Analitikai és szerkezetvizsgálati labor

UV-Vis spektroszkópia

Szilágyi Imre Miklós, PhD

Egyetemi docens BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék Imre.szilagyi@mail.bme.hu

Szilágyi Imre Miklós: UV-Vis spektroszkópia Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK



UV-Vis alapjai

• UV-Vis tartomány: távoli UV (10-200 nm), közeli UV (200-380 nm), Vis (380-780 nm) - a tartományok pontos határa forrásonként eltérő, pl. közeli UV kezdődhet 190 nm-nél, Vis végződhet 780 nm-nél, stb.

• Molekulaabszorpció

- Gerjesztések: elsődleges elektron (kettős, hármas, aromás kötés, nemkötő elektronok főleg); mellette rezgés, forgás
- Sávos spektrum (gerjesztési átmenetek mellett kölcsönhatás oldószerrel is általában)
- Kromofór, auxokróm (bato-, hipo-, hiper-, hipszokróm eltolódás)
- Készülék

- Fényforrás: deutérium (UV), W (Vis)
- Fényfelbontó: szűrő (ritkán), monokromátor (optikai rács, prizma)
- Mintatartó: küvetta különféle típusban, kvarc (UV egy részét átengedi), üveg, műanyag (csak Vis mérés)
- Detektor: fotocella, fotodióda, fotoelektron sokszorozó, CCD
- Spektrométer típus: egy fényutas, két fényutas (egy v. két detektor)



UV-Vis alapjai

- Minőségi analízis: korlátozott széles elnyelési sávok miatt
- Mennyiségi analízis
- Bouguer-Lambert-Beer törvény, egy adott (λ= áll.) hullámhosszon, híg oldatokban

$$A = -\lg \frac{I_{tr}}{I_0} = -\lg T = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

ahol

3

 $c (mol/dm^3)$

 ε (dm³·mol⁻¹·cm⁻¹)

l (cm)

az áteresztett (transzmittált) ill. a beeső fény intenzitása koncentráció optikai úthossz moláris abszorpciós koefficiens

abszorbancia

transzmittancia



UV-Vis alapjai

• Az abszorbancia additív

$$\mathbf{A} = \Sigma \mathbf{A}_{i} = \mathbf{A}_{1} + \mathbf{A}_{2} + \dots + \mathbf{A}_{n} = \varepsilon_{1} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_{1} + \varepsilon_{2} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_{2} + \dots + \varepsilon_{n} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_{n}$$

Kétkomponensű elegy összetételének meghatározása:

Két olyan hullámhosszon (λ_1, λ_2) mérünk, ahol mindkét komponens elnyel:

- 1. Először meghatározzuk a tiszta komponensek moláris abszorpciós koefficienseit a két hullámhosszon $(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{12})_{,}$
- 2. Megmérjük az elegy abszorbanciáját a két hullámhosszon (A_1, A_2)
- 3. Megoldjuk a 2 db két ismeretlenes (c_1, c_2) egyenletet:

$$\mathbf{A}_1 = = \mathbf{\varepsilon}_{11} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_1 + \mathbf{\varepsilon}_{12} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_2$$
$$\mathbf{A}_2 = = \mathbf{\varepsilon}_{21} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_1 + \mathbf{\varepsilon}_{22} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_2$$

- Koncentráció meghatározása
- Kalibráció

4

- Standard addíció

korábban Eltérések a Bouguer-Lambert-Beer

- •
- Valódi eltérések a törvény korlá**törjvénytől** A BLB törvény 10 mM alatti koncentráción működik jól. Efelett megváltozik a vizsgálat molekula kölcsönhatása az oldószerrel, más oldott molekulákkal.
- Nagy analát koncentrációnál megváltozhat a molekula körül az oldatban a töltéseloszlás. Az UV-Vis elnyelés elektrongerjesztésen alapul, ezért ezt befolyásolhatja. Nagy elektrolit koncentrációnak is lehet ilyen hatása.
- Megváltozhat az oldat törésmutatója
- Hőmérséklet változása. Kisebb T-n élesebbek a sávok, kevesebb a rezgési, _ forgási átmenet. Sávmaximum kisebb hullámhosszak felé tolódik. Termikus zaj is számít a műszer egységeinél.
- Kémiai eltérések •

- Az analát és az oldószer kémiai kölcsönhatása miatt.
- Pl. pH változás miatti szerkezetváltozás sav-bázis indikátorok színváltozása



korábban Eltérések a Bouguer-Lambert-Beer

- Muszerezés miatti eltérések **törvény** Polikromatikus sugárzás használata miatt A ۲ BLB törvény által kapott görbe csak monokromatikus sugárzás esetén szigorúan lineáris
- Ha különböző az ε' és ε'' különböző λ' és λ'' esetén, akkor ezzel korrigálni kell (ha nagyon pontos mérést akarunk)
- Emiatt célszerű λ_{max} helyen mérni a koncentrációt.



https://pharmaxchange.info/2012/05/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-%e2%80%93-limitations-and-deviations-of-beer-lambert-law/



korábban Eltérések a Bouguer-Lambert-Beer

törvénytől

- Műszerezés miatti eltérések
- Zavaró, szórt sugárzás miatt
- Kis intenzitású szórt sugárzás lehet a műszerben, a mérendő hullámhossztól eltérő hullámhosszon. Ha az analát itt is elnyel, akkor ez zavarhatja a mérést.
- Ennek eredete pl. szóródás tükrökön, rácsokon, lencséken, ablakokon, szűrőkön
- Eltérő méretű küvetták, mérőcellák miatt
- Kicsit eltérő lesz az optikai úthossz



Egyensúlyi állandó meghatározása- laborban

Az indikátor (mint gyenge sav) disszociteidete Ansúlya: HIn ↔ H⁺ + In⁻

Egy λ =áll. hullámhosszon, ahol mindkét forma elnyel valamilyen mértékben, három pH értéknél mérünk:

1. $pH_1 = 0$ (erősen savas közeg): itt az indikátor (gyenge sav) nem disszociál, csak HIn formában van jelen, melynek elnyelése:

$$\mathbf{A}_{\mathrm{HIn}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{HIn}} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}$$

Ebből ismert c konc. oldat esetén ε_{HIn} meghatározható.

2. $pH_2 = 14$ (erősen lúgos közeg): itt az indikátor (gyenge sav) teljesen disszociál, csak In^- formában van jelen, melynek elnyelése:

$$A_{In} = \varepsilon_{In} \cdot l \cdot c$$

3. $pH_3 \sim pK_i$ környékén: az indikátor részlegesen disszociál, mindkét forma jelen van, melyek elnyelése:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{HIn} + \mathbf{A}_{In} = \boldsymbol{\epsilon}_{HIn} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_{HIn} + \boldsymbol{\epsilon}_{In} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_{In}$$

mivel: $c = c_{HIn} + c_{In}$, a két egyenletből c_{HIn} és c_{In} számítható. Az egyensúlyi állandó:

 $\mathbf{K_{i}} = (\mathbf{H^{+}}) \cdot (\mathbf{In^{-}}) / (\mathbf{HIn}) = 10^{-p\mathbf{H3}} \cdot \mathbf{c_{In}} / \mathbf{c_{HIn}}$

8

Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK

Izobesztikus pont szerves szerk fel

 Két egyensúlyi forma spektrumának metszéspontja

•Az izobesztikus pont hullámhosszán a disszociált és disszociálatlan formák moláris abszorpciós koefficiense megegyezik.

- Fenol vörös festék UV-Vis spektruma a pH függvényében
- Minden pH-n ugyanolyan az elnyelés ezen a hullámhosszon
- Ezen a hullámhosszon célszerű mennyiségi mérést végezni



%e2%80%93-limitations-and-deviations-of-beer-lambert-law/



UV-Vis spektrum számítási szabályok – szerves

- Woodward-**Szerské zetfeljetéttéés** szerské zetfeljetéttéés szerekelelmeltették zemítása λ_{max} = alapérték+ Σ szubsztituens hozzájárulások + Σ egyéb hozzájárulások

• Szabályok konjugált diének és poliének illetve telítetlen karbonil vegyületek részére

> Influence to \lambda max Chromophore Class **Core Chromophore Base Value** If R = -H (α , β -unsaturated aldehyde) + 210 nm If R = -Alkyl (α , β -unsaturated + 215 nm α,β -unsaturated carbonyl ketone) compound + 195 nm If R = -OR (α , β -unsaturated ester) Cyclopentenone + 202 nm Cyclohexenone + 215 nm α If R = -H (α , β - γ , δ -diene aldehyde) +210 + 30 =+240 nm If R = -Alkyl (α , β - γ , δ -diene +215 + 30 = +245 nm $\alpha,\beta-\gamma,\delta$ -diene carbonyl ketone) compound +195 + 30 = +225 nmIf R = -OR (α , β - γ , δ -diene ester)

https://pharmaxchange.info/2012/08/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-%e2%80%93-woodward-fieser-rules-tocalculate-wavelength-of-maximum-absorption-lambda-max-of-conjugated-carbonyl-compounds/

Szilágyi Imre Miklós: UV-Vis spektroszkópia

α

10

ß

Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK

UV-Vis spektrum számítási szabályok

Substituent Effects at α -position	-R (Alkyl group)	+ 10 nm	Substituent Effects at γ and δ -position	-R (Alkyl group) (both γ and $\delta)$	+ 18 nm
	-OR (Alkoxy group)	+ 35 nm		-OC(O)R (Acyloxy/Ester)	+ 6 nm
	-Cl (Chloro group)	+ 15 nm		(both γ and $\delta)$	
	-Br (Bromo group)	+ 25 nm		-Cl (Chloro) (both γ and $\delta)$	+ 12 nm
		- 25 mm		-Br (Bromo) (both γ and $\delta)$	+ 30 nm
	-OH (alconol/hydroxyl)	+ 35 MM		-OH (alcohol/hydroxyl group) (only γ)	+ 50 nm
	-OC(O)R (Acyloxy/Ester)	+ 6 nm		-OR (Alkoxy group) (only γ)	+ 30 nm
Substituent Effects	-R (Alkyl group)	+ 12 nm	Further π- conjugation	 – C=C (double bond extending conjugation) 	+ 30 nm
at p-position				– C6H5 (Phenyl group)	+ 60 nm
	-OR (Alkoxy group)	+ 30 nm	Other Contributors	Exocyclic Double Bond	+ 5 nm
	-Cl (Chloro group)	+ 12 nm		Homoannular cyclohexadiene	+ 35 nm
	-Br (Bromo group)	+ 30 nm		Solvent Effects	
	-OH (alcohol/hydroxyl)	+ 30 nm		1] Water	– 8 nm
	-OC(O)B (Acyloxy/Ester)	+ 6 nm		2] Methanol/Ethanol	– 1 nm
				3] Ether	+ 6 nm
	-SR (Sulfide)	+ 85 nm		4] Hexane / Cyclohexane	+ 7 nm
	-NR2 (Amine)	+ 95 nm	rules-to-calculate-wavelength-of-maximum-absorption-lambda-max-of-conjugated-carbonyl-compounds/		compounds/

Szilágyi Imre Miklós: UV-Vis spektroszkópia Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK

UV-Vis spektrum számítási példák









Name of Compound	3,4-dimethylpent-3-en-2-one
Component	Contribution
Core- α,β-unsaturated ketone	+ 215 nm
Substituents at α -position- 1 alkyl group	+ 10 nm
Substituents at β-position- 2 alkyl groups	2 x 12 = 24 nm
Other Effects	0
$Calculated\lambda_{max}$	249 nm
$Observed\lambda_{max}$	249 nm

Name of Compound	1-methyl-4,5,6,7,8,8a- hexahydroazulen-2(1H)-one	
Component	Contribution	
Core- cyclopentenone	+ 202 nm	
Substituents at α -position	0	
Substituents at β -position- 2 alkyl groups	2 x 12= + 24 nm	
Other Effects-1 Exocyclic Double Bond	+ 5 nm	
Calculated λ_{max}	231 nm	
Observed λ_{max}	226 nm	

https://pharmaxchange.info/2012/08/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-%e2%80%93-sample-problems-using-woodward-fieser-rules/

UV-Vis spektrum számítási példák



Or

3

Exo

2

Exo







Name of Compound	2,4-dimethylpenta-1,3-diene		10,13-dimethyl- 2,3,9,10,11,12,13,15,16,17- decahydro-1H- cyclopenta[a]phenanthrene	
Woodward Component	Contribution	Name of Compound		
Core-Transoid/Heteroannular Diene	+ 215 nm	Woodward Component	Contribution	
		Core-Transoid/Heteroannular	+ 215 nm	
Substituents- 3 alkyl groups	3 x 5 = + 15 nm	Substituents	5 x 5 = + 25 nm + 30 nm	
Other Effects	0	- 5 alkyl groups 1 Double bond extending conjugation		
		Other Effects- 3 Exocyclic Double Bond	+ 15 nm	
Calculated \max	230 nm	Calculated λmax	285 nm	
Observed λ max	234 nm	Observed λ max	283 nm	

https://pharmaxchange.info/2012/08/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-%e2%80%93-sample-problems-using-woodward-fieser-rules/

Optikai kábeles készülék – új fluorimetria

• Fix fényutas ugy a nezzel a készülékkel, színmérés,



www.avantes.com



Optikai kábeles készülék

• Fényforrás

15

Application	Wavelength Range	Туре	Principle
Color / VIS / NIR	360-2500 nm	Tungsten Halogen	Continuous
DUV	190-400 nm	Deuterium	Continuous
UV	215-400 nm	Deuterium	Continuous
UV/VIS/NIR refl./abs.	215-2500 nm	Deuterium/Halogen	Continuous
UV/VIS/NIR absorption	200-2500 nm	Deuterium/Halogen	Continuous
UV/VIS	200-1000 nm	Xenon	Pulsed
Fluorescence	Multiple possible	LED	Continuous



www.avantes.com

Optikai kábeles készülék

Fiber Design

• Optikai kábel: a fény teljes visszaverődéssel halad (mag: 50-1000 μm)



[http://www.oceanoptics.com/Produ cts/reflectionprobes.asp]

16

www.avantes.com

Optikai kábeles készülék

• Készülék

17



Avaspec-ULS Optical Bench Design: Symmetrical Czerny-Turner

- 1. Detector
- 2. SMA Connector
- 3. Grating
- 4. Slit, mode stripper
- 5. 2nd mode stripper
- 6. Collimating mirror

- 7. Focusing mirror
- 8. CPC light traps
- 9. CPC light traps
- 10. DCL-UV/VIS
- 11. OSC-filter

www.avantes.com

Szilárd minták vizsgálata

• DRS (Diffuse reflectance UV-VIS spectroscopy) - optikai kábellel vagy integráló gömbbel



[http://shop.perkinelmer.com/NR/rdonlyres/DA3DA7CB-7171-45C7-966F-9C5AEE521AFC/2304/fig_7.jpg]

cts/reflectionprobes.asp]

Szilárd minták vizsgálata

• Szajkó madártollra Al₂O₃ atomi réteg leválasztással (ALD-vel)



[Szilágyi et al. unpublished results; Gáber Fanni – BSc Szakdolgozat 2014]

https://egzotikusmadarak.hu/szajko/

Szilárd minták vizsgálata

- Szajkó madártollra Al₂O₃ ALD-vel
- SEM felvétel a szajkó felületi nanostruktúráiról



[Szilágyi et al. unpublished results; Gáber Fanni – BSc Szakdolgozat 2014]

Félvezetők vizsgálata- Általános kémiában volt

• Félvezetők elektronszerkezete



https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap

Félvezetők vizsgálata

- Optikai félvezetők
- Inverz opál szerkezetek: nagy dielektromos állandójú közeg (félvezető), szabályozott méretű üregek periodikusan (1, 2, 3 dimenziós)
- Optikai félvezetők, fotonikus tiltott sáv: lassú foton hatás
- Top-down: Tömbi anyagból
- Bottom-up:

Kolloidális önszerveződés: kolloid kristály

Hézagok kitöltése: atomi réteg leválasztás (atomic layer depositior

- ALD)

22

Templát eltávolítása

 Alkalmazási lehetőségek: Fotokatalízis Optikai szenzorok és kapcsolók Napelemek



Szilícium inverz opál

Joannopoulos J D et al, 2008 Photonic Crystals: Molding the Flow of Light



Félvezetők vizsgálata

• Optikai félvezetők

Szén gömbből TiO₂ inverz opál (Carbon sphere originated inverse opal – CSIO) – 300 nm Polisztirol gömbből TiO₂ inverz opál (Polystyrene sphere originated inverse opal – PSIO) – 458 nm





Szilagyi et al, 2019

Félvezetők vizsgálata

CSIO

5

- Tiltott sáv meghatározása UV-Vis méréssel
- Abszorpciós él
- Kubelka-Munk (Tauc) ábrázolás
- Tiltott sáv szélessége kb. 3,2 eV



Szilágyi Imre Miklós: UV-Vis spektroszkópia Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK

Fotokatalízis

 Foton abszorpció után elektron-lyuk pár félvezetőben, ami hidroxid és szuperoxid gyökön keresztül kémiai reakciókat katalizál

- Szennyezők lebontása vízben, felületen, levegőben
- Vízbontás, hidrogén fejlesztés
- Szerves szintézis

25

- Mesterséges fotoszintézis
- UV és/vagy Vis megvilágítás
- Nyomonkövetés: pl. festék bomlása UV-Vis-sel (HPLC, stb.)



Leary, R. et al Carbon N. Y. 2011, 49 (3), 741-772.

Fotokatalízis

- Metilénkék oldat rászárítva az inverz opál mintákra
- Metilénkék λ_{max} helye 648 nm, PSIO mintán dimerizáció és λ_{max} eltolódás
- UV megvilágítás
- Bomlás nyomonkövetése UV-Vis reflexiós méréssel



Szilagyi et al, 2019

26

Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK

Lámpák kémiai reakciókhoz

- Fix hullámhossz tartomány lámpacsere vagy szűrőkkel adott tartománykiválasztása
- Hangolható hullámhossz tartomány



タンヨウ

27

www.asahi-spectra.com

Rétegvastagság

- Átlátszó hordozó és film: transzmittancia
- Nem átlátszó film és hordozó: reflektancia
- Egy és több rétegű filmek
- Film porozitás meghatározás



FIGURE 2 » (a) Relative specular reflectance accessory (5°) and external view of light beam path with accessory in place; (b) Relative specular reflectance accessory (5°) sitting in UV-2600 sample compartment with acrylic lens in place.



https://www.stellarnet.us/systems/thin-film-optical-measurement-systems/

https://www.pcimag.com/articles/99448-thin-film-analysis-using-uv-vis-spectrophotometry



Rétegvastagság – UV-VIS reflektometria

- UV-VIS reflektancia spektrum felvétele
- Szimulált spektrum számolása
- Számítási paraméterek: film, szubsztrát, levegő törésmutatója (n), filmvastagság (d), extinkciós koefficiens (k)
- Iteráció: n, d, k változtatása, amíg a szimulált és mért spektrum egyezik



[http://shimadzu.com/an/industry/electronicselectronic/qn50420000001nbd-img/qn504200000028bn.jpg]

Szilágyi Imre Miklós: UV-Vis spektroszkópia

29

Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK



Rétegvastagság – UV-VIS reflektometria

• UV-VIS reflektancia spektrum felvétele



Optical path difference between A and B = $(\lambda/2) \times 2m \rightarrow \text{Reinforce}$ Optical path difference between A and B = $(\lambda/2) \times (2m + 1) \rightarrow \text{Cancel out}$ λ : Wavelength m: Integer

Fig.1 Principle of Interference



Fig.2 Recalculation Window of Shimadzu Film-Thickness Software



Fig.3 Film Thickness: 10 µm (Polyvinylidene Chloride Film)

https://www.shimadzu.com/an/uv/support/uv/ap/film.html



"d" filmvastagság, "Δm" csúcsok szám a tartományban, "n" törésmutató, "λ1" és "λ2" tartomány határok

Szilágyi I**mre** Miklós: UV-Vis spektroszkópia

Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK

30

Fig.4 Film Thickness: 46 µm (Polycarbonate Film)

Rétegvastagság - XRR

• XRR (X-ray reflectometry)

 Elve: A szubsztrátról és a rajta lévő filmről visszaverődik az XR sugár, a két visszavert sugár között interferencia lép fel, és emiatt oszcilláció lesz a mért XRR görbén



[http://www.ptb.de/en/fachabteilungen/struktur.html]

Rétegvastagság - XRR

- Oszcilláció amplitúdója függ a felület sűrűségétől és érdességétől

- Osszcilláció periódusa függ a felület vastagságától
- Ált. 1-200 nm vastag film meghatározása iterációval



Szilágyi Imre Miklós: UV-Vis spektroszkópia Analitikai és szerkezetvizsgálati labor kurzus, BME-VBK

Rétegvastagság – Ellipszometria

- Polarizált fény vékony filmen visszaverődve megváltoztatja polarizáltságát
- Függ: n, d, k
- Polarizáció szögét (fázist) detektáljuk
- Filmvastagság meghatározása iterációval
- A helyes filmvastagságnál a mért és a számított görbe átfed



[http://www.jawoollam.com/tutorial_4.html]

[http://www.jawoollam.com/images/new/FAQ4_FigureB.jpg]



Rétegvastagság – Profilometria

Kontakt profilometria: egy gyémánt fejet mozgatnak végig a felületen, ami leképezi a felület érdességét. Előnye a közvetlen mérés. 10 nm – 1 mm.
Nem kontakt/optikai profilometria: több típusa létezik (háromszögelés, konfokális mikroszkópia, alacsony koherenciájú interferometria, digitális holográfia, optikai kábel alapú módszerek); pl. a felület felett egy optikai kábel végén lévő fényforrással pásztázza végig, és a visszavert fényből számolja a felület érdességét.
Filmvastagság mérés: kell egy lépcső a szubsztrát és a film között (előállítása pl. maszkolással vagy marással).



[http://www.filmetrics.com/profilometer]



[http://opticalengineering.spiedigitallibrary.org/article.aspx?ar ticleid=1077885]

Rétegvastagság – Profilometria



[http://www.esrtechnology.com/aboutus/news/Pages/displayarticle.aspx?pageid=304]



Rétegvastagság – Keresztmetszet

- Keresztmetszeti csiszolat vagy metszet készítése
- csiszolat: pl. műgyantába öntés és polírozás
- metszet: pl. FIB (focused ion beam) és nanomanipulátor SEM készülékben; mikrotom
- Filmvastagság meghatározása SEMmel vagy TEM-mel



[Markku Leskelä: Ta_2O_5 - and TiO_2 - (IrO) Based Nanostructures Made by Atomic Layer Deposition. Lecture at EMRS Spring Meeting 2009, Strasbourg, France]



Köszönöm a figyelmet!

