

Protokoll: FTIR-Spektroskopie

Alexander Jankowski, Philipp Hacker

20. Februar 2016

Betreuer: U. Martens
Versuchsdatum: 28.01.2016

Note:

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	2
2	Physikalische Grundlagen	2
2.1	Molekülschwingungen	2
2.2	Interferometrie und Fourier-Transformation	2
2.3	Grenzen und Auflösung der FTIR-Spektroskopie	3
2.4	Quantitative Analyse	4
2.5	ATR-Infrarotspektroskopie	4
3	Durchführung	5
4	Auswertung	5
4.1	Untersuchung der Gase	5
4.2	Flüssigkeitsuntersuchungen	6
5	Anhang	6

1 Motivation

Eine FTIR-Spektroskopie einer Probe kann dazu genutzt werden, quantitativ als auch qualitativ Informationen über die Zusammensetzung dieser zu erhalten.

2 Physikalische Grundlagen

Bei einer FTIR-Untersuchung handelt es sich um die spektroskopische Auflösung von funktionellen Gruppen einer Flüssigkeit/eines Gases mit Hilfe der *Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie*.

Mit einem präzisen Interferometer wird dabei ein Interferogramm - der Verlauf der Interferenzerscheinungen auf dem Schirm des Interferometers, welche durch die Überlagerung von zwei Einzelstrahlen einer IR-Quelle entstehen - aufgenommen, welches dann über eine *Fourier-Transformation* aus dem Orts- in den Frequenzraum abgebildet wird.

Die bei der FTIR-Spektroskopie benutzte Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich zwischen $[2500 - 15400]nm$ bzw. den Wellenzahlen $[4000 - 650]cm^{-1}$ regt in der, im Strahlengang des Interferometers befindlichen Probe, Molekülschwingungen an. Verschiedene Arten von Molekülen bzw. funktionellen Gruppen dieser, welche wiederum anders in der Probe gebunden sind, haben unterschiedliche Eigenfrequenzen der Schwingungen. Durch diese Anregung wird Energie aus der elektromagnetischen Welle von der Probe absorbiert, was ein, für das zu untersuchende Objekt spezifisches Absorptionsspektrum liefert. Der Teil der Welle, welcher nicht absorbiert, sondern einfach transmittiert wird, ergibt wiederum ein einzigartiges Transmissionsspektrum. Diese *Fingerabdruck-Methode* bedarf einer umfangreichen Datenbank von Korrelationstabellen - Literaturspektren zu bekannten Materialien/Proben - um das eigene Spektrum einordnen und schließlich eine Bestimmung der Molekül(-gruppen) vornehmen zu können.

2.1 Molekülschwingungen

Das quantenmechanische Modell bedient sich der parabolischen Näherung des harmonischen Potentialminimums der Molekülbindungen. Man geht da-

bei außerdem davon aus, dass die Relativbewegung von Atomkernen und Elektronen von den wesentlich schnelleren und leichteren Fermionen bestimmt wird - die Born-Oppenheimer-Näherung. Des weiteren erhält man aus solchen Schwingungen nur Infrarotstrahlung, wenn ein vorliegendes Dipolmoment sich zeitlich ändert. Die stationäre Schrödingergleichung für ein Molekül im Zustand $\Psi(\vec{x})$ mit den Atomen der reduzierten Massen μ lautet folglich [1]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi(\vec{x})}{dx^2} + V(\vec{x})\Psi(\vec{x}) = E\Psi(\vec{x}) \quad (1)$$

Für das Potential $V(\vec{x}) = k/2 \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0)^2$ um die Gleichgewichtslage \vec{x}_0 liefert Gl. 1 das Ergebnis für die Energieniveaus E_ν nach den Schwingungsquantenzahlen ν :

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

Für die Vereinfachung, dass die Moleküle näherungsweise harmonische Oszillatoren sind (s.o.), so gilt die Auswahlregel für Übergänge in dem erzeugten Schwingungsspektrum $\Delta\nu = \pm 1$. Die Absorption von einem Photon der Energie $\hbar\omega = \hbar\sqrt{k/m}$ entspricht demnach dem Übergang von $\nu \rightarrow \nu + 1$. Starke chemische Bindungen von Atomen kleiner Massen benötigen große Schwingungsquanten, schwächere Bindungen schwerer Atome kleinere. Unterschieden werden muss im IR-Spektrum noch zusätzlich die Art der Molekülschwingung: Normalschwingungen erzeugen nicht immer Infrarotstrahlung, sondern nur dann, wenn sich innerhalb des System des Moleküls Längen oder Winkel ändern. Demnach gehören bspw. Translationen und Rotationen nicht zu den IR-aktiven Schwingungen.

2.2 Interferometrie und Fourier-Transformation

Das Interferometer innerhalb des Spektrometers besteht aus einem halbdurchlässigen Strahlteiler, einem festen sowie einem beweglichen Spiegel. Die normale Infrarotstrahlung eines - im Idealfall -

erhitzten *schwarzen Körpers* [2] mit Wellenzahlen $[400 - 7800] \text{cm}^{-1}$ (Infrarot \leftrightarrow Wärmestrahlung) wird an dem Strahlteiler aus Kaliumbromid - Transmission bei $[400 - 7800] \text{cm}^{-1}$ - in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Wie in einem *Michelson-Interferometer* werden diese dann einerseits auf den feststehende, andererseits auf den beweglichen Spiegel gelenkt. Auf dem selben Strahlteiler kommt es danach zu verschiedenen Interferenzerscheinungen zwischen den reflektierten Strahlen, je nachdem, welche optische Wegdifferenz und Frequenz vorliegt.

Der wieder zusammengeführte Strahl wird durch eine Blende, den *J-Stopp*, auf die Probe geleitet. Dort werden die Molekülschwingungen von der Infrarotstrahlung angeregt, woraus die charakteristische Absorption bzw. Transmission in Abhängigkeit der Frequenz folgt. Ein *DTGS*-Detektor - kristallines *Deuteriertes Triglycinsulfat* hat die günstige pyroelektrische Eigenschaft, das Ladungstrennung bei Temperaturänderungen/Verformungen aufgrund polarer Einheitszellen eintritt - nimmt das erhaltene Signal in Abhängigkeit der Stellung des beweglichen Spiegels auf. Dieses nicht-korrigierte Interferogramm als Funktion $I_{\text{IF}}(x)$ von der optischen Wegdifferenz x muss noch um einen konstanten Teil - Beachtung des, an die Quelle verloren gegangenen reflektierten Teils - berichtigt werden. Schließlich erhält man aus einer *Cosinus-Fourier-Transformation* aus dem Orts- in den Frequenzraum das Spektrum $I_{\text{F}}(f)$,

$$I_{\text{F}}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{IF}}(x) \cdot \cos(2\pi\nu'x) d\nu' . \quad (3)$$

Im allgemeinen gibt man das Spektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ an. Demnach findet man die Absorptionsbanden von *Streckschwingungen* der Moleküle des Typs $X-H$, wobei X ein beliebiges Atom und H Wasserstoff ist, im Bereich von $[2500 - 4000] \text{cm}^{-1}$. Die stärkeren 3-fach Bindungen findet man hingegen im Bereich $[2000 - 2500] \text{cm}^{-1}$ auf Grund ihrer höheren Kopplungskonstante des Bindungspotentials. Außerdem können zu diesem Spektralbereich auch $X-H$ -Streckschwingungen mit schweren X -Atomen beitragen. Der Größte Anteil im Bereich zwischen $[1500 - 2000] \text{cm}^{-1}$ ist den Streckschwingungen der Doppelbindungen mit Kohlenstoffatomen zu zuord-

nen [3].

Im sogenannten "Fingerprint"-Bereich zwischen $[400 - 1500] \text{cm}^{-1}$ manifestieren sich vor allem feinste Unterschiede zwischen ähnlichen Molekülen, welche durch chemische unterschiedliche Anbindungen, die Umgebung oder Defekte hervorgerufen werden. Solche sind sämtliche elektronischen Effekte sowie Beuge- und Gerüstschwingungen.

Schließlich gilt es zu beachten, dass natürlich auch die Wechselwirkung induzierter/permanenter Dipole in der Probe mit der Infrarotstrahlung eine Veränderung des reinen Schwingungsspektrums hervor ruft.

2.3 Grenzen und Auflösung der FTIR-Spektroskopie

Im allgemeinen entspricht ein Interferogramm einer Cosinus-Funktion um einen Ursprungswert x_0 im Ortsraum. Dies gilt für eine Wellenlänge und eine beliebige Anfangsposition des beweglichen Spiegels. Ein Beispiel für ein reales Interferogramm zeigt Abb. 1, welches aus dem vorliegenden Experiment stammt. Die Spiegelposition wurde dabei um einen Ausgangswert 0 herum verschoben, welche dem gleichen optischen Weg zum Strahlteiler wie beim festen Spiegel entspricht.

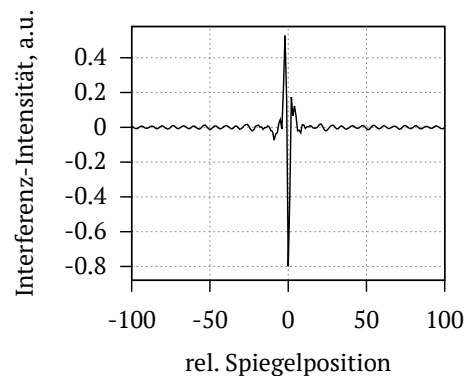


Abbildung 1: Interferogramm aus dem FTIR-Interferometer ohne Transformation in den Frequenzraum und Probe.

Die sog. *Trunkation* - das Abschneiden des Interferogramms bei der maximalen Verschiebung des Spiegels - liefert nach einer Fourier-Transformation eine Spektralfunktion der Form $\propto \sin(x)/x$, dessen Seitenbanden ungünstig für weitere Untersuchungen

gen der Probe sind. Über eine *Apodisation*, dh. die Faltung mit einer weiteren Funktion bspw. mit Rampen-Form, verbreitert man zwar den Peak der Spektralfunktion, unterdrückt dabei aber zusätzliche Extrema neben dem Hauptmaximum. Das Ergebnis, ein Graph $\propto \sin^2(x)/x^2$ entspricht Abb. 1. Im Hinblick auf das Auflösungsvermögen $\Delta\nu$ eines FTIR-Spektrometers findet man, dass dieses maßgeblich von der maximalen Auslenkung L des beweglichen Spiegels und dem Winkel, unter welchem der Detektor die Quelle betrachtet, beeinflusst wird. Eine optimale Auflösung stellt sich mit $\Delta\nu \approx 1,3/2L$ ein, wobei allgemein

$$\frac{\nu}{\Delta\nu} = 2L\nu$$

gilt. Hohe Auflösungen von 1 cm^{-1} , für bspw. Betrachtungen von Verunreinigungen etc., gehen mit einem größeren Rausch-zu-Signal-Verhältnis (*signal-to-noise-ratio* SNR) einher. Entsprechend muss sich im Vorfeld einer Untersuchung für eine sinnvolle Auflösung bei einer gegebenen Probe entschieden werden.

Ein Vorteil der FTIRS ist, dass fast die vollständige Intensität der IR-Quelle zur Probe geleitet werden kann (nur J-Stopp). Im Gegensatz zu Gitterspektrographen o.ä. ist die Energie am Detektor um ein vielfaches höher. Der *Jacquinot-Vorteil* ergibt sich zu

$$\frac{(SNR)_{\text{FT}}}{(SNR)_{\text{G}}} \approx 200.$$

Daraus ergibt sich zudem der *Felgett-Vorteil*, welcher auf der gleichzeitigen Messung von vielen Frequenzen ν beruht. Er gibt den Vorteil des SNR eines, in einer kurzen Zeit gemessenen Signals an und ist proportional zur Wurzel aus der Menge der aufgelösten Elemente M [3].

$$\frac{(SNR)_{\text{FT}}}{(SNR)_{\text{G}}} = \sqrt{M}$$

Die Wellenzahlskala kann über die Kalibrierung mit einem *He-Ne-Referenzlaser* vorgenommen werden. Damit ist die permanente Kontrolle der optischen Wegdifferenz mit den Interferenzerscheinungen des Lasers sichergestellt. Diese Abtastung

des Interferogramms mit der monochromatischen Lichtquelle ergibt den *Connes-Vorteil*.

2.4 Quantitative Analyse

Eine Untersuchung der Absorption im Hinblick auf die statistische Zusammensetzung von Mehrkomponentenproben ist über einen Ansatz nach *Lamber-Beer* möglich. Bei einer Konzentration des Stoffes in der Probe c , deren optischer Weglänge d und dem Absorptionskoeffizienten $\lambda(\nu)$ bei der Wellenlänge ν , wird die Absorption A zu

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \lambda(\nu)cd. \quad (4)$$

Dabei ist I_0 die Intensität vor der Probe und I auf dem Detektor. Der Koeffizient $\lambda(\nu)$ ist eine Molekülspezifische Größe. Insgesamt ist die Absorption der Probe additiv bezüglich der enthaltenen Moleküle in der gemischten Probe. Sind die Konzentrationen nicht zu hoch - sonst treten Veränderungen der Absorptionskoeffizienten auf Grund von stärkeren Wechselwirkungen auf - kann bei einer monochromatischen Strahlung so in guter Näherung die anteilige Zusammensetzung bestimmt werden.

Höhere Gasdrücke sorgen für eine Verbreiterung der IR-Absorptionsbanden, weil verstärkt Wechselwirkungen die Anregung der Moleküle dominieren. Dies gilt für alle charakteristischen Banden.

Steigt die Temperatur der Probe, so verändert sich folglich die thermische Gleichverteilung der Moleküle in den Schwingungsniveaus. Die spezifische Absorption der Probe verändert sich und zeigt u.U. ganz neue Peaks.

2.5 ATR-Infrarotspektroskopie

Die *abgeschwächte Totalreflexion* (engl.: *attenuated total reflection* ATR) wird genutzt, um sehr viskose Flüssigkeiten - also bspw. Gele - Pulver oder Folien mit der Infrarotspektroskopie zu untersuchen.

Über einen Lichtwellenleiter - in unserem Fall einen Diamanten, in welchem Mehrfachreflexion möglich ist - mit sehr hohem Brechungsindex, wird die IR-Strahlung, idealerweise aus einer Schwarzkörper-Quelle, auf die Probe geleitet. Dort wird sie am optisch dünneren Medium der Probe zur Totalreflexion gebracht. Klassisch betrachtet wird das

eingestrahlt Licht bei der Totalreflexion an der Grenzfläche zum Substrat vollständig reflektiert. Tatsächlich bilden sich jedoch *evaneszente Wellen* in der Probe aus, wenn sich die elektromagnetische Welle unter dem eingestrahlt Winkel nicht ausbreiten kann. Deren Amplitude fällt stetig, jedoch schnell mit der Eindringtiefe, als Folge von quantenmechanischen Anschlussbedingungen ab [1].

Auf diesem Weg wird der elektromagnetischen Welle der IR-Strahlung Energie entzogen. Ein Maß für die Absorption der Welle bei der ATR ist die Eindringtiefe d_P , bei der die Amplitude auf das $1/e$ -fache abgefallen ist. Bei der Wellenlänge λ , den Brechungsindizes n_D des Leiters und n_P der Probes, sowie unter dem Einstrahlwinkel φ ergibt sich diese zu

$$d_P = \frac{\lambda}{2\pi n_D \sqrt{\sin^2(\varphi) - (n_P/n_D)^2}}. \quad (5)$$

Wichtig bei der ATR ist die hohe Dichte der Probe vor dem Lichtwellenleiter, um ein gutes Signal zu erhalten. Man erhält als Messsignal die Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge, nimmt man parallel das von der Probe reflektierte Licht wiederum zuerst wieder als Interferogramm auf (siehe Gl. 3).

3 Durchführung

Im Rahmen der FTIR-Spektroskopie dieses Versuches werden verschiedene Gase, Flüssigkeiten, Pulver und Folien unter zur Hilfenahme der ATR-Einheit untersucht. Dabei muss zudem Rücksicht auf die Transmissions- und Absorptionseigenschaften der verwendeten Probenzellen, sowie deren Verträglichkeit mit den jeweiligen Inhalten genommen werden.

In der Gasphase gilt es Methan und Stickstoff zu analysieren und mit Literaturbibliotheken für spezifische, experimentell sondierte Absorptionsbanden zu vergleichen. In einer Flüssigkeitszelle mit Fenstern aus **CaF₂** werden dann anschließend 3 Öle - aus Oliven, Sonnenblumen und Erdnüssen - im FTIR-Spektrometer untersucht. Zuletzt wird die ATR-Einheit in das Interferometer eingesetzt, damit mit dessen Hilfe weitere 3 unbekannte Pulver spektroskopisch untersucht werden können.

Im Vorfeld zu jeder Art von Messung ist es notwen-

ding, ein Untergrundspektrum - mit anderen Worten ein Interferogramm, wie in Abb. 1 ohne Probe - zu Korrektur- und Kalibrationszwecken aufzunehmen.

4 Auswertung

4.1 Untersuchung der Gase

Stickstoff

Zuerst wurde in einer Gaszelle mit Kaliumbromid-Fenstern (**KBr**) Stickstoff untersucht. Zwischen 450 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} ist in 1 cm^{-1} eine Serie von 10 Scans aufgenommen worden. Um 670 cm^{-1} zeigte sich eine Absorptionsbande, die, der Literatur zur Folge, Polyesterene-Behältern zugeordnet werden kann, in welchen der Stickstoff transportiert bzw. aufbewahrt und gemischt wird. Ein weiterer Einfluss gelangt über die verwendeten Fenstermaterialien in das Spektrum: bei etwa 1000 cm^{-1} liegt eine Bande, welche der Wechselwirkung anorganischer Proben mit **KBr** zugeordnet werden kann. Leider ist eine weitere Analyse der Messdaten und eine Darstellung nicht möglich, da betreffende Dateien aus der proprietären Software nicht entnommen wurde.

Methan

Hierbei wurde gleichsam, wie für den Stickstoff Verfahren. Das Spektrum und dessen subtrahierte Basislinie werden in Abb. 2 gezeigt.

Im Absorptionsspektrum sind zum einen große Peaks und mehrere Substrukturen um diese bei 1350 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} zu sehen. Der erste Peak kann Bindungen der Art $-\text{[CH}_2\text{]}_N-$ zugeordnet werden. Des weiteren können u.a. sulfatische Säuren mit Gruppen der Form $-\text{[SO}_2\text{]}-$ zu dieser Absorption beitragen. Offensichtlich zählt dieser Einfluss damit zu denen der Verunreinigungen. Außerdem werden in der Literatur auch Gruppen von $-\text{[NO}_2\text{]}-$ für diesen Bereich verzeichnet. Ein kleinerer Nebenpeak um ca. 1550 cm^{-1} lässt sich besonders gut mit den $\Delta\nu = 0, \pm 1$ Übergängen der P-, Q-, und R-Zweige (siehe Gl. 1) der $-\text{[C=C]}-$ Gruppe identifizieren.

Das zweite, große Absorptionsmaximum zeigt ähnliche Merkmale - eine Dreiteilung in die Zweige der entsprechenden Übergänge zwischen den Niveaus

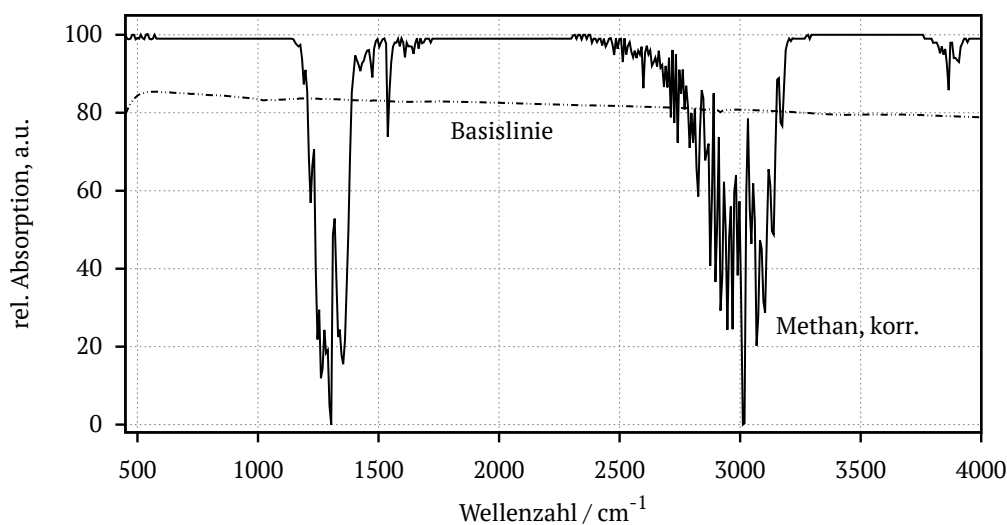


Abbildung 2: Absorptionsspektrum der FTIRS einer Methan-Gaszelle. Subtrahierte Basislinie eingetragen.

- und kann den Schwingungen von verschiedenen $-\text{[C-H]}$ - Gruppen zugesprochen werden. Dem breiten Verlauf dieser Bande in Richtung 2500 cm^{-1} sind Schwingungen von Verunreinigungen mit $-\text{[O-H]}$ - Gruppen geschuldet.

4.2 Flüssigkeitsuntersuchungen

5 Anhang

Literatur

- [1] Online bei : Wikipedia, Die freie Enzyklopädie; Infrarotspektroskopie, <https://de.wikipedia.org/wiki/Infrarotspektroskopie>. 2, 5
- [2] Online bei : Wikipedia, Die freie Enzyklopädie; FTIR-Spektrometer, <https://de.wikipedia.org/wiki/FTIR-Spektrometer>. 3
- [3] Theorie der ft-ir spektroskopie. Ansyco GmbH, Ostring 4, D 76131 Karlsruhe. 3, 4