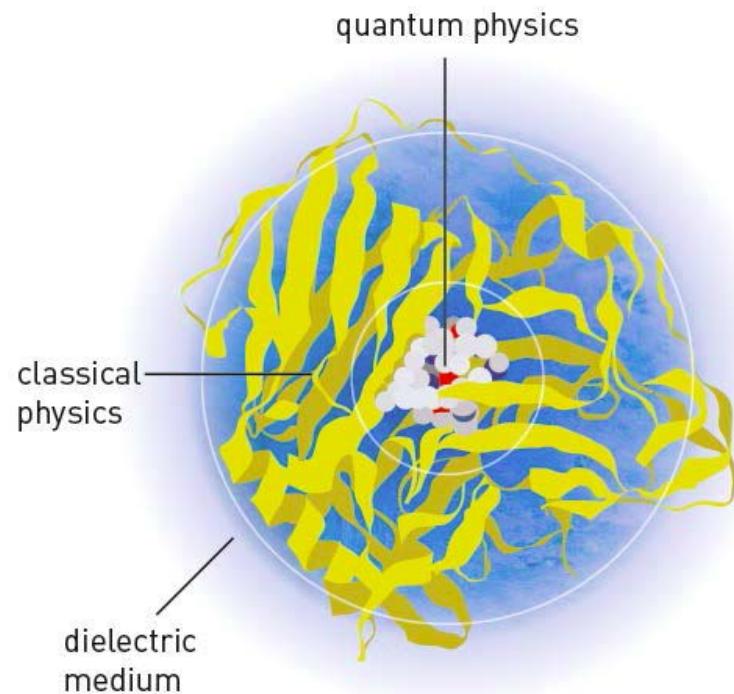
Michael Levitt, Stanford U., Stanford, CA, USA:

Arieh Warshel, U. Southern Ca., Los Angeles, CA, USA

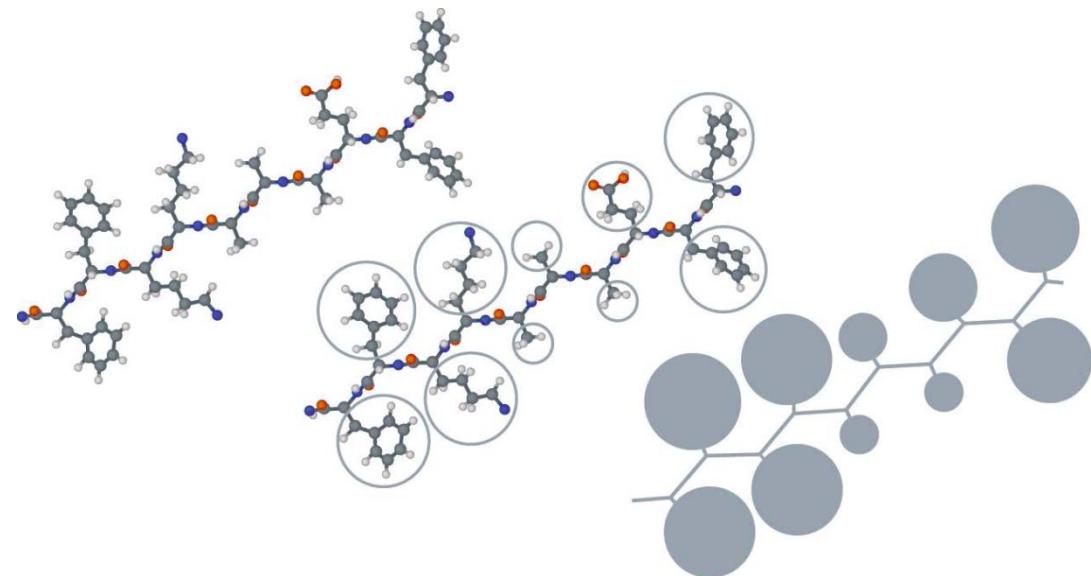
Achievements

All: Partitioning between electrons that are included in the classical modelling and electrons that are explicitly described by a quantum chemical model

Levitt+Warshel: Simplification of large systems



Vielschichtige Systembeschreibung:
Multi-Kupfer-Oxidase in Wasser
All Atom Molecular Dynamics (MD) Simulations



Modellbildung:

Vereinfachung einer Polypeptidkette (oben) durch Zuordnung eines Interaktionsvolumens (Mitte). Resultierende Perlenkettenartige Struktur (unten).

Coarse Graining (CG) Simulations

Chemistry Nobelprize 2014

"for the development of super-resolved fluorescence microscopy".



Eric
Betzig
(Janelia Farm)

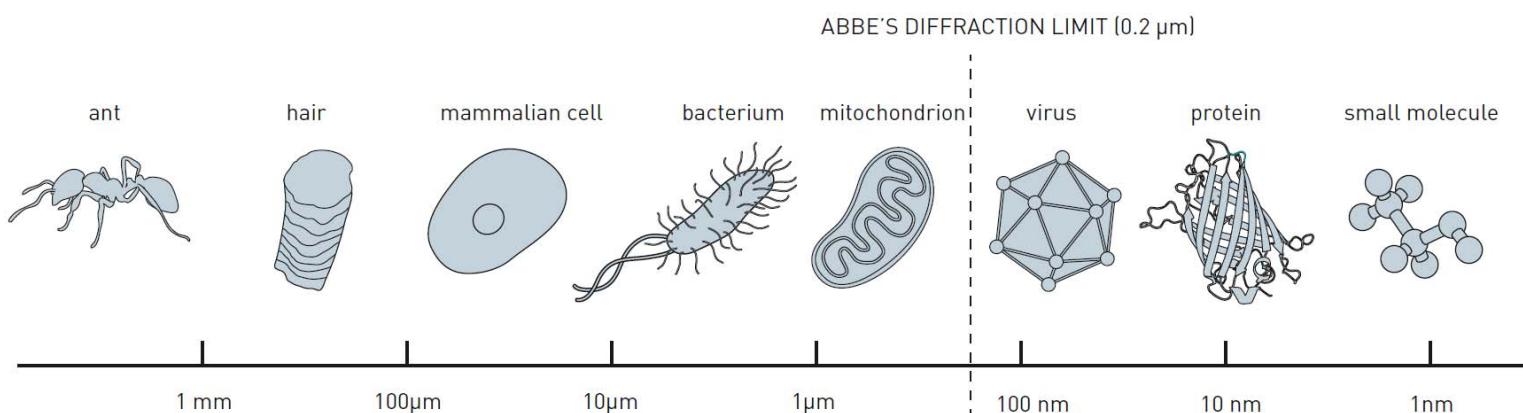


Stefan
Hell
(MPIbpc,
Göttingen)



W. E.
Moerner
(Stanford U.)

For a long time optical microscopy was held back by a presumed limitation: that it would never obtain a better resolution than half the wavelength of light. Helped by fluorescent molecules the Nobel Laureates in Chemistry 2014 ingeniously circumvented this limitation. Their ground-breaking work has brought optical microscopy into the nanodimension.



Chemistry Nobelprize 2017

"for developing cryo-electron microscopy for the high-resolution structure determination of biomolecules in solution".

The screenshot shows the Nobelprize.org homepage with a pink header. The main title is "Chemistry Nobelprize 2017" with the subtitle "for developing cryo-electron microscopy for the high-resolution structure determination of biomolecules in solution". Below this, there's a navigation bar with links to Home, Nobel Prizes and Laureates, Nomination, Ceremonies, Alfred Nobel, Educational, and Events. A search bar is also present. The main content area features a banner for the 2017 Chemistry Nobel Prize, which includes portraits of the laureates Jacques Dubochet, Joachim Frank, and Richard Henderson, and a link to the full announcement. To the right, there's a "LIVE" stream for the announcements and a "Full schedule" for the 2017 Nobel Prize announcements. A sidebar on the left provides links to the Chemistry Prizes for 2017, including the Summary, Prize Announcement, Press Release, Advanced Information, Popular Information, and profiles for the laureates.

Jacques Dubochet (makes glass from water)

Joachim Frank (refines image analysis by „clever“ particle averaging)

Richard Henderson (first image at atomic resolution (Bacteriorhodopsin, 1990)

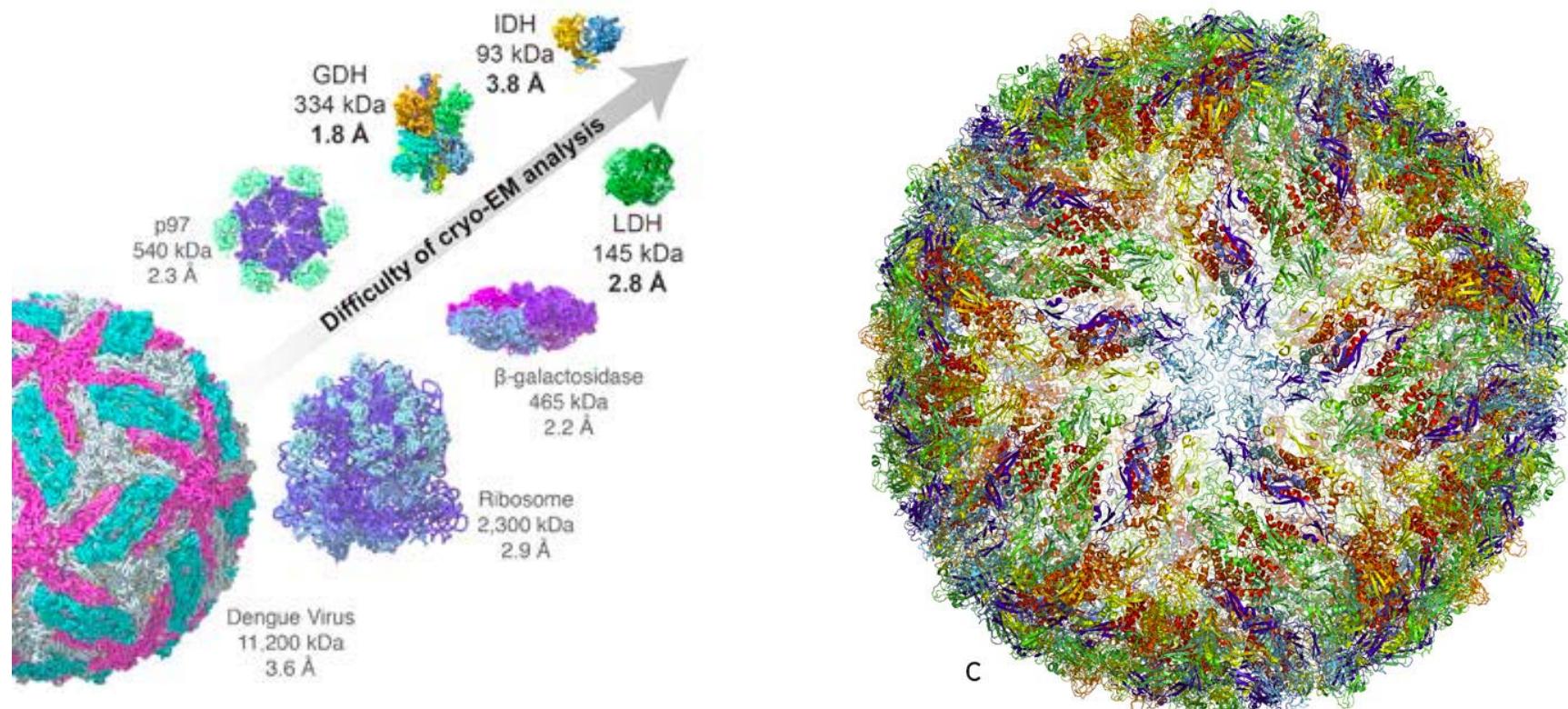
Chemistry Nobelprize 2017

"for developing cryo-electron microscopy for the high-resolution structure determination of biomolecules in solution".

Jacques Dubochet, University of Lausanne, Switzerland

Joachim Frank, Columbia University, New York, USA

Richard Henderson, MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, UK



Jacques Dubochet (makes glass from water)

Joachim Frank (refines image analysis by „clever“ particle averaging)

Richard Henderson (first image at atomic resolution (Bacteriorhodopsin, 1990)

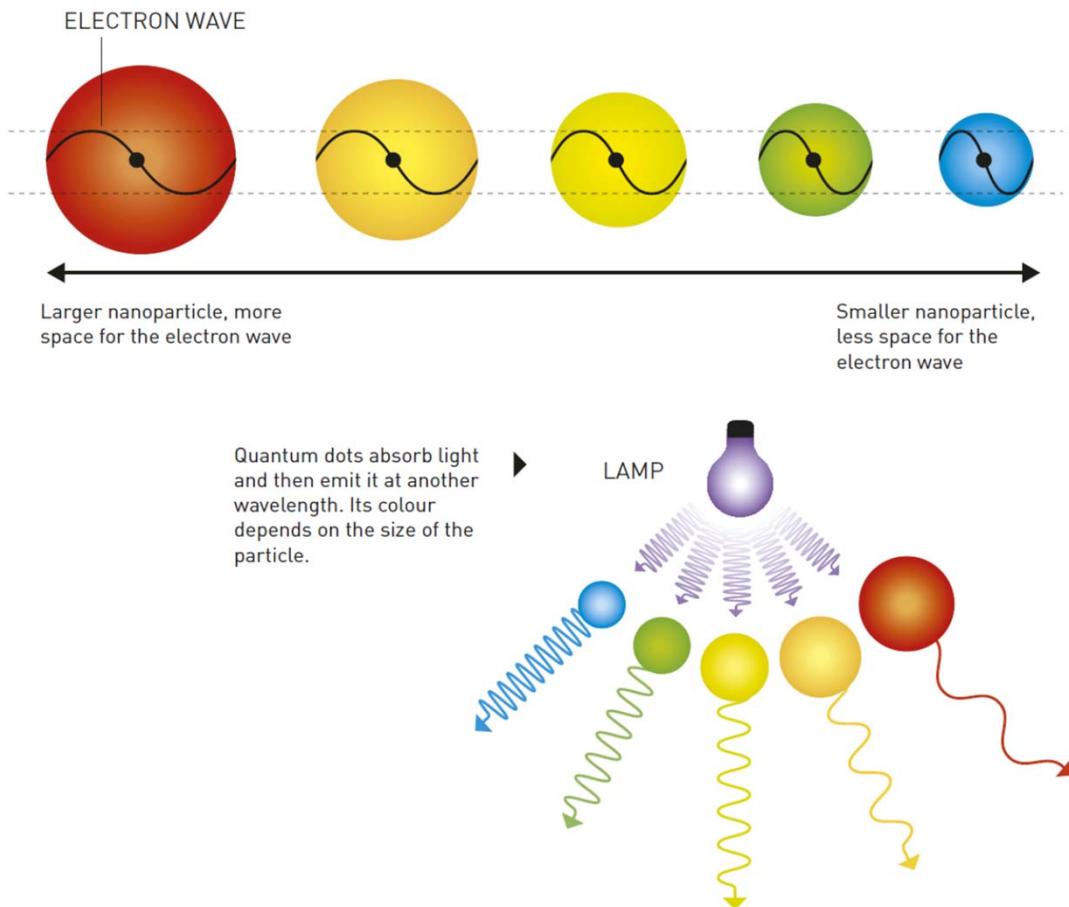
Chemistry Nobelprize 2023

"for the discovery and synthesis of quantum dots".

Moungi G.Bawendi, Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, MA, USA

Luis E. Brus, Columbia University, New York, NY, USA

Alexei I. Ekimov, Nanocrystals Technology Inc., New York, NY, USA (vorher St. Petersburg)



Anwendungen um farbiges Licht zu erzeugen. Sehr photostabile Emitter für:

QLED-Technologie:

Displays, Bildschirme

Biochemie und Medizin:

Markierung für Moleküle in Zellen und Gewebe. Identifizierung von Tumorgewebe

Chemie:

Nutzung als Photokatalysatoren für chemische Reaktionen

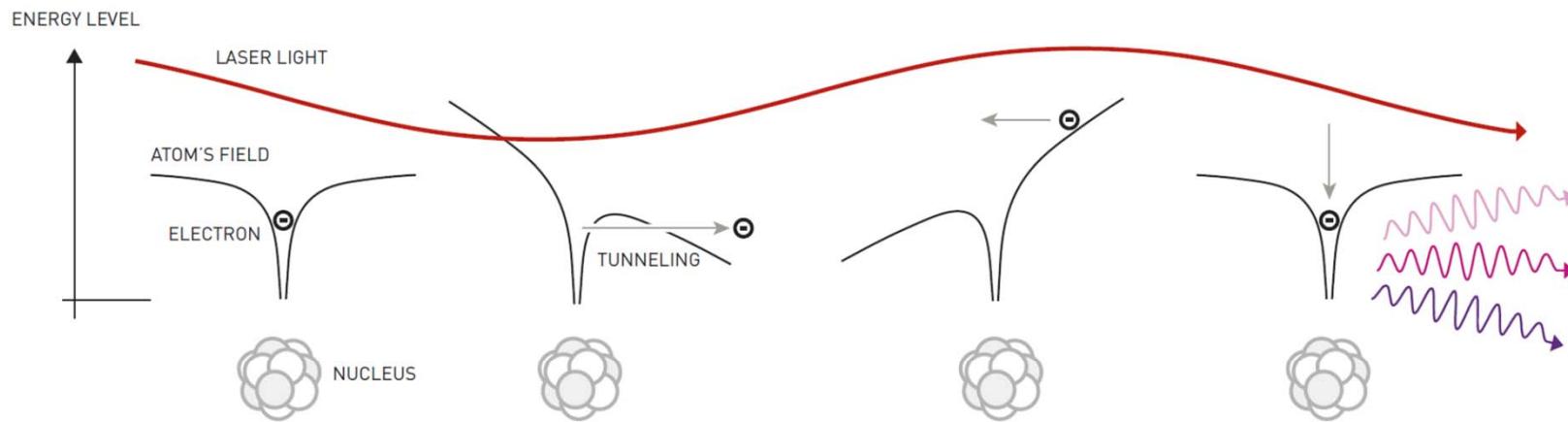
Physics Nobelprize 2023

"for experimental methods that generate attosecond pulses of light for the study of electron dynamics in matter".

Pierre Agostini, The Ohio State University, Columbus, USA

Ferenc Krausz, Max Planck Institute of Quantum Optics, Garching and Ludwig-Maximilians-Universität München, Germany

Anne L'Huillier, Lund University, Sweden



1 An electron that is bound to an atom's nucleus cannot normally leave its atom; it does not have enough energy to lift itself out of the well created by the atom's electrical field.

2 The atom's field is distorted when it is affected by the laser pulse. When the electron is only held by a narrow barrier, quantum mechanics allow it to tunnel out and escape.

3 The free electron is still affected by the laser field and gains some extra energy. When the field turns and changes direction, the electron is pulled back in the direction it came from.

4 To reattach to the atom's nucleus, the electron must rid itself of the extra energy it gained during its journey. This is emitted as an ultraviolet flash, the wavelength of which is linked to that of the laser field, and differs depending on how far the electron moved.

Was ist ein Spektrum?

Allgemeine Definition: Ein Spektrum ist eine Auftragung der Häufigkeit oder Wahrscheinlichkeit einer Messgröße: Wahrscheinlichkeitsfunktion (probability function) $p(x_i)$ (keine: Verteilungsfunktion).

Wahrscheinlichkeitsdichten wurden bereits in GPCII behandelt.



Diskrete Messgrößen:

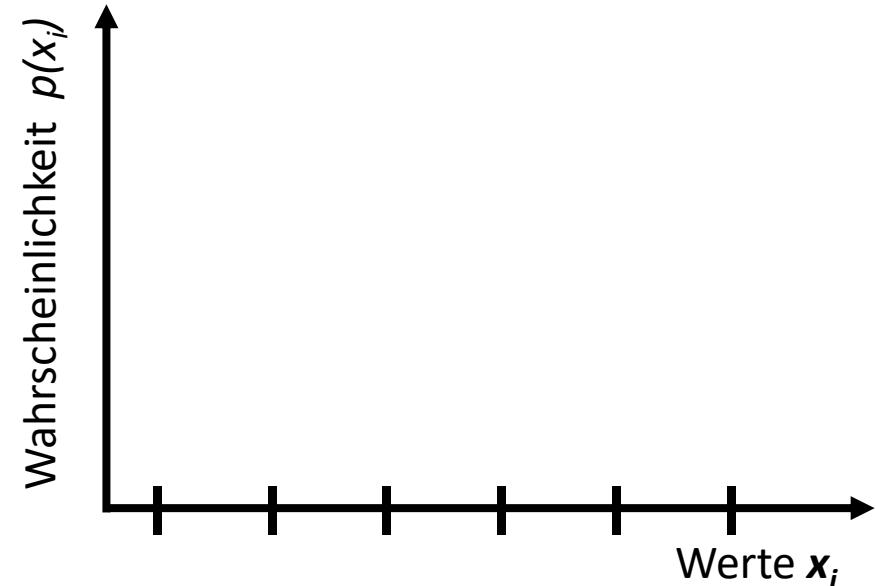
Die Messgröße x nimmt nur bestimmte Werte an

$$\text{Normierung: } \sum_{i=1}^k p(x_i) = 1$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{x} = \langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^k x_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = \frac{\sum_{i=1}^k x_i \cdot n_i}{N} = \sum_{i=1}^k p(x_i) \cdot x_i$$

$$\text{Streuung: } \delta = \left[\sum_{i=1}^k (\bar{x} - x_i)^2 p(x_i) \right]^{1/2}$$

$$\text{Höhere Momente von } \bar{x}: \quad \left\langle (\bar{x} - x_i)^m \right\rangle = \sum_{i=1}^k p(x_i) \cdot (\bar{x} - x_i)^m$$



Bsp. Binomialverteilung, Poissonverteilung

Kontinuierliche (stetige) Messgrößen:

Die meisten physikalischen Messgrößen können kontinuierliche Werte annehmen. Man muss daher **Wahrscheinlichkeitsdichten $p(x)$ (probability density function)** verwenden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Messwert im Intervall $[x-(\Delta x/2), x+(\Delta x/2)]$ liegt, errechnet sich aus:

Normierung*:

Mittelwert:

Streuung:

Höhere Momente:



Bsp. Gaußverteilung, exponentielle Verteilung

* In der Spektroskopie kann es sinnvoll sein, dem Integral andere Werte als 1 zuzuweisen.

Statistische Begriffe

$p(x_i)$: Wahrscheinlichkeitsfunktion (probability function),

$p(x)$: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion oder Wahrscheinlichkeitsdichte (probability density)

$P(x_i)$: (kumulative) Verteilungsfunktion (Probability mass function)

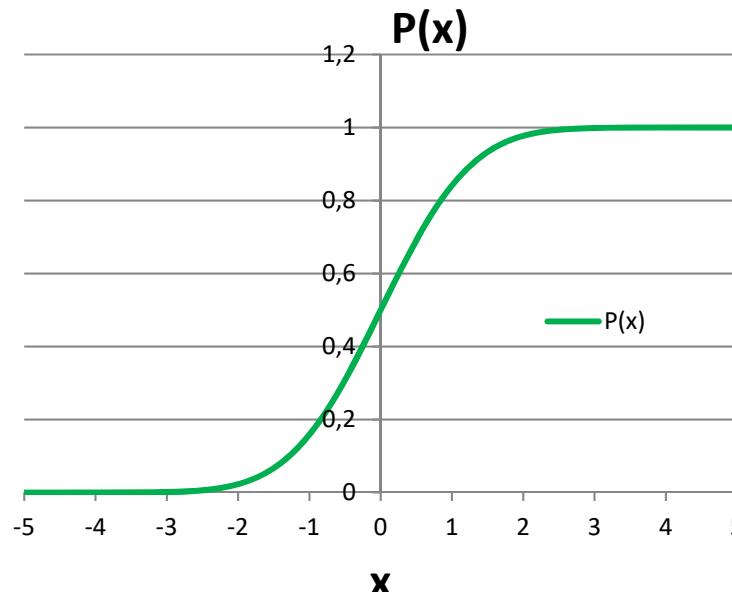
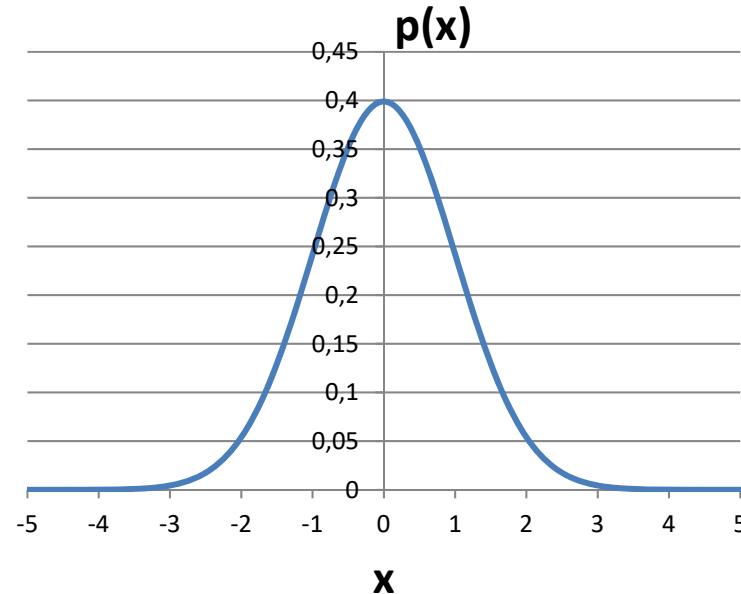
$P(x)$: Verteilungsfunktion (Cumulative probability distribution)

Diskret

$$P(x_i) = \sum_{x_i \leq x_k} p(x_i)$$

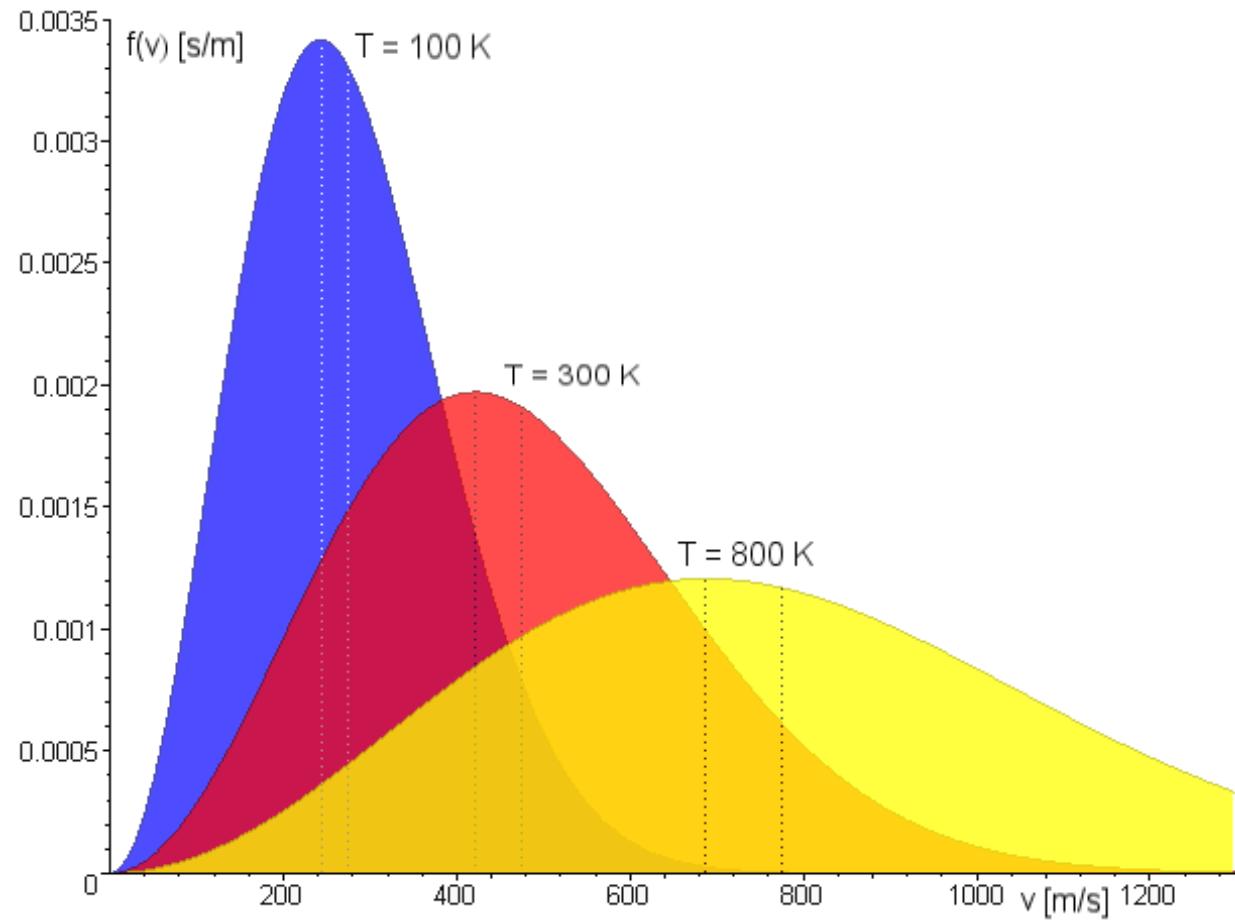
Kontinuierlich $P(x) = \int_a^b p(x)dx$

Beispiel: Dichte und Verteilung der „Normalverteilung“ $p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(x^2/2)}$



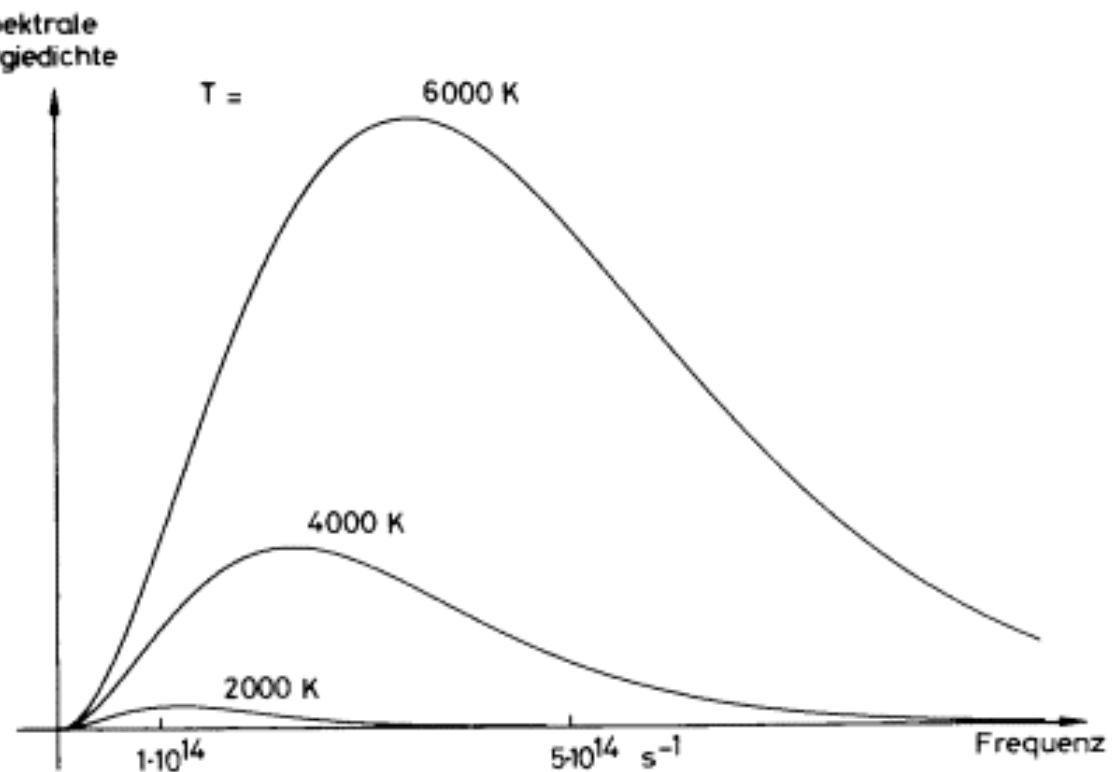
Beispiel eines normierten Spektrums: Die Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung

Da die Teilchenzahl, z.B.
die Anzahl der Atome
bei Temperaturerhöhung
erhalten bleibt, macht eine
Normierung Sinn.
Die Fläche unter allen
Kurven ist 1



Beispiel einer Funktion bei welcher die Normierung irreführend ist: Das Plancksche Strahlungsgesetz

Da die Photonenzahl bei Temperaturerhöhung zunimmt würde eine Normierung geradezu irreführend sein, außer man möchte nur die Verschiebung der Emission zu höheren Frequenzen (Energien) zeigen.
Die Bildunterschrift müsste aber dann die nicht gezeigte Zunahme der Intensität klarstellen.



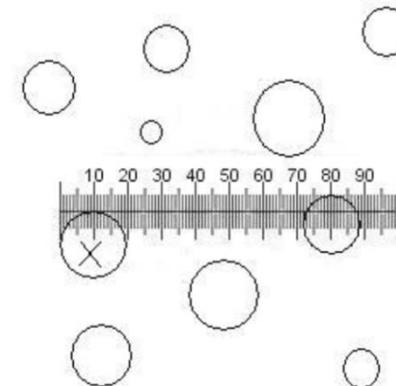
$$\lambda = 2898/T \text{ } \mu\text{m}\cdot\text{K}$$

$$P \sim T^4$$

Praktikum



Messung von Partikelgrößenverteilungen mit Lichtmikroskopie - M



- experimentelle Bestimmung einer Verteilung (Problem der Diskretisierung)
- verschiedene analytische Formen von Verteilungsfunktionen

Anforderungen an die Achsen

Y-Achse: Auftragung einer Häufigkeit, Teilchenzahl oder Messgröße

X-Achse: Die experimentell variierte Größe.

Die Y-Achse enthält Informationen wie Stärke des Übergangsmoments, Dichte der Teilchen etc.

Die ideale X-Achse sollte eine Energie- ($h\nu$) oder Massen-Achse (m/z) sein, also direkt atomare und molekulare Eigenschaften beschreiben

Auch X-Achsen, die direkt proportional zur Energie (oder Masse) der Atome oder Moleküle sind möglich: Frequenz, Wellenzahlen, Elektronenvolt.....

Schlechte X-Achsen sind Flugzeit (bei Flugzeit-Massenspektrometern oder -Photoelektronen-Spektrometern, Winkel, Wellenlänge, Messzeit etc.

Das richtige Meßintervall

Der Wunsch eines exakten Experimentators ist es das Meß-Intervall Δx möglichst klein zu wählen.

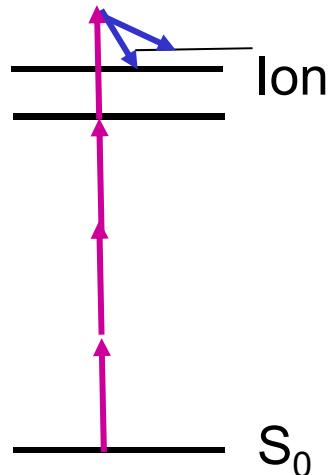
Bei zu kleinen ist das Signal in einem Intervall zu klein (Rauschen, Statistik).

Es macht insbesondere keinen Sinn Δx wesentlich kleiner zu wählen als die apparative Auflösung des Spektrometers (oder der Lichtquelle)

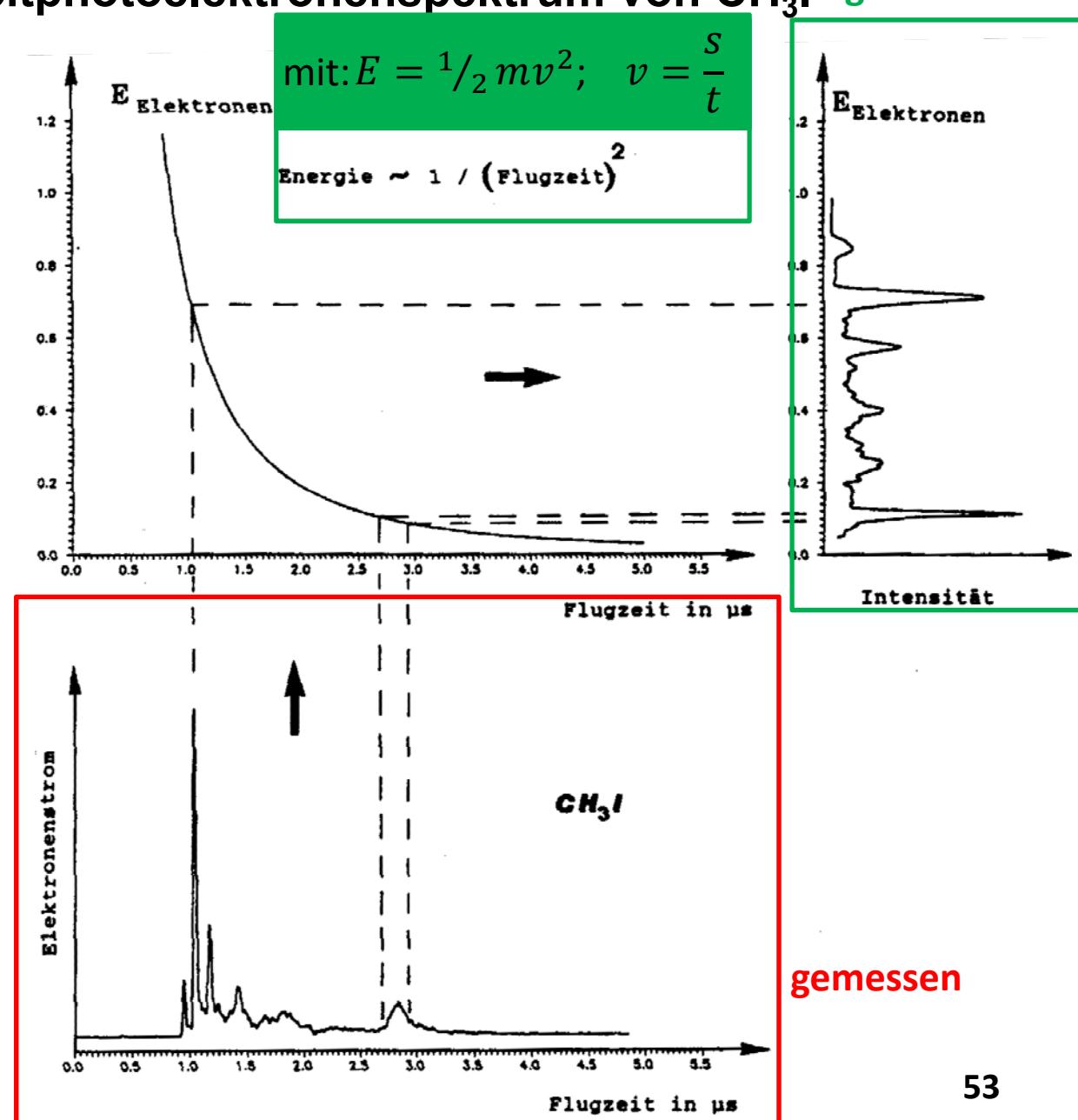
In einem realen molekularen Spektrum $I_{real}(\lambda)$ ist die Strukturbreite (Linienbreite) meist endlich. Es ist Aufgabe des Experimentators einen geeigneten Wert Δx festzulegen.

Die Umrechnung von „schlechten“ in „gute“ Achsen: Beispiel Flugzeitphotoelektronenspektrum von CH₃I gewünscht

$$E_{\text{Photonen}} = E_{\text{ion}} + E_{\text{kin,el}}$$



Bei der Umrechnung von schlechten in gute Achsen ist auf die Veränderung der Intervallbreite bzw. die richtige Intensität zu achten (flächen-erhaltendes Umrechnen). Es kann dabei zu großen Intensitätsveränderungen kommen!



Engere („unsere“) Definition eines Spektrums

Auftragung einer Häufigkeit (oder Messgröße) gegen

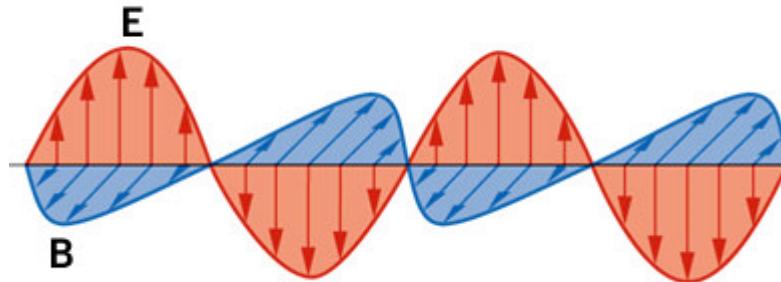
(a) die Wellenlänge λ oder Frequenz v elektromagnetischer Wellen

Beispiele:

(b) Energie von Elementarteilchen

Beispiele:

Erinnerung: Elektromagnetische Wellen



Transversalwelle:

Wellenfunktion (Beispiel, Ausbreitung in x -Richtung):

Vakuum-Lichtgeschw. c , Wellenlänge λ

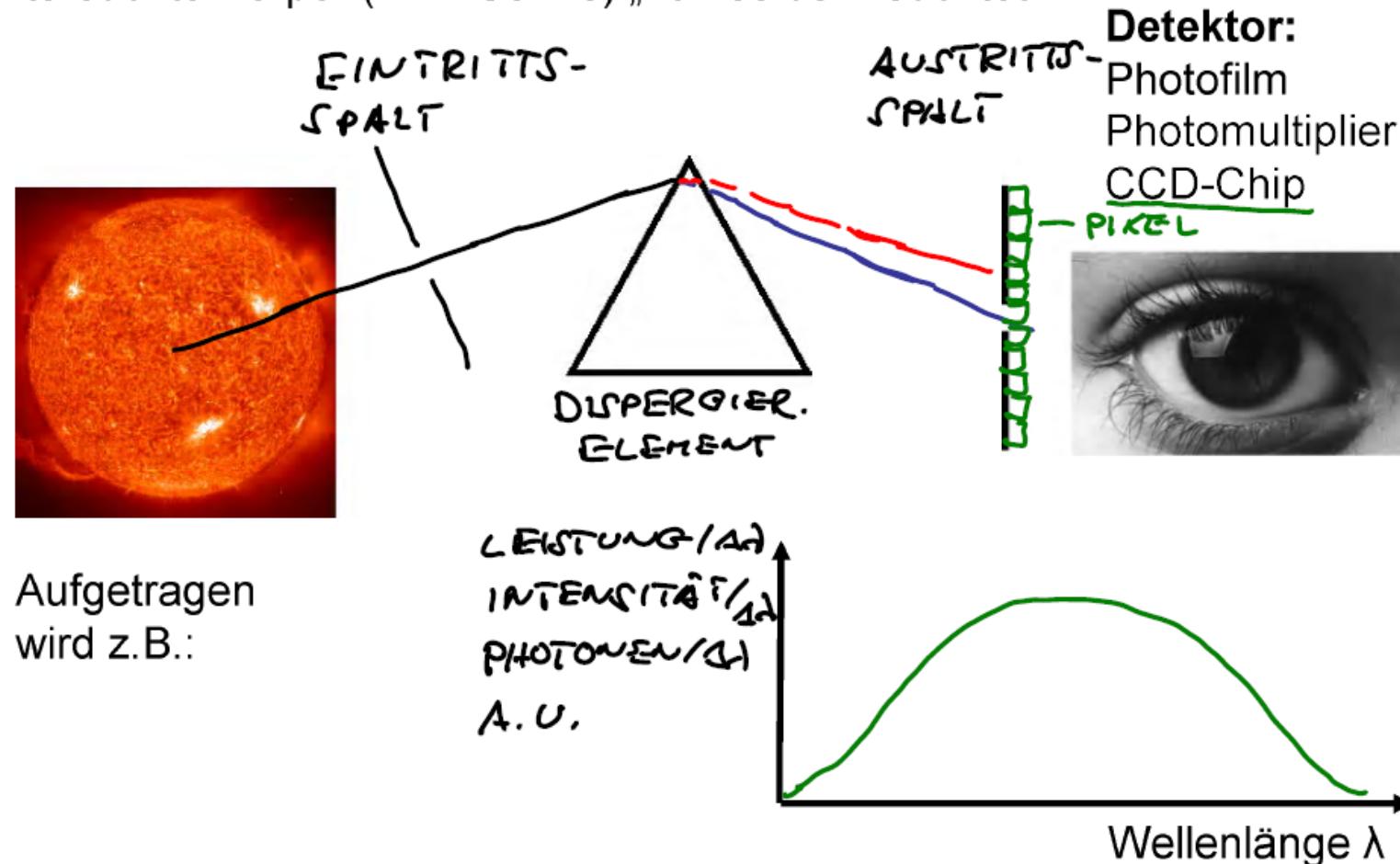
Frequenz und Kreisfrequenz

Wellenzahl und Wellenvektor

Zusammenhang mit Lichtgeschwindigkeit c

Emissionsspektren

Einige allgemeine Fakten über die Spektroskopie sollen hier anhand der Emissionsspektroskopie erläutert werden. Wir geben davon aus, dass der untersuchte Körper (z. B. Sonne) „von selber“ leuchtet.



Aufgetragen
wird z.B.:

Beziehung zwischen Frequenz und Wellenlänge

Ableitung

Umrechnungen von $S(\lambda)$ in $S(v)$

und umgekehrt:

Muss man diese Umrechnung auch bei Absorptionsspektren anwenden?

Intensität elektromagnetischer Wellen

In der Spektroskopie wird der Begriff „Intensität“ von vielen – einschließlich dem Autor dieser Zeilen – sehr salopp für eine spektroskopische Signalhöhe gebraucht. Die korrekte Definition der Intensität / elektromagnetischer Wellen lautet (Leistung P , Fläche A):

Die Intensität kann mit dem Photonenfluss

in Verbindung gebracht werden; Energie eines Photons

Außerdem kann man die Intensität mit den Amplituden des elektrischen und magnetischen Feldes verknüpfen:

Der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt die Mittelung über eine Periode.

Licht in transparenten Medien

Propagiert Licht oder allgemeiner eine elektromagnetische Welle durch ein transparentes Medium (z.B. Wasser), dann ändert sich seine Wellenlänge.



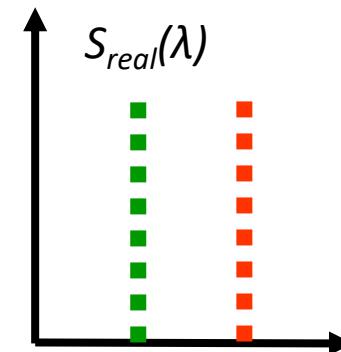
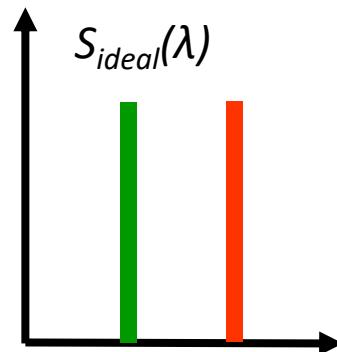
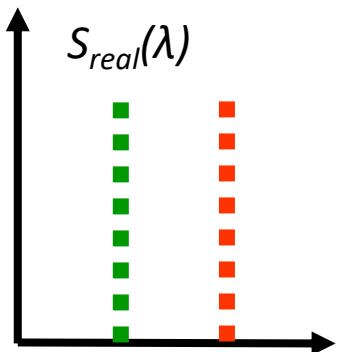
Was passiert mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Frequenz?

Meist bezieht man sich bei der Wellenlänge in der Spektroskopie auf den Wert außerhalb des Mediums (Vakuum oder Luft).

Der Unterschied Vakuum / Luft ist in der hoch auflösenden Spektroskopie wichtig!

Spektrale Auflösung und das Rayleigh-Kriterium

Ein Atom oder Molekül habe zwei spektral benachbarte Resonanzen bei λ_1 und λ_2 . Diese seien im idealen Spektrum $I_{ideal}(\lambda)$ deltaförmig (geht das?). Reale Spektren $I_{real}(\lambda)$ ergeben sich aus einer mathematischen Faltung des idealen Spektrums mit einer Apparatefunktion $A(\lambda)$. Diese Funktion ist im Wesentlichen durch eine Breite $\Delta\lambda$ definiert.



Grober Anhaltspunkt für aufgelöste Linien:

Genauer dank Baron Rayleigh

Rayleigh gibt ein Kriterium für die Auflösung zweier Linien an. Dieses beruht auf der **Apparatefunktion** von Spektrographen mit der maximalen theoretischen Auflösung (**werden wir noch behandeln**). Diese Apparatefunktion hat ungefähr folgenden Verlauf



John William Strutt,
3. Baron Rayleigh
1842-1919

Beugungswinkel

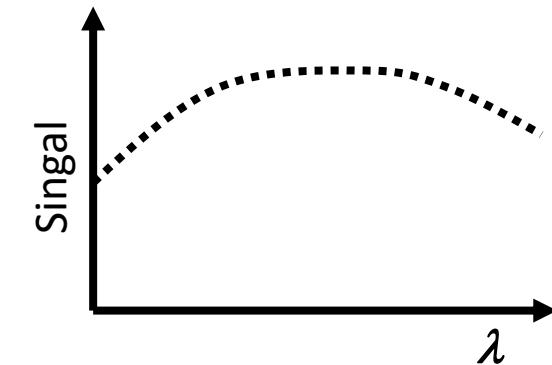
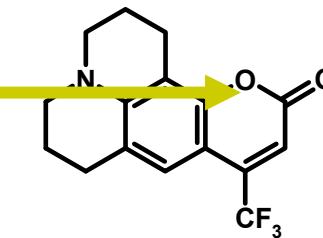
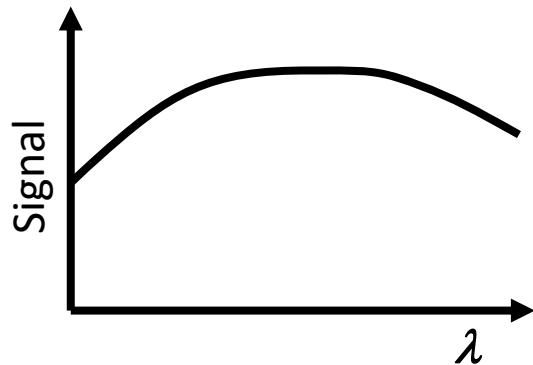
Auflösungsgrenze: Maximum fällt auf Minimum

Bemerkungen:

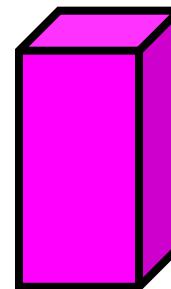
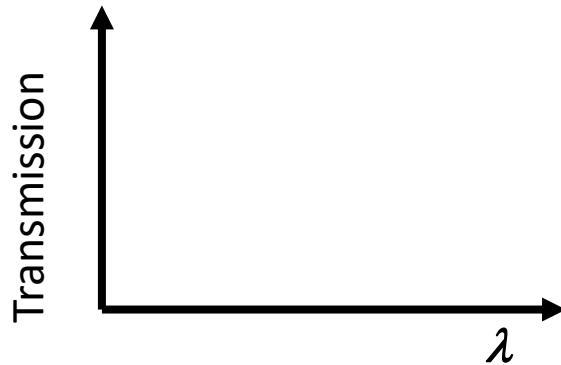
- Das Rayleigh-Kriterium stammt natürlich aus der Vor-Computer-Zeit. Heutzutage erlauben Fit-Routinen eine genaue Analyse der Bandenformen und damit manchmal die „numerische“ Auflösung zweier Banden, die nach dem Rayleigh-Kriterium nicht aufzulösen sind. Das Kriterium bleibt aber weiterhin eine gute Richtschnur.
- Beim maximal erreichbaren Auflösungsvermögen stößt man auf praktische Grenzen. Daher arbeitet die höchstauflösende Spektroskopie nicht mit Spektrographen, sondern verwendet Lichtquellen (Laser) mit sehr kleiner spektraler Breite $\Delta\lambda$. Zur Aufnahme von Spektren werden diese Laser dann durchgestimmt. Diese Verfahren beruhen auf der Absorption des (Laser-)Lichtes durch die Probe. Die unmittelbare Charakterisierung eines leuchtenden Körpers ist mit diesem Verfahren nicht möglich.



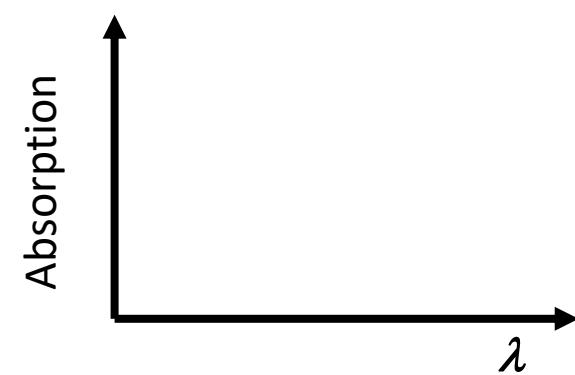
Absorptionsspektroskopie



Transmission „kürzt“ die
Lichtquelle weg!



Was bestimmt
die Transmission?



**Lambert-Beersches
Gesetz:**

Der Absorptionskoeffizient ϵ

Der **Absorptionskoeffizient ϵ** wird oft auch Extinktionskoeffizient genannt.

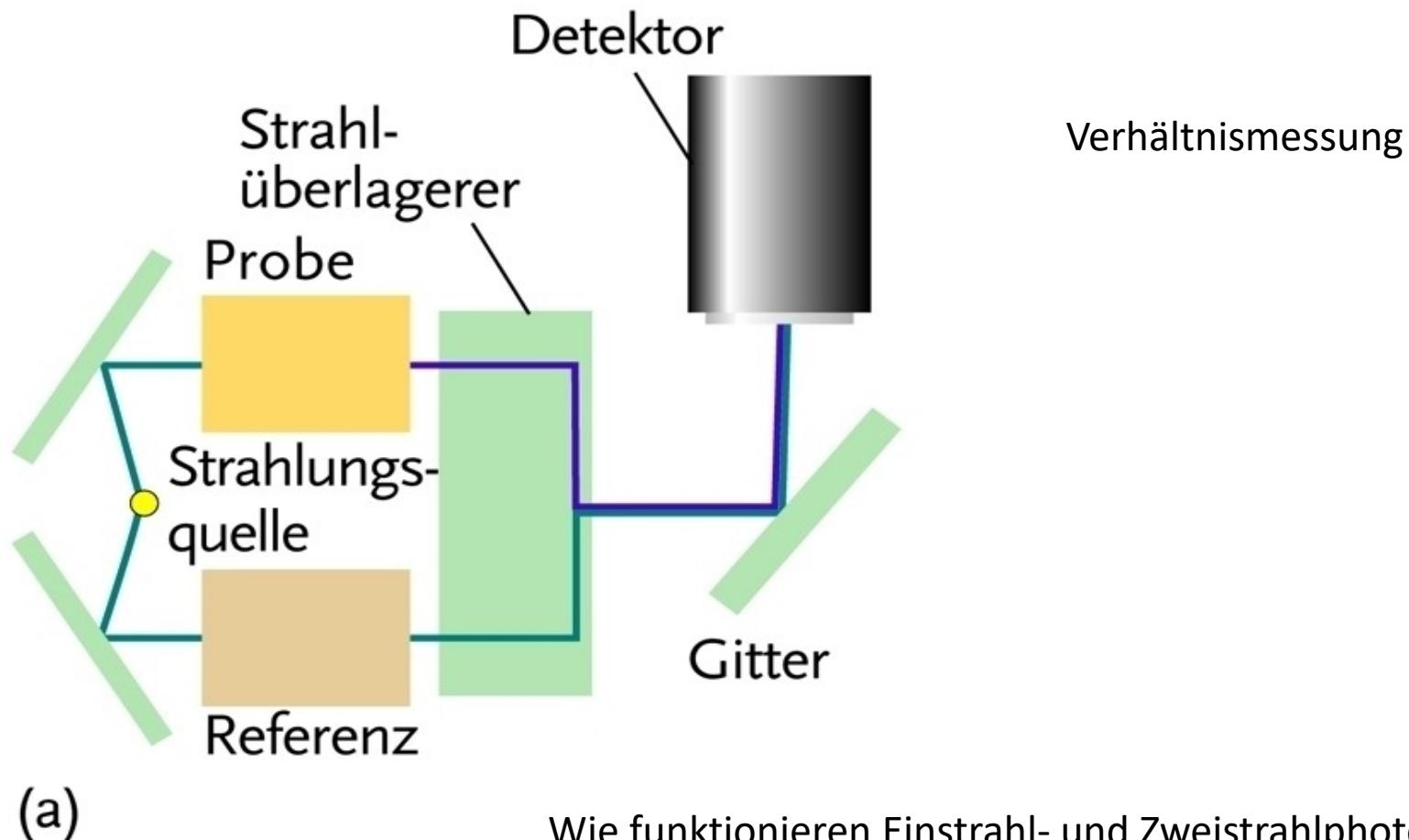
Was ist der Unterschied zwischen Absorption und Extinktion?

Wir betrachten die Dimension des Absorptionskoeffizienten ϵ genauer:

Häufig wird auch der **Absorptionsquerschnitt σ** angegeben. Er bezieht sich auf ein Molekül:

Absorptionskoeffizient und -querschnitt hängen natürlich von der Wellenlänge ab. Eine Auftragung dieser Größen gegen die Wellenlänge liefert das auf -triviale Abhängigkeiten (Konzentration und Schichtdicke) korrigierte - **Absorptionsspektrum**.

Absorptionsspektroskopie

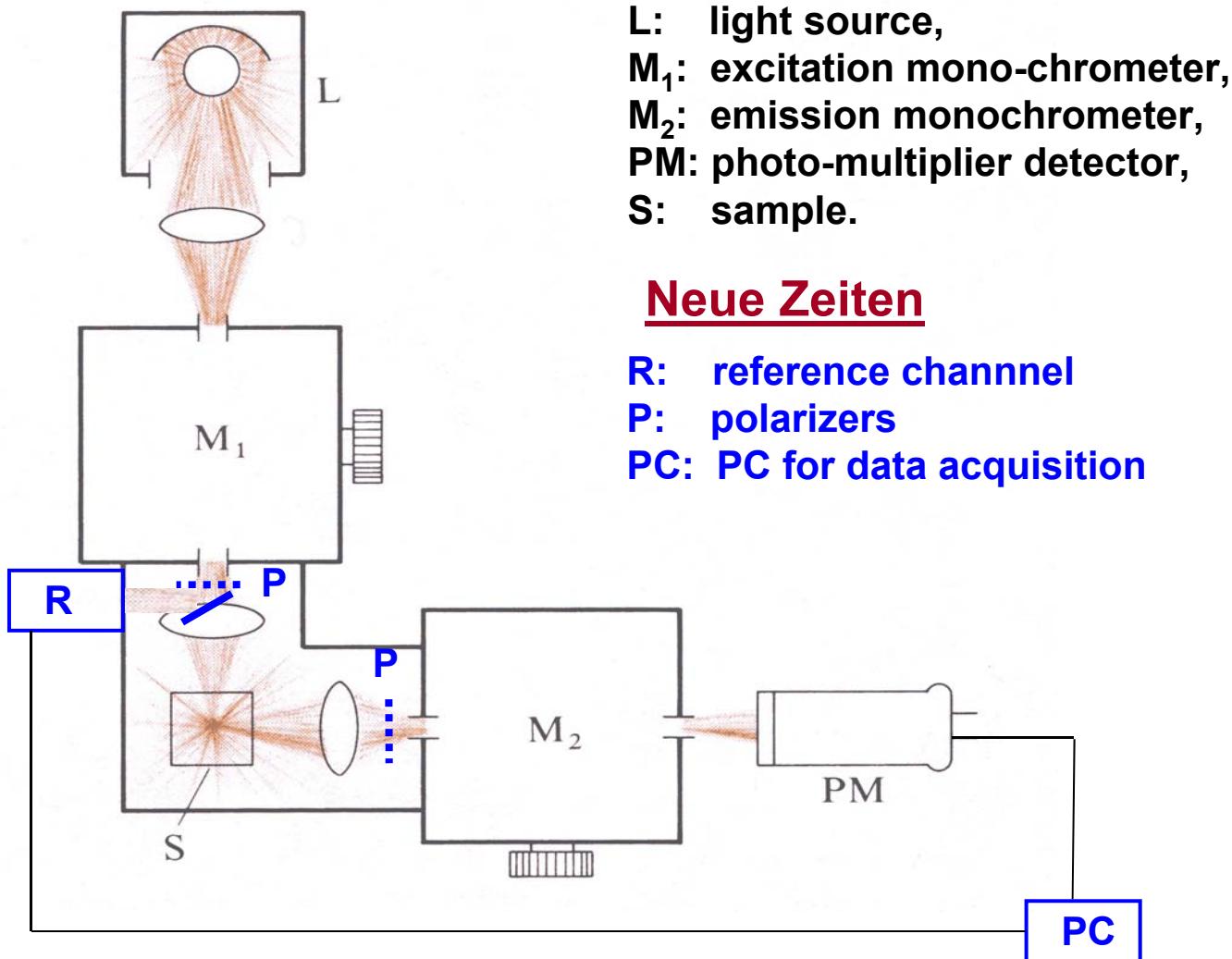


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-13-02

Wie funktionieren Einstrahl- und Zweistrahlphotometer?
Welche spezifischen Vorteile haben sie?

Stationärer Fluoreszenzspektrometer

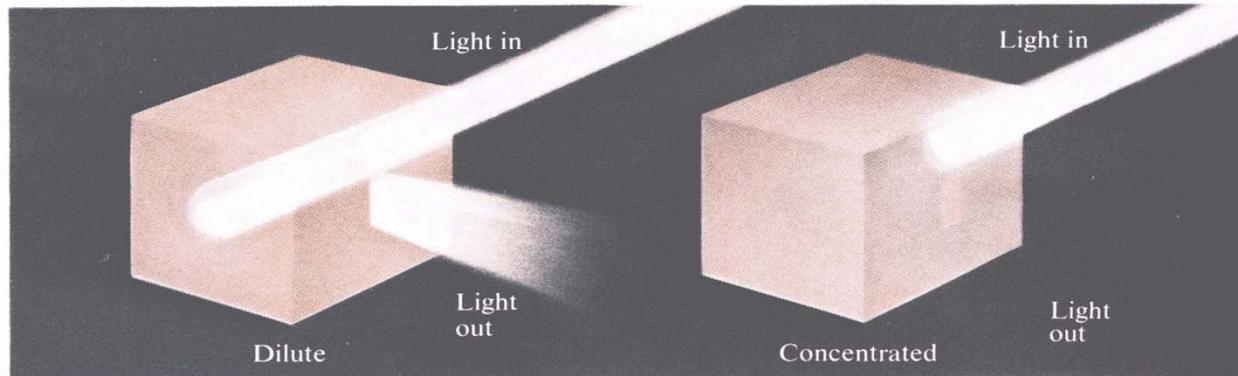
Alte Zeiten



Neue Zeiten

R: reference channel
P: polarizers
PC: PC for data acquisition

Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz und “Inner-Filter-Effekt”



Concentration dependence: linear only for small concentrations

$$F = \Psi_{App} \Phi_F I_0(\lambda_{ex}) \left(1 - 10^{-\varepsilon(\lambda_{ex})cd} \right) \approx \Psi_{App} \Phi_F I_0(\lambda_{ex}) \varepsilon(\lambda_{ex}) cd$$

Reproduzierbarkeit und Geräte-Unabhängigkeit

Vermeidung von absolute Werten:

Abhängig von Messbedingungen
(Detektionseffizienz, Stoffkonzentrationen etc. z.B. Fluoreszenz)

Relative Größen. Beispiele

- Absorption (I/I_0)
- Stern-Volmer-Experiment (GPC-Praktikum)
- Fluoreszenzanisotropie

Änderungen von Messgrößen (Steigung). Beispiele

- Abklingkurven der Radioaktivität oder Fluoreszenz (HWZ; $1/e$ Zeiten)
- Konzentrationsänderungen: Geschwindigkeitskonstanten in der chemische Kinetik.