

**Universität Leipzig
Fakultät Physik und Geowissenschaften
Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum**

Protokoll

Rotations-Schwingungsspektren von Molekülen

Vorgelegt von: xxxx
Pascal Schumann

Betreuer: Dr. Chris Sturm
Fakultät Physik und Geowissenschaften

Experiment: 24.10.2023

Abgabe: 20.11.2023

Inhaltsverzeichnis

1 Theoretische Vorbetrachtung	1
1.1 FTIR-Spektroskopie	1
1.2 Rotationsschwingungsspektren 2-atomiger Moleküle	3
1.3 Interferenzmethode zur Schichtdickenbestimmung und das Fabry-Pérot-Interferometer	7
1.3.1 Interferenz an dünnen Schichten	7
1.3.2 Das Fabry-Pérot-Interferometer	8
1.4 Intensität des Rotationsschwingungsspektrums	9
2 Experimenteller Aufbau	11
3 Aufgabenstellung	13
4 Auswertung Aufgabe 1	15
4.1 Wasserdampf	15
4.2 Polystyrol	16
5 Auswertung Aufgabe 2	17
5.1 Kalibrierung	17
5.2 Zerofilling	19
5.3 Apodisation	20
5.4 Vergleich zweier spezieller Einstellungen	21
5.5 Theoretisches Auflösungsvermögen	22
6 Auswertung Aufgabe 3	23
6.1 Glas-Sperrfilter	23
6.2 NaCl-Sperrfilter	24
7 Auswertung Aufgabe 4	25
8 Auswertung Aufgabe 5	27
9 Auswertung Aufgabe 6	31
10 Literaturverzeichnis	33

1 Theoretische Vorbetrachtung

1.1 FTIR-Spektroskopie

Als erstes sollen einige Grundlagen der FTIR-Spektroskopie betrachtet werden. Sie dient dazu verschiedene physikalische Eigenschaften von Stoffen zu untersuchen oder unbekannte Stoffe durch charakteristische Spektren zu bestimmen. Das verwendete Spektrometer *Spectrum 100* von PerkinElmer arbeitet nach dem Prinzip eines Michelson-Interferometers, weshalb dieses im Folgenden kurz betrachtet wird.

Im Spektrometer wird ein Schwarzkörperstrahler genutzt. Dieser sendet ein Lichtbündel aus, welches auf einen halbdurchlässigen Spiegel trifft, der als Strahlteiler fungiert. Der erste Teilstrahl legt immer den gleichen Weg zurück, bei dem er an einem Spiegel reflektiert wird und dann auf die Probe trifft bevor er in den Detektor gelangt. Bereits vor der Probe kommt es aber zur Interferenz mit dem zweiten Teilstrahl, der zuvor von einem beweglichen Spiegel reflektiert wurde und damit eine veränderliche Wegdifferenz zum ersten Teilstrahl aufweist. Das Spektrometer nimmt die Intensität des transmittierten Lichts in Abhängigkeit von der Fahrweite der Spiegelapparatur auf. Dies wird als Interferogramm bezeichnet, welches durch eine Fouriertransformation in ein Spektrum umgerechnet werden muss. FTIR-Spektrometer weisen eine sehr hohe Wellenzahlgenauigkeit auf, welche bei wenigen cm^{-1} liegt.

Es wird sich einiger Methoden beholfen, um die Qualität der Darstellung des Spektrums zu erhöhen:

1. Apodisation: Die Apodisation wandelt den plötzlichen Abbruch des Interferograms in einen stetigen Abfall um, was durch die Multiplikation mit einer Behelfsfunktion erreicht wird. Dadurch kann eine Störung des Spektrums, der sogenannte Leakage-Effekt, verringert werden. Je nachdem, welche Funktion zur Multiplikation verwendet wird, ist der Abfall dann mehr oder weniger steil. Je stärker die verwendete Apodisationsfunktion allerdings ist, desto schlechter wird die Auflösung des Spektrums letztendlich.

2. Zerofilling: Beim Zerofilling werden die gemessenen Daten durch viele Nullen ergänzt, was zu mehr Punkten in der Darstellung und damit zu einer glat-

1. Theoretische Vorberichtung

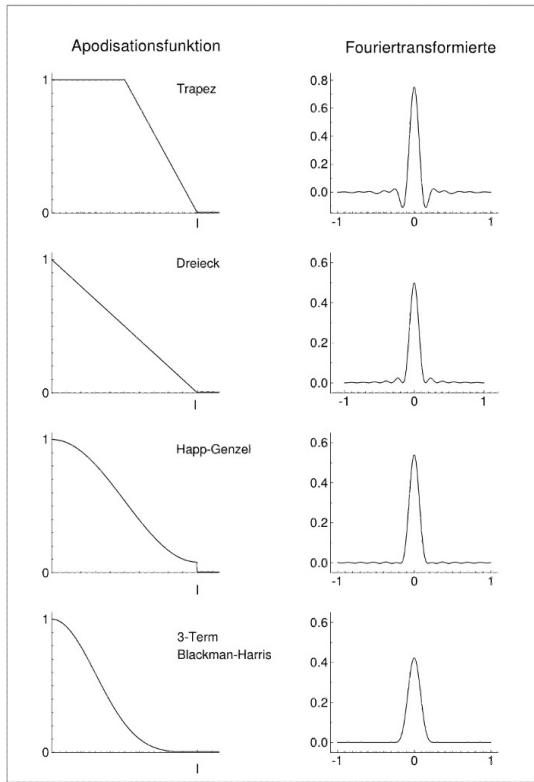


Abbildung 1.1: Beispiele von Apodisationsfunktionen (Riede o.D.)

teren Kurve führt. Der sogenannte Picket-Fence-Effekt, bei dem man Transmissionsminima aufgrund zu großer Abstände zwischen den Punkten schlechter oder gar nicht erkennt, wird so verringert. Die Menge an Informationen in der Messung wird allerdings durch das Zerofilling nicht verbessert, sondern lediglich die Anzahl der dargestellten Punkte im Spektrum.

3. Phasenkorrektur: Durch die Fouriertransformation wird aus dem einseitig ermittelten Interferogramm zunächst ein komplexes Spektrum, welches dann durch die Phasenkorrektur wieder zu einem reellen Spektrum umgewandelt wird.

Nach der Erstellung des Spektrums muss dieses noch durch ein Referenzspektrum geteilt werden, damit man die korrekten Messwerte für die jeweilige Probe erhält.

1.2 Rotationsschwingungsspektren 2-atomiger Moleküle

Bei Molekülen, die aus zwei Atomen bestehen, gibt es häufig ein Dipolmoment entlang der Verbindungsachse beider Atome. Die Absorption im Infrarot-Bereich kommt durch die unterschiedlichen Rotationen und Schwingungen der Moleküle zustande, bei denen sich das elektrische Dipolmoment ändert. Stark vereinfacht kann man das Molekül mit dem Hantelmodell betrachten, bei dem man die Massen der Atome als Punktmassen annimmt, die im festen Abstand um eine feste Achse durch den Schwerpunkt rotieren.

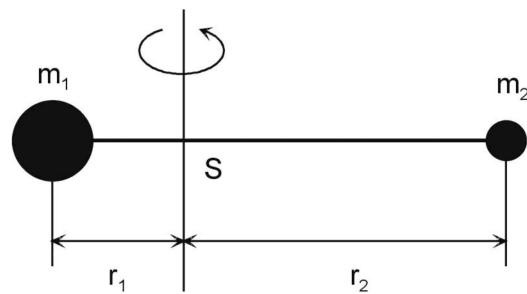


Abbildung 1.2: Hantelmodell (Riede (o.D.)

Die Hantel hat das Trägheitsmoment

$$I = \mu \cdot r_0^2, \quad (1.1)$$

wobei für die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.2)$$

gilt. Nach Lösung der Schrödinger-Gleichung in Polarkoordinaten und verschwindendem Potential, erhält man die diskreten Energiewerte

$$E_m = m^2 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu r_0^2}. \quad (1.3)$$

Im Folgenden kann man diese Hantel dann mit der Rotation um eine raumfreie Achse betrachten, wodurch der Übergang von Polar- zu Kugelkoordinaten sinnvoll ist. In diesem Fall erhält man für die Energie

1. Theoretische Vorberichtung

$$E(J) = hcBJ(J+1); J \in \mathbb{N}_0 \quad (1.4)$$

mit der Rotationskonstante

$$B = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I}. \quad (1.5)$$

Der Rotationsterm ergibt sich damit zu

$$F(J) = \frac{E}{hc} = BJ(J+1); J \in \mathbb{N}_0 \quad (1.6)$$

mit der Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1. \quad (1.7)$$

Zusätzlich kann man, zunächst isoliert, den harmonischen Oszillatoren betrachten.

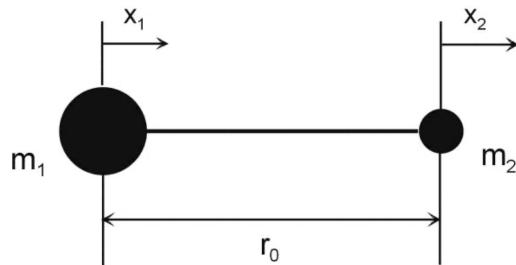


Abbildung 1.3: 2-atomiges Molekül als harmonischer Oszillatator (Riede o.D.)

1.2 Rotationsschwingungsspektren 2-atomiger Moleküle

Hier erhält man über eine Kräftebetrachtung die Bewegungsgleichungen

$$m_1 \ddot{x}_1 = -k(x_1 - x_2) \quad (1.8)$$

$$m_2 \ddot{x}_2 = -k(x_2 - x_1), \quad (1.9)$$

die man über $x_1 - x_2 = x$ zu

$$\ddot{x} = -\frac{k}{\mu}x \quad (1.10)$$

zusammenfassen kann. Die Resonanzwellenzahl eines solchen harmonischen Oszillators beträgt dann

$$\bar{\nu}_s = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (1.11)$$

Um auch hier die Energiewerte zu berechnen, löst man die Schrödingergleichung für das Potential

$$U = 2\pi^2 c^2 \bar{\nu}_s^2 \mu x^2, \quad (1.12)$$

welches man aus der rücktreibenden Kraft über

$$-\frac{dU}{dx} = F = -\frac{k}{x} \quad (1.13)$$

mit dem Ansatz

$$x = x_0 \sin(2\pi c \bar{\nu}_s t) \quad (1.14)$$

erhält. Dies liefert ebenfalls diskrete Energieniveaus

$$E(n) = hc\bar{\nu}_s \left(n + \frac{1}{2} \right); n \in \mathbb{N}_0, \quad (1.15)$$

mit der Auswahlregel

$$\Delta n = \pm 1. \quad (1.16)$$

1. Theoretische Vorberichtung

Diese Energieniveaus liefern wiederum den Schwingungsterm

$$G(n) = \frac{E(n)}{hc} = \bar{\nu}_s \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.17)$$

Nun kann man beide Effekte kombinieren, um die Rotationsschwingungsspektren zu erhalten. Wenn man dabei zunächst Wechselwirkungen vernachlässigt, addieren sich Rotations- und Schwingungsenergie zu

$$E(n, J) = hcBJ(J+1) = hc\bar{\nu}_s \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.18)$$

und man erhält den Rotationsschwingungsterm

$$T(n, J) = \frac{E(n, J)}{hc} = BJ(J+1) + \bar{\nu}_s \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.19)$$

Übergänge sind dabei möglich für

$$\Delta J = \pm 1 \text{ und } \Delta n = 0, \pm 1. \quad (1.20)$$

Man kann die Übergänge aufteilen in den R-Zweig mit einer Erhöhung von J und in den P-Zweig, bei dem sich J verringert. Für die Übergänge mit $n = \text{const.}$ erhält man ein reines Rotationsspektrum. Zur zusätzlichen Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Schwingung und Rotation, muss man zunächst vom Hantelmodell zum nichtstarren Rotator übergehen, wodurch sich der Schwingungsterm in Abhängigkeit von der Quantenzahl ergibt zu

$$F_n(J) = B_n J(J+1) - D_n J^2(J+1)^2, \quad (1.21)$$

wobei hier D_n die jeweilige Dehnungskonstante. Der Grund der n -Abhängigkeit liegt in der Änderung des mittleren Abstandes der Atome. Gibt man jedem Übergang einen Index i ($i = \Delta J$), so lässt sich ein Zusammenhang zwischen der jeweiligen Wellenzahl des Minimums und den quantenzahlabhängigen Rotations- und Dehnungskonstanten angeben mit

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_s + (B_1 + B_0)i + (B_1 - B_0)i^2 - 2(D_1 + D_0)i^3. \quad (1.22)$$

1.3 Interferenzmethode zur Schichtdickenbestimmung und das Fabry-Pérot-Interferometer

Bildet man die Differenz zweier benachbarter Wellenzahlminima und hiervon wieder die Differenz ergeben sich die Gleichungen

$$\Delta\bar{\nu}(i) = 2B_1 - 2(D_1 + D_0) + 2i(B_1 - B_0 - 3(D_1 + D_0)) - 6i^2(D_1 + D_0) \quad (1.23)$$

$$\Delta(\Delta\bar{\nu}(i)) = 2(B_1 - B_0) - 12(D_1 + D_0) - 12i(D_1 + D_0). \quad (1.24)$$

Führt man für die zweite Gleichung einen linearen Fit durch, so ergibt sich $(D_1 + D_0)$ aus dem Anstieg und $(B_1 - B_0)$ anschließend aus dem y -Achsenabschnitt. Danach kann man B_1 und B_0 unter Zuhilfenahme von Gleichung (1.23) berechnen.

1.3 Interferenzmethode zur Schichtdickenbestimmung und das Fabry-Pérot-Interferometer

1.3.1 Interferenz an dünnen Schichten

Um das Fabry-Pérot-Interferometer zu verstehen, sollte man zunächst einige Grundkenntnisse über die Interferenz an dünnen Schichten haben. Sendet man Licht durch eine Küvette, kommt es durch Reflexion an den Grenzschichten zwischen Glas und Füllstoff zu Interferenzen zwischen den zunächst reflektierten und den direkt transmittierten Wellen, wie man in der Abbildung sieht.

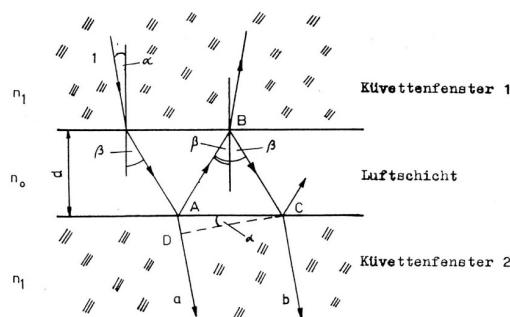


Abbildung 1.4: Interferenz an dünnen Schichten bei der Transmission (Riede (o.D.)

Ob diese Interferenz konstruktiv oder destruktiv ist, hängt vom Gangunterschied der Wellen ab.

1. Theoretische Vorberichtung

Dieser beträgt

$$\Delta = n_0(\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1\overline{AD} \quad (1.25)$$

und lässt sich mit trigonometrischen Zusammenhängen und dem Snellius'schen Brechungsgesetz

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} \quad (1.26)$$

umformen zu

$$\Delta = 2n_0d \cos \beta. \quad (1.27)$$

Destruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied ein halbzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt und konstruktive Interferenz entsprechend bei allen ganzzahligen Vielfachen. Die Differenz der Ordnungszahlen der Maxima beträgt

$$N_1 - N_2 = 2dn_0(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2), \quad (1.28)$$

wodurch sich für eine luftgefüllte Kuvette ($n_0 \approx 1$) die Schichtdicke zu

$$d = \frac{N_1 - N_2}{2(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)} \quad (1.29)$$

ergibt.

Dieser Abschnitt ist nicht relevant,
muss also nicht in die Vorbereitung

1.3.2 Das Fabry-Pérot-Interferometer

Das Fabry-Perot-Interferometer hat die Besonderheit, dass es die Interferenz durch ein sogenanntes Etalon, also zwei parallele Glasplatten oder einen Glasblock, erzeugt, bei dem das Licht jeweils sehr oft reflektiert wird und der kleine Teil, der bei jeder Reflexion transmittiert wird, interferiert. Durch Abweichungen von der optischen Achse, variiert der Einfallswinkel und damit auch die Gangunterschiede bei der Interferenz an der dünnen Schicht, wodurch sich die Interferenzmaxima als Ringe abzeichnen, die nach außen immer schmäler und schwächer werden. Außerdem kann der Gangunterschied durch den Abstand der Glasplatten variiert werden. Im Vergleich zum Michelson-Interferometer ist in diesem Fall der Strahlteiler nicht nötig, da die Glasplatten als Spiegel und Strahlteiler in einem fungieren. Es wird hier also die Interferenz an dünnen

1.4 Intensität des Rotationsschwingungsspektrums

Schichten und deren Abhängigkeit vom Einfallswinkel ausgenutzt, die bereits erläutert wurde. Die Transmission des Etalons hängt von der Wellenlänge, dem Einfallswinkel, der Dicke des Etalons und seiner Brechzahl ab und kann durch

$$T = \left[1 + \frac{4r}{(1-r)^2} \sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right) \right]^{-1} \quad (1.30)$$

berechnet werden. Dabei steht r für die Reflektivität der einzelnen Oberflächen und

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} 2nd \cdot \cos(\Theta) \quad (1.31)$$

mit dem Winkel Θ zwischen den Wellen und der optischen Achse.

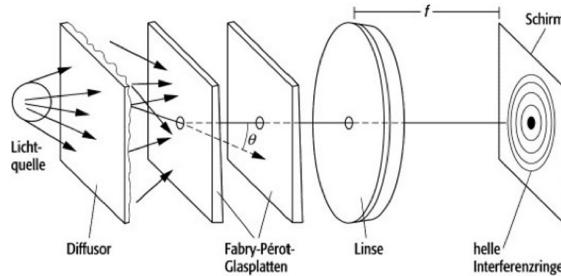


Abbildung 1.5: Aufbau eines Fabry-Pérot-Interferometers (Spektrum)

1.4 Intensität des Rotationsschwingungsspektrums

Betrachtet man die Anzahl der Moleküle N , welche sich im Zustand mit $n = 0$ befinden, so findet man

$$N(J, n=0) = \frac{N_{ges}}{Q_r} (2J+1) \exp \left(-\frac{hcBJ(J+1)}{kT} \right) \exp \left(-\frac{hc\bar{\nu}_s \left(n + \frac{1}{2} \right)}{kT} \right) \quad (1.32)$$

mit Q_r die Zustandssumme. Für den Absorptionskoeffizienten, welcher für die Intensität der Minima ausschlaggebend ist, folgt daraus

1. Theoretische Vorbe trachtung

$$\alpha = c_3 \bar{\nu} (2J + 1) \exp \left(-\frac{hcBJ(J+1)}{kT} \right), \quad (1.33)$$

wobei c_3 eine Konstante ist. Mithilfe des Gesetzes von Lambert-Beer ergibt sich für die relativen Intensitäten

$$I(J) = I_0 \exp(-\alpha d) = I_0 \exp \left(c_4 \bar{\nu} (2J + 1) \exp \left(-\frac{hcBJ(J+1)}{kT} \right) \right), \quad (1.34)$$

wobei $\bar{\nu}$ durch (1.22) gegeben ist.

2 Experimenteller Aufbau

Im Experiment wurde das FTIR-Spektrometer *Perkin Elmer Spectrum 100* genutzt. Die Funktionsweise basiert auf einem modifizierten Michelson-Interferometer, bei welchem die Änderung des Wegunterschiedes der beiden Lichtstrahlen über die Rotation eines zusätzlichen Spiegelpaares um eine gemeinsame Achse realisiert wird.

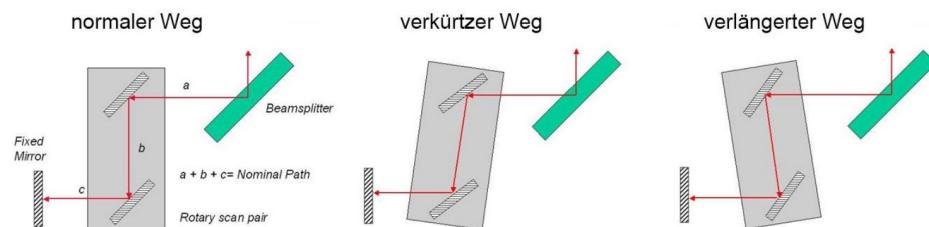


Abbildung 2.1: Realisierung des Wegunterschiedes über drehbare Spiegelapparatur

Als Lichtquelle wird eine sogenannte "Glowbar" genutzt. Es handelt sich um einen Siliziumcarbid-Kristall, durch welchen ein Strom fließt. Hierdurch wird der Kristall erhitzt und emittiert in der Folge ein fast perfektes Schwarzkörperspektrum, welches sein Maximum im mittleren Infrarot besitzt.

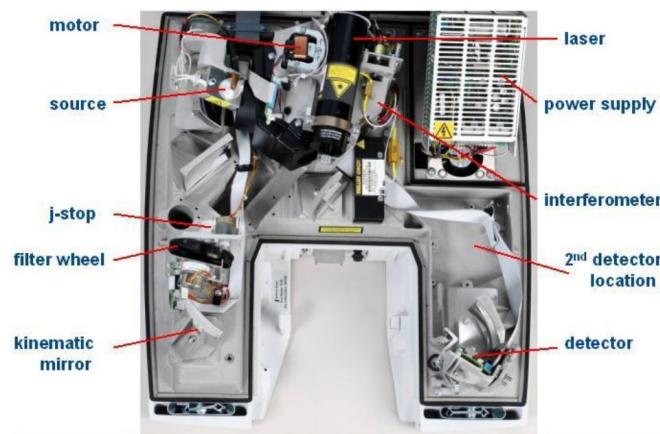


Abbildung 2.2: Aufbau im Inneren des Spektrometers *Spectrum 100*

2. Experimenteller Aufbau

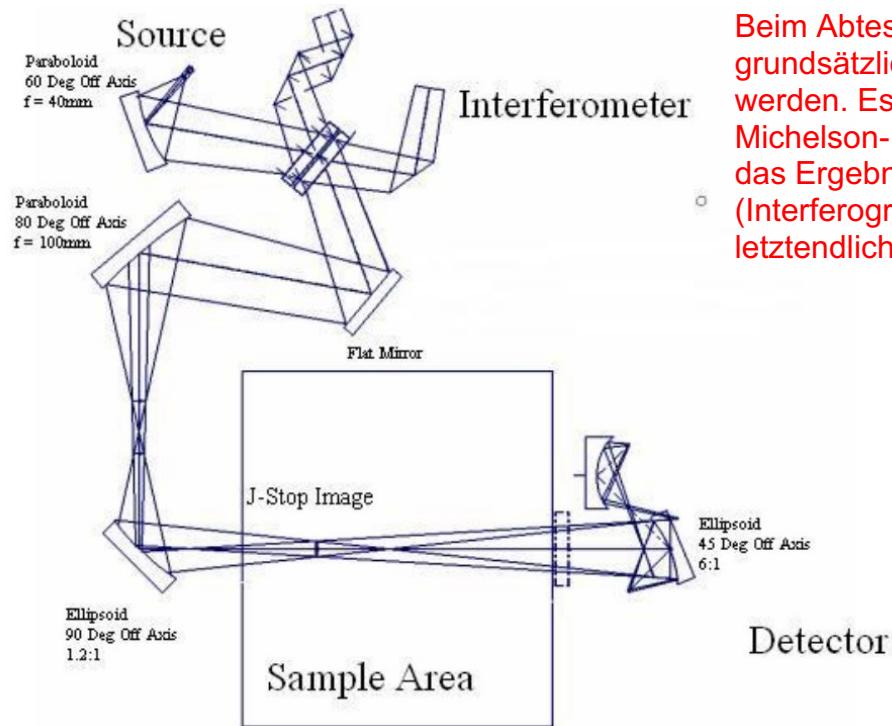


Abbildung 2.3: Schema der Optiken im Inneren des Spektrometers

Für die Messung wird die jeweilige Probe in den Küvettenhalter des Gerätes eingesetzt. Nach dem Schließen des Deckels und dem Starten der Messung nimmt das Spektrometer ein Interferogramm auf. Hierbei kann zusätzlich die Fahrweite der Spiegelapparatur ausgewählt werden. Das Spektrum wird je nach gewählter Art der Messung entweder durch das Gerät selbst erstellt oder mithilfe einer Fouriertransformation z. B. in der Software *Origin Lab* manuell berechnet.

3 Aufgabenstellung

Aufgabe 1

Es ist die Eichung der Wellenzahlskala des Infrarot-Spektrometers Spectrum 100 mit Hilfe der Polystyrol- und Wasserdampfbanden zu überprüfen. Die experimentell bestimmten Abweichungen sind grafisch darzustellen und zu diskutieren.

Aufgabe 2

Es sind Interferrogramme des Wasserdampfspektrums bei verschiedenen Fahrweiten des Interferometers aufzunehmen. Anschließend ist eine Fouriertransformation dieser Interferogramme auszuführen. Die Wellenzahlskala ist anhand der bekannten Wasserdampfmoden zu eichen. Bestimmen Sie aus der Bandbreite des Spektrums die Schrittweite des optischen Wegunterschieds zwischen den einzelnen Messpunkten. Der Einfluss von Fahrweite, Zerofilling und Apodisation auf das Auflösungsvermögen ist anhand der Spektren zu diskutieren. Das theoretische Auflösungsvermögen ist anhand der errechneten Schrittweite in Abhängigkeit von der Punktanzahl anzugeben.

Aufgabe 3

Mit Hilfe von Glasplatten- und NaCl-Sperrfilter ist die angezeigte Signalstärke im Sperrbereich der Filter zu bestimmen.

Aufgabe 4

Von einer Flüssigkeitsküvette ist die Schichtdicke nach der Interferenzmethode zu bestimmen. Es ist eine grafische Darstellung ΔN über $\bar{\nu}_N$ anzufertigen. Die Schichtdicke sowie deren mittlerer quadratischer Fehler sind mit Hilfe der Ausgleichsrechnung zu ermitteln.

3. Aufgabenstellung

Aufgabe 5

Es ist das Rotations-Schwingungsspektrum von Chlorwasserstoff (HCl-Gas) bei geeignet gewähltem Auflösungsvermögen aufzunehmen und die Wellenzahlen der Banden zu bestimmen. Die Werte sind entsprechend der Eichmessungen zu korrigieren. Die Schwingungswellenzahl, die Kraftkonstante, die Rotationskonstante, der Abstand der beiden Atome und das Trägheitsmoment des HCl-Moleküls sowie die entsprechenden Fehler sind zu berechnen. Darüber hinaus sind die schwingungsabhängige Rotationskonstante B_n , die Dehnungskonstante D und die durch die Isotopen bedingte Aufspaltung experimentell zu ermitteln und zu berechnen. Das Verhältnis der Isotopen ist gemäß des Lambert-Beer-Gesetzes aus den Spektren auszurechnen.

Aufgabe 6

Die Intensitäten der Absorptionsminima des P-Zweiges sind auf Grundlage des theoretischen Absorptionskoeffizienten zu modellieren. Aus dem Modell ist die Temperatur des Gases als freier Parameter der Anpassung zu ermitteln.

4 Auswertung Aufgabe 1

Zu den beiden Messungen von Wasserdampf und Polystyrol wurde das Spektrum dargestellt und anschließend die aus den Versuchsunterlagen gegebenen Minima eingetragen und mit den tatsächlich gemessenen verglichen. Die Transmission ist in den Graphen in willkürlichen Einheiten gegeben. Aus dem Vergleich wurden die Abweichungen bestimmt, um Rückschlüsse auf die Kalibrierung des Gerätes ziehen zu können.

4.1 Wasserdampf

Bei der Messung des Spektrums von Wasserdampf wurde der Küvettenhalter leer gelassen. Stattdessen lässt sich der in der Raumluft vorhandene Wasserdampf nutzen. Im Graphen wurden nur die Wellenzahlen im relevanten Bereich (Vorhandensein von Eichbanden) dargestellt.

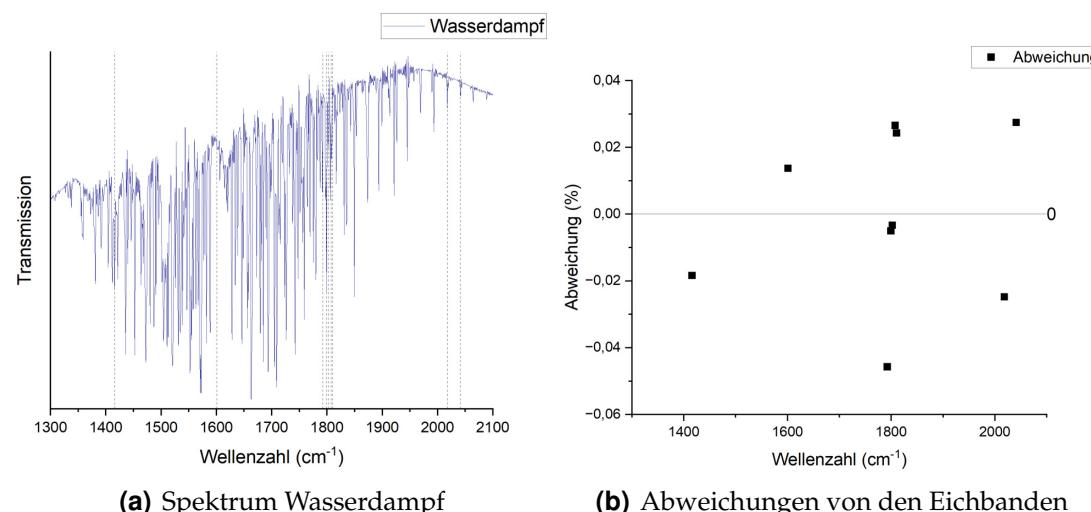


Abbildung 4.1: Kalibrierung mit Wasserdampf-Eichbanden

Im Graphen sind die Positionen der Minima, welche zur jeweiligen Eichbande gehören, einfach zu erkennen. Die Kalibrierung des Spektrometers ist sehr gut,

Hier wollte er wissen, ob die Abweichung geräte- oder probenabhängig sind (Sie sind geräteabhängig). Entsprechend sollen die Abweichungen von den Eichbanden in ein gemeinsames Diagramm, da der Fehler für beide Proben in etwa gleich sein sollte und man somit einen Mittelwert über mehr Einzelwerte nehmen kann

4. Auswertung Aufgabe 1

da die Abweichungen der Messung nur geringfügig sind. Die Standardabweichung der absoluten Abweichung beträgt rund $0,48 \text{ cm}^{-1}$, während selbige für die Relativwerte etwa 0,026 % beträgt.

4.2 Polystyrol

Zur Messung des Spektrums von Polystyrol müssen die aufgenommenen Messwerte aufgrund des in der Raumluft vorhandenen Wasserdampfes normiert werden. Im Graphen sind wiederrum nur die relevanten Wellenzahlen dargestellt sowie die Positionen der Eichbanden.

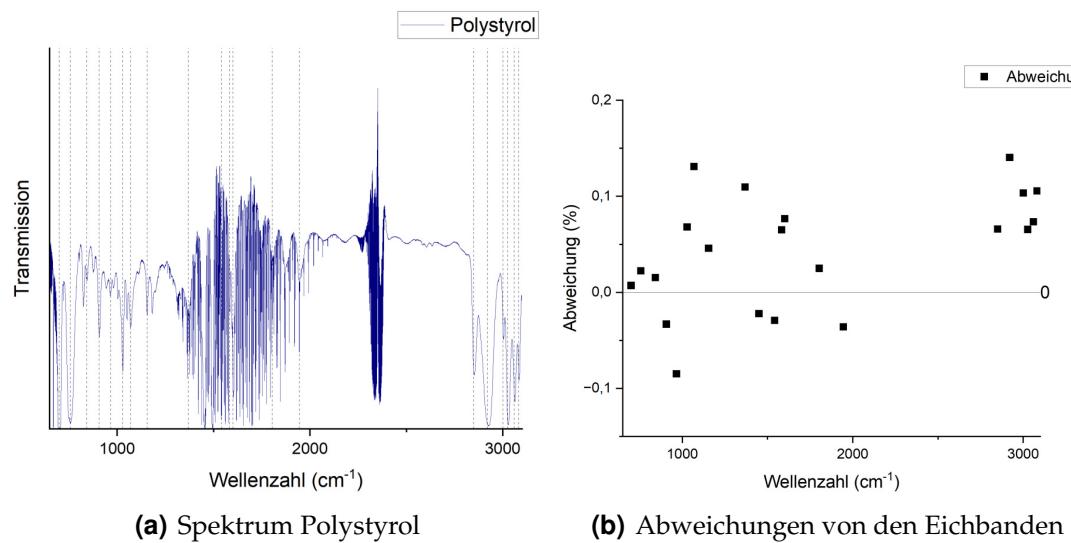


Abbildung 4.2: Kalibrierung mit Polystyrol-Eichbanden

Im Graphen sind die Unterschiede zwischen dem Minimum und der jeweiligen Eichbande deutlich zu erkennen. Dies zeigt sich auch bei den Abweichungen. Die Standardabweichungen betragen $1,37 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 0,061 %. Auch dies ist in einem akzeptablen Rahmen. Der höhere Fehler ist mit der Normierung zu erklären. Es wurden für die Erstellung des Spektrums zwei Messungen durchgeführt, welche beide mit ihren Fehlern beitragen, wodurch es insgesamt zu den größeren Verschiebungen der Minima gegenüber den Eichbanden kommt. Für die weiteren Betrachtungen werden entsprechend die Abweichungen der Messungen des Polystyrols als Fehler verwendet, da auch bei allen anderen Messungen normiert werden muss.

5 Auswertung Aufgabe 2

Es wurden Interferogramme des Wasserdampfes mit verschiedenen Fahrweiten der Spiegelapparatur des Spektrometers aufgenommen. Anschließend wurde jeweils das Spektrum mithilfe einer Fouriertransformation berechnet. Dabei sollen die Einflüsse der Fahrweite, Apodisation und des Zerofilling untersucht werden.

Die Fahrweite beschreibt die Anzahl der Datenpunkte, welche vom Spektrometer aufgenommen werden. Die höchstmögliche Auflösung kann mit der Einstellung -8000 bis 32000 erreicht werden. Hier werden folglich 40001 Datenpunkte aufgenommen.

5.1 Kalibrierung

Um die Daten aus der Fouriertransformation korrekt in ein Spektrum überführen zu können, wurde zuerst eine Kalibrierung durchgeführt, welche anschließend für alle Interferogramme verwendet werden kann. Hierzu wurde die Fahrweite -8000 bis 8000 verwendet. Man erhält das folgende Interferogramm sowie seine Fouriertransformierte.

Falls er wissen möchte wieso der Peak bei $x=0$ so groß ist: Dort gibt es keinen Gangunterschied und somit interferieren alle Wellenlängen konstruktiv

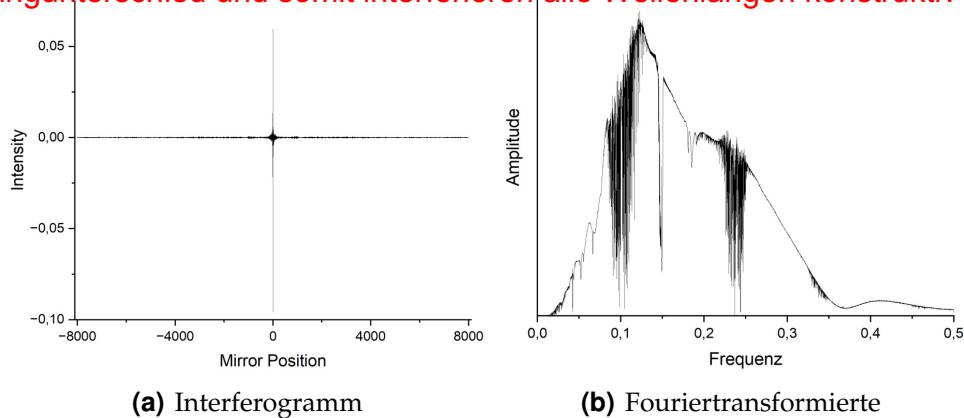


Abbildung 5.1: Kalibrierungsmessung

Zuerst wollte er wissen, wie das Interferogramm monochromatischen Lichts aussieht (es ist keine Sinus-Funktion, sondern ihr Quadrat, denn die Intensität ist das Quadrat der Wellenfunktion - folglich wird die Intensität nie negativ). Anschließend wollte er wissen, wieso die "Intensity" im Diagramm negativ wird. Dazu muss man betrachten, wie die Intensität aufgebaut ist. Sie wird aus der komplexen Wellenfunktion der Überlagerung beider Teilwellen berechnet und ist daher $I_{ges}^2 = I_1^2 + I_2^2 + 2\cos(\phi) \dots$. Der phasenabhängige Term, welcher durch die Überlagerung der komplexen Teilwellen entsteht wird offensichtlich auch negativ. Was man im Interferogramm sieht ist nur der phasenabhängige Term, denn die konstanten Intensitäten I_1 und I_2 sind nicht von Interesse für die Fouriertransformation.

5. Auswertung Aufgabe 2

Bei der Fouriertransformation wurde keine Apodisation (Rechteckfunktion) und kein Zerofilling verwendet. Wie im Graphen zu sehen ist, gibt die Anwendung *Origin Lab* standardmäßig Frequenzen im Bereich von 0 bis 0,5 aus. Folglich muss die x -Achse noch skaliert werden. Hierzu wurde ein vergrößerter Ausschnitt der Fouriertransformierten berechnet.

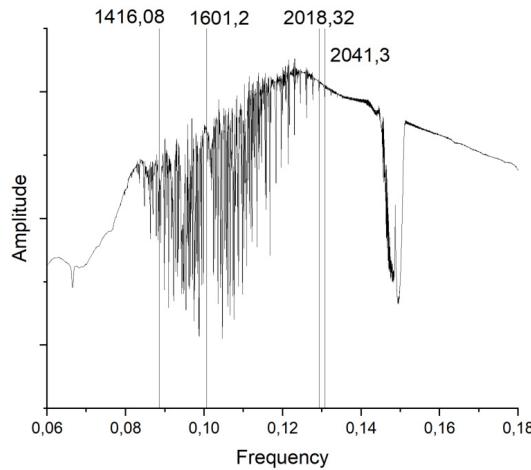


Abbildung 5.2: Vergrößerter Ausschnitt der Fouriertransformierten

Dies dient dazu, markante Minima besser ausmachen zu können. Hierzu wurde der Ausschnitt mit der Messung des Einkanal-Spektrums verglichen und somit die Wellenzahl der im Graphen markierten Eichbande ermittelt. Es wurden jeweils die zwei Eichbanden mit den kleinsten bzw. größten Wellenzahlen verwendet, um einen möglichst großen Bereich abzudecken. Mithilfe eines linearen Fits kann die Gleichung zur Skalierung der x -Achse ermittelt werden.

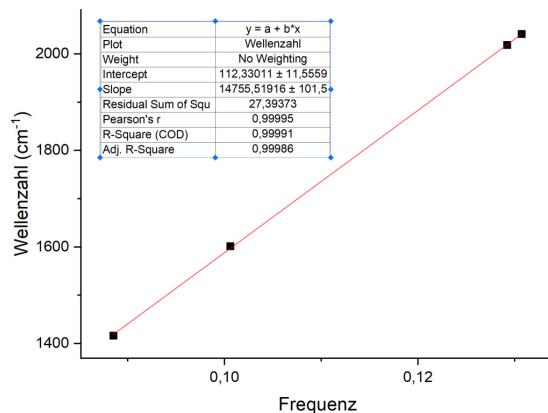


Abbildung 5.3: Linearer Fit zur Skalierung der x -Achse

5.2 Zerofilling

Es zeigt sich wiederum wie in Aufgabe 1 ein sehr kleiner Fehler in der Messung im Vergleich zu den Eichbanden. Durch Anwenden der Kalibrierung und Skalierung ergibt sich schlussendlich das Spektrum.

Zur Ermittlung der Amplitude des Spektrums wurde in allen Fällen die Mertz-Methode verwendet.

5.2 Zerofilling

Im folgenden werden die Spektren für kein Zerofilling, schwaches Zerofilling (Faktor $a = 2$) und starkes Zerofilling (Faktor $a = 6$) verglichen. Hierfür wurden die Messwerte für die Fahrweite -8000 bis 8000 verwendet.

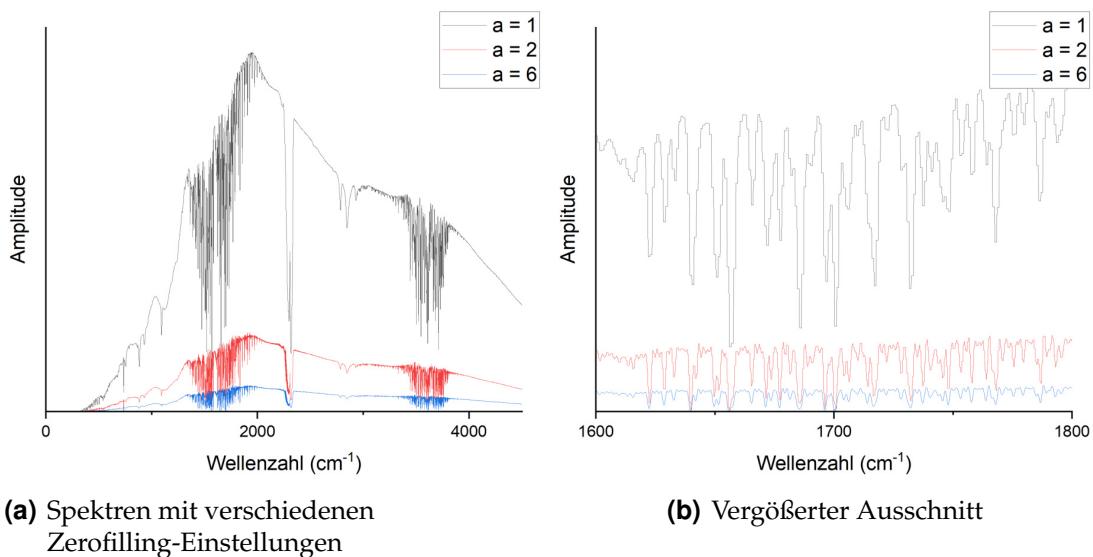


Abbildung 5.4: Einfluss von Zerofilling

Es ist deutlich zu erkennen, dass größere Zerofilling-Faktoren die Amplitude verringern. Am vergrößerten Ausschnitt ist sichtbar, dass bei nicht vorhandenem Zerofilling dicht beieinanderliegende Minima mitunter nicht mehr einzeln zu erkennen sind, welche man bei stärkerem Zerofilling als zwei einzelne Minima ausmachen kann (siehe z. B. bei $\bar{\nu} \approx 1720 \text{ cm}^{-1}$). Trotzdem kann man den Zerofilling-Faktor nicht wahllos erhöhen, da ein höherer Faktor auch eine Glättung des Graphen verursacht, welche soweit führen kann, dass ein Minimum gar nicht mehr als solches erkannt werden kann. Der mittlere Faktor von $a = 2$ scheint (insbesondere für die gewählte Fahrweite) die beste Entscheidung zwischen den drei vorhandenen Optionen zu sein.

5. Auswertung Aufgabe 2

5.3 Apodisation

Für die Apodisation werden Spektren zweier verschiedener Fahrweiten betrachtet, denn der Leakage-Effekt, den man mithilfe der Apodisation zu verhindern versucht, tritt bei verschiedenen Auflösungen unterschiedlich hervor. Die Interferogramme wurden dazu vor der Fouriertransformation mit einer Rechtecksfunktion, Dreiecksfunktion bzw. der Blackman-Funktion multipliziert. Zu Beginn wurde eine sehr niedrige Fahrweite von -1000 bis 1000 gewählt.

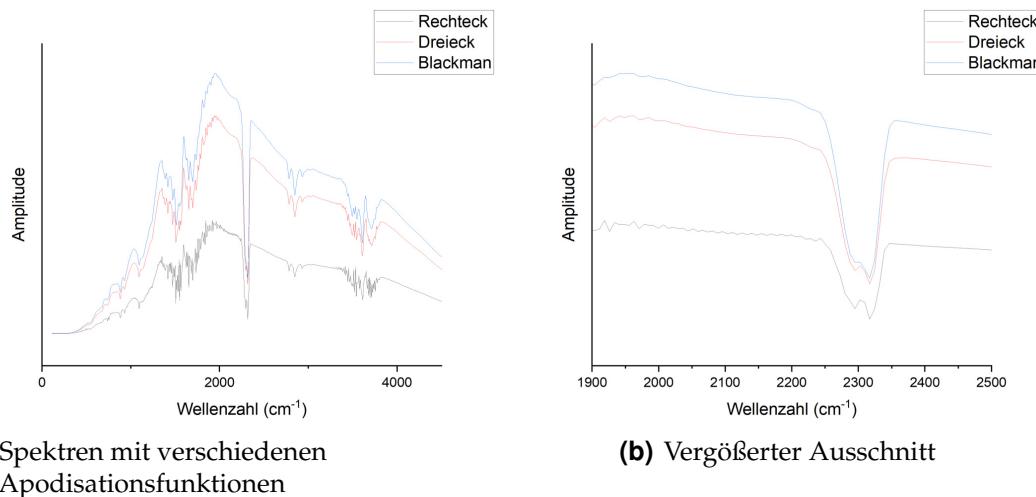


Abbildung 5.5: Fahrweite -1000 bis 1000

Im vergrößerten Ausschnitt ist gut zu erkennen, dass der Leakage-Effekt verringert wurde - insbesondere mithilfe der Blackman-Funktion. An der Stelle $\bar{\nu} \approx 2300 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich vermuten, dass hier zwei Minima dicht beieinanderliegen. Dies ist wegen der geringen Auflösung im Rechteck-Spektrum nur schwer zu erkennen. Aufgrund der Apodisation lässt sich dies beispielsweise beim Blackman-Spektrum nicht mehr erkennen. Es zeigt sich also ein Nachteil der Apodisation bei geringen Auflösungen (Fahrweiten).

Des Weiteren wurde mit -8000 bis 32000 die maximale Fahrweite des Spektrometers genutzt. Datenpunkte, welche nur einseitig vorhanden waren, wurden vor der Fouriertransformation durch Spiegelung an $x = 0$ ergänzt.

Es zeigt sich dabei kein nennenswerter Vorteil einer stärkeren Apodisation in Bezug auf den Leakage-Effekt. Im Gegenteil zeigt sich eher ein gewisses Rauschen in den Daten. Zu erkennen ist auch die Vergrößerung der Breiten der Minima - auch wenn dieser Effekt nur minimal ist.

Er wollte wissen, welchen Effekt es dadurch gibt, dass das Interferogramm endlich ist bzw. abbricht (A: Leakage-Effekt). Wie wirkt sich das im Spektrum aus und wie kann man das verhindern? Was passiert im Spektrum, bei zunehmender Apodisation und verbessert Apodisation die Auflösung?

5.4 Vergleich zweier spezieller Einstellungen

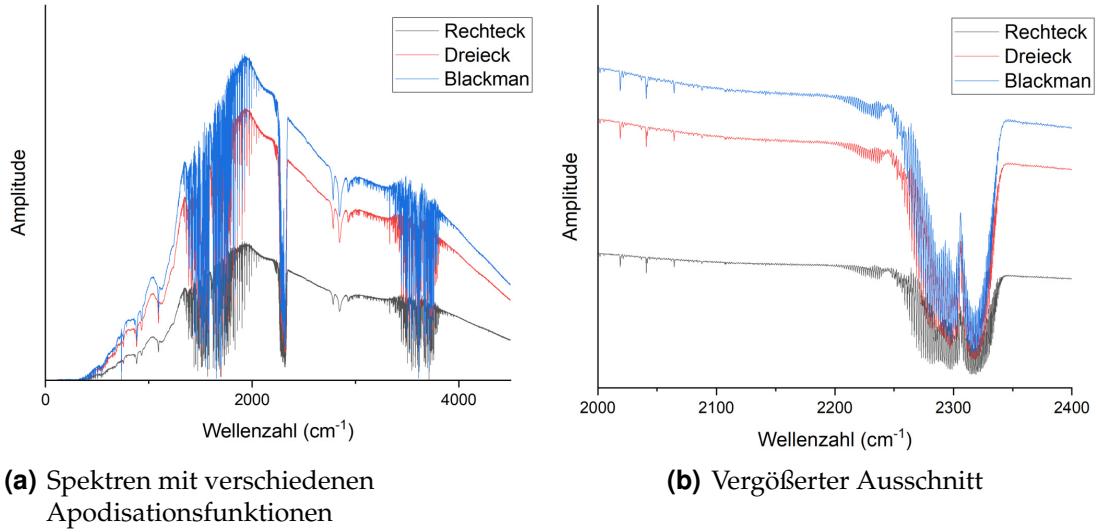


Abbildung 5.6: Fahrweite -8000 bis 32000

5.4 Vergleich zweier spezieller Einstellungen

Schlussendlich werden noch zwei spezielle Einstellungen betrachtet. Einstellung a) umfasst eine Fahrweite von -8000 bis 32000, kein Zerofilling und starke Apodisation (Blackman-Funktion). Einstellung b) umfasst eine Fahrweite von -8000 bis 8000, Zerofilling mit dem Faktor $a = 4$ und keine Apodisation (Rechteck-Funktion).

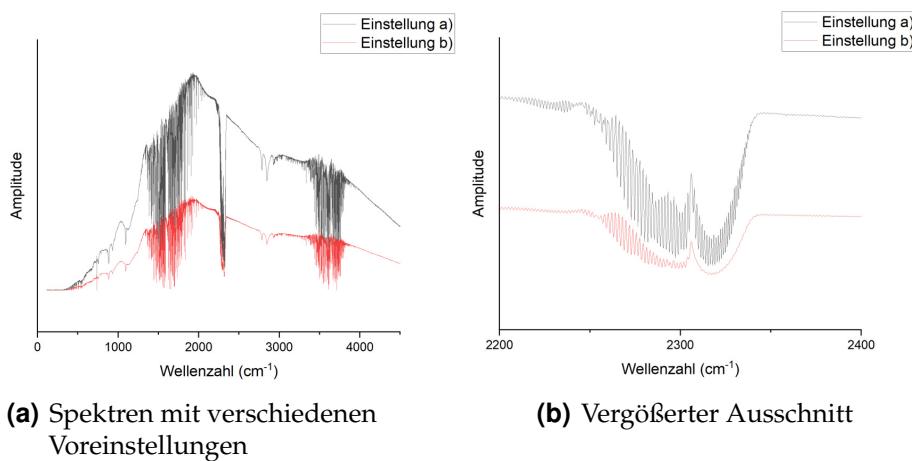


Abbildung 5.7: Vergleich der zwei Einstellungen a) und b)

5. Auswertung Aufgabe 2

Es ist sehr deutlich zu sehen, dass das Spektrum bei Einstellung b) wie erwartet etwas glatter ist - bei Einstellung a) sind mehr einzelne Peaks zu sehen, die sonst nicht erkennbar wären. Dies lässt sich vor allem auf die höhere Auflösung bei a) zurückführen, was in b) auch durch das Zerofilling nicht erreicht werden kann. Allerdings ist bei beiden Spektren mitunter relativ schwer auszumachen, welche Minima tatsächlich vorhanden sind und welche auf den Leakage-Effekt zurückzuführen sind.

5.5 Theoretisches Auflösungsvermögen

Das Spektrometer arbeitet im mittleren Infrarot, also in etwa bei Wellenlängen von $2,5 \mu\text{m}$ bis $50\mu\text{m}$, was einer maximalen Wellenzahl von $\bar{\nu}_{max} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Folglich haben die Messpunkte des Interferogramms einen Abstand von

$$\Delta x = \frac{1}{2\bar{\nu}_{max}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}.$$

Daraus ergibt sich ein theoretisches Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der Anzahl der Messpunkte n von

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{n \cdot 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}}.$$

6 Auswertung Aufgabe 3

Zuerst muss der Sperrbereich der jeweiligen Filter bestimmt werden, um anschließend die dortige Signalstärke bestimmen zu können.

6.1 Glas-Sperrfilter

Glas sperrt in einem Wellenzahlbereich unter $\bar{\nu}_{max} \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$. Eine untere Grenze ist nicht zu ermitteln, da der Wellenlängenbereich des Spektrometers nicht bis ins ferne Infrarot reicht und die Genauigkeit für kleinere Wellenzahlen wie im Graphen zu sehen ist, deutlich abnimmt. Die Transmission im Sperrbereich liegt in der Ordnung 10^{-4} bis 10^{-3} .

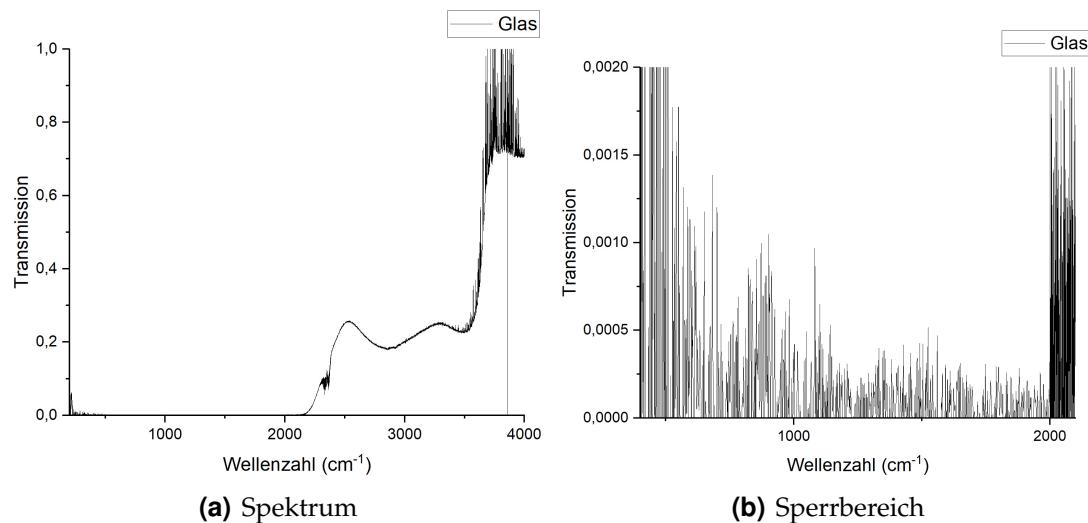


Abbildung 6.1: Glas-Sperrfilter

Die Beschriftung der y-Achse sollte nicht Transmission sondern "Transmissionsvermögen" sein, denn es wird schließlich auf den Untergrund (Wasserdampf) normiert.

6. Auswertung Aufgabe 3

6.2 NaCl-Sperrfilter

Der NaCl-Filter sperrt in einem Wellenzahlbereich unter $\bar{\nu}_{max} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$. Eine untere Grenze ist wiederrum aus gleichen Gründen wie oben nicht zu ermitteln. Die Transmission im Sperrbereich liegt in der Ordnung 10^{-3} bis 10^{-2} . Dies ist deutlich größer (Faktor 10) als bei Glas, folglich ist der Glas-Sperrfilter auch effektiver beim Sperren des Lichts.

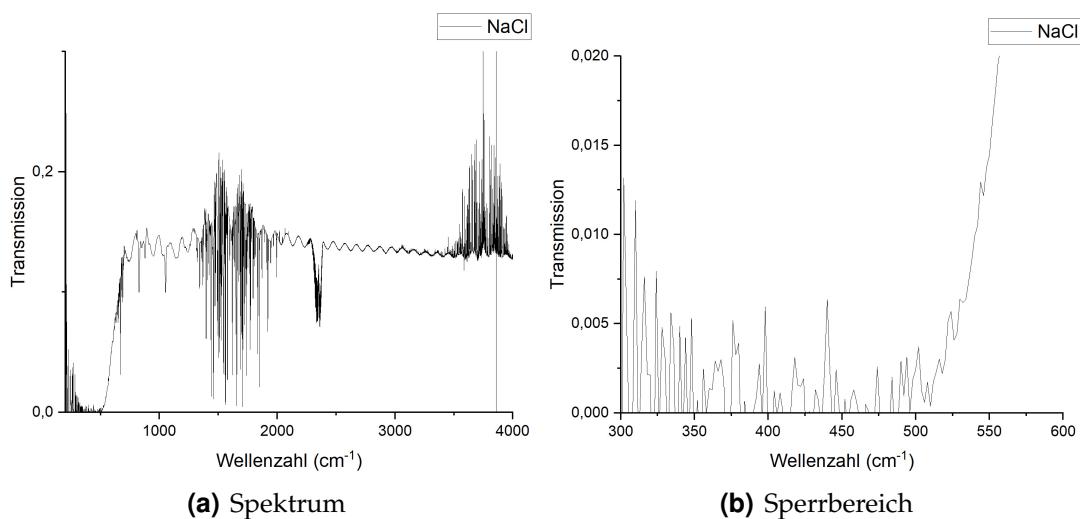


Abbildung 6.2: NaCl-Sperrfilter

In diesem Diagramm ist ein starkes Rauschen im Nicht-sperrenden Bereich zu sehen. Dies liegt daran, dass das NaCl-Spektrum über eine Einkanal-Messung durchgeführt wurde und der Untergrund (Wasserdampf) über das Interferogramm berechnet wurde. Hierdurch kommt es zum Rauschen durch die verschiedenen Einstellungen. Das sollte nicht passieren und lag bei uns an einem fehlerhaften Datensatz des Einkanal-Spektrums von Wasserdampf.

Im Sperrbereich sieht man große Ausschläge bei kleinen Wellenzahlen (unter 350 cm^{-1}). Wieso kommen die Zustände (A: Es liegt daran, dass in diesem Bereich die Sperrfilter und der Untergrund (Wasserdampf) sehr klein werden. Entsprechend wirken sich bereits kleinste Schwankungen sehr stark aus und es kommt zu den beobachteten Ausschlägen)

7 Auswertung Aufgabe 4

Das Spektrum wurde normiert und anschließend in einem Bereich dargestellt, in welchem es wenig Rauschen gibt. Es wurden insgesamt 9 Minima markiert, aus welchen mithilfe der Ausgleichsrechnung und unter Verwendung der Gleichung (1.29) die Schichtdicke der KBr-Küvette bestimmt werden kann.

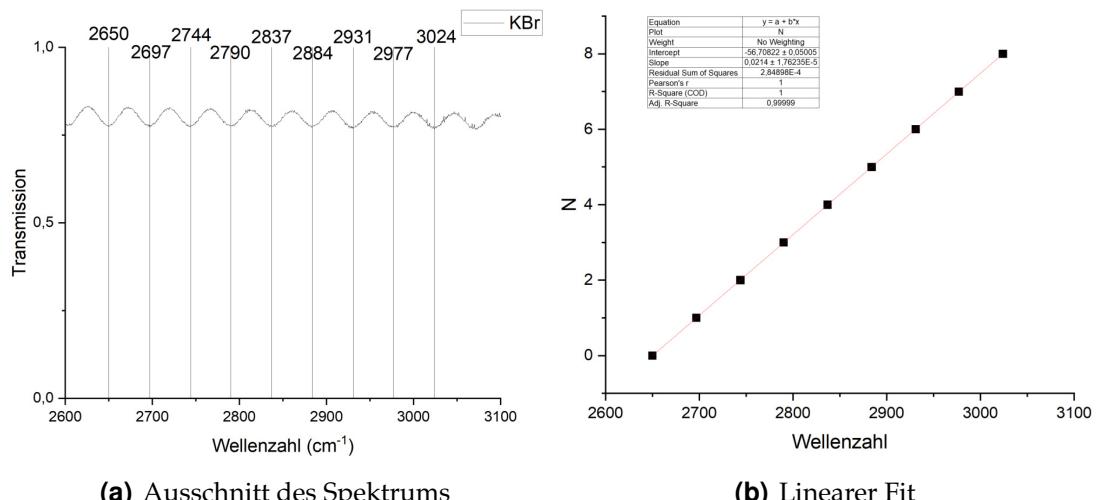


Abbildung 7.1: Leere KBr-Küvette

Der aus der Ausgleichsrechnung bestimmte Anstieg entspricht genau dem Doppeltem der zu bestimmenden Schichtdicke d . Es ergibt sich schlussendlich $d = (107,00 \pm 0,09) \mu\text{m}$.

Hier sollte erklärt werden, wie es zu den Minima und Maxima im Diagramm kommt (Stichwort: Interferenz an dünnen Schichten, hierzu noch ein paar Anmerkungen zum Gangunterschied und zum Strahlenverlauf bei den verschiedenen Ordnungen der Maxima und Minima). Achtung: Es kommt zu Phasensprüngen bei Reflexion am optisch dichteren Medium (tritt bei Transmission 2 mal auf - für Ordnung 1 - und hebt sich damit weg, braucht also nicht beachtet werden)

8 Auswertung Aufgabe 5

Chlor besitzt die zwei Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl , weshalb eine Aufspaltung der Minima des P- bzw. R-Zweiges im Spektrum des HCl zu erkennen ist. Das linke Minimum gehört zum Isotop ^{37}Cl und das rechte zum Isotop ^{35}Cl . Es ergibt sich das folgende Spektrum mit zugehörigen Messwerten.

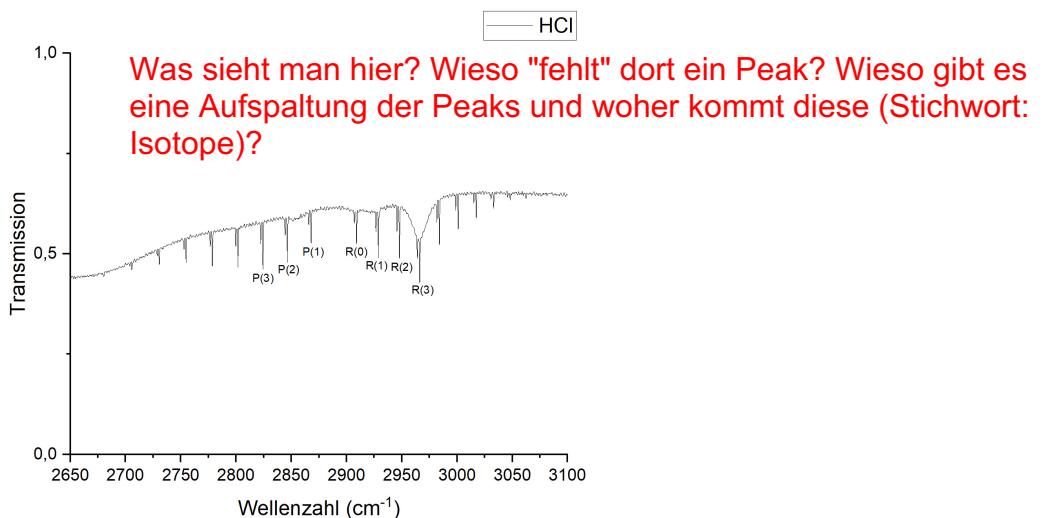


Abbildung 8.1: Vergrößerter Ausschnitt des HCl-Spektrums

Minimum	Index i	$\bar{\nu}(^{35}\text{Cl}) [\text{cm}^{-1}]$	$\bar{\nu}(^{37}\text{Cl}) [\text{cm}^{-1}]$
P(8)	-8	2705,75	2703,875
P(7)	-7	2730,5	2728,625
P(6)	-6	2754,75	2752,875
P(5)	-5	2778,5	2776,5
P(4)	-4	2801,75	2799,75
P(3)	-3	2824,375	2822,375
P(2)	-2	2846,375	2844,375
P(1)	-1	2867,875	2865,875

Tabelle 8.1: Abgelesene Werte der Minima im P-Zweig für die verschiedenen Isotope

Möglicherweise kommt die Frage, was man aus der "Tiefe" der Peaks erhält (A: Das Verhältnis des Vorkommens der beiden Cl-Isotope)

8. Auswertung Aufgabe 5

Minimum	Index i	$\bar{\nu}(^{35}\text{Cl}) [\text{ cm}^{-1}]$	$\bar{\nu}(^{37}\text{Cl}) [\text{ cm}^{-1}]$
R(0)	1	2909,125	2907
R(1)	2	2928,75	2926,625
R(2)	3	2947,875	2945,625
R(3)	4	2966,25	2964
R(4)	5	2984	2981,75
R(5)	6	3001	2998,75
R(6)	7	3017,375	3015,125
R(7)	8	3033,125	3030,75

Tabelle 8.2: Abgelesene Werte der Minima im R-Zweig für die verschiedenen Isotope

Aus diesen Daten lassen sich die Parameter Schwingungswellenzahl $\bar{\nu}_s$, Kraftkonstante k , Rotationskonstante B , Trägheitsmoment I , Atomabstand r_0 und Dehnungskonstante D für das HCl-Molekül berechnen - jeweils für die beiden Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl .

Parameter	Isotop ^{35}Cl	Isotop ^{37}Cl
$\bar{\nu}_s [\text{ cm}^{-1}]$	$2888,50 \pm 1,37$	$2886,44 \pm 1,37$
$B [\text{ cm}^{-1}]$	$10,31 \pm 0,69$	$10,28 \pm 0,69$
$\mu [\text{ u}]$	0,9796	0,9811
$k [\text{ Nm}^{-1}]$	$481,55 \pm 0,46$	$481,60 \pm 0,46$
$I [\text{ kg m}^2]$	$2,72 \cdot 10^{-47} \pm 1,82 \cdot 10^{-48}$	$2,72 \cdot 10^{-47} \pm 1,83 \cdot 10^{-48}$
$r_0 [\text{ m}]$	$1,29 \cdot 10^{-10} \pm 6,12 \cdot 10^{-12}$	$1,30 \cdot 10^{-10} \pm 6,15 \cdot 10^{-12}$
$D [\text{ m}^{-1}]$	$0,0525 \pm 0,0086$	$0,0517 \pm 0,0085$

Tabelle 8.3: Parameter des HCl-Moleküls für beide Isotope

Um die Parameter B_0 , B_1 und D zu ermitteln, werden für die beiden Isotope die Differenzen erster und zweiter Ordnung der Wellenzahlen aufgetragen (Hinweis: Es gilt die Annahme $D \approx D_0 \approx D_1$).

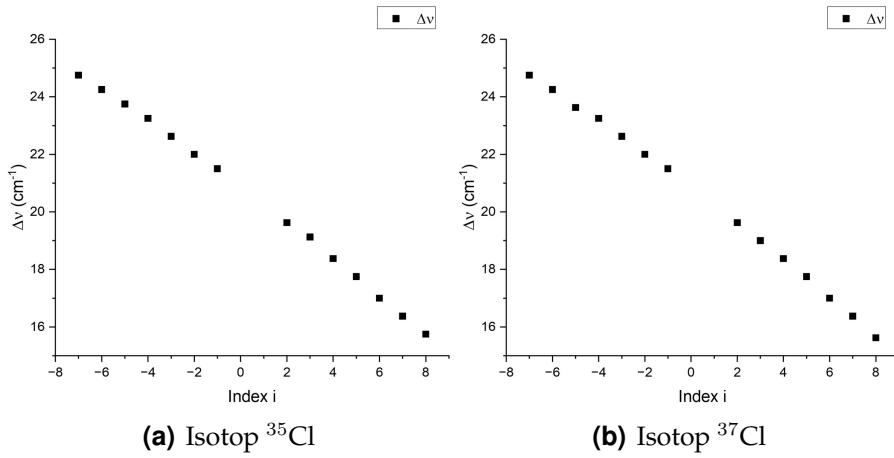


Abbildung 8.2: Differenzen erster Ordnung

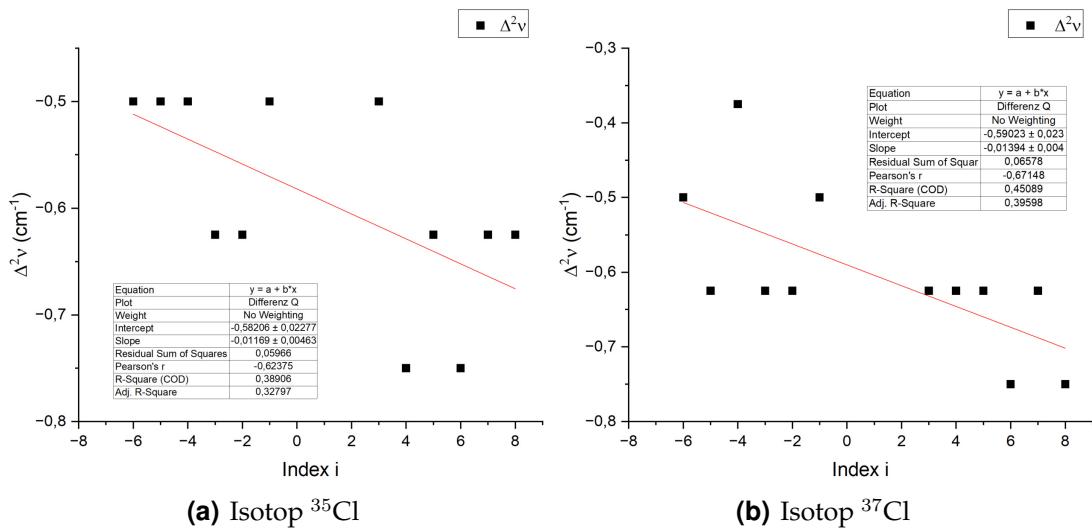


Abbildung 8.3: Differenzen zweiter Ordnung mit linearem Fit

Aus dem Anstieg m kann mithilfe von Gleichung (1.23) der Parameter D berechnet werden. Man erhält

$$D_{35} = -\frac{m_{35}}{24} = (0,00049 \pm 0,00019)\text{cm}^{-1}$$

$$D_{37} = -\frac{m_{37}}{24} = (0,00058 \pm 0,00017)\text{cm}^{-1}.$$

8. Auswertung Aufgabe 5

Dies ist angesichts der großen Ausschläge in den Diagrammen ein überraschend genaues Ergebnis, wenn es mit der obigen Tabelle verglichen wird. Es zeigen sich jedoch wie zu erwarten große relative Fehler. Aus dem y -Achsenabschnitt n erhält man nun die Größe $B_1 - B_0$ durch

$$(B_1 - B_0)_{35} = -\frac{n_{35} + 24D_{35}}{2} = (-0,297 \pm 0,239)\text{cm}^{-1}$$
$$(B_1 - B_0)_{37} = -\frac{n_{37} + 24D_{37}}{2} = (-0,401 \pm 0,216)\text{cm}^{-1}.$$

Letztlich lassen sich B_0 und B_1 aus der Gleichung der Differenzenfolge erster Ordnung bestimmen zu

$$(B_1)_{35} = \frac{n_{35} + 4D_{35}}{2} = (10,371 \pm 0,019)\text{cm}^{-1}$$
$$(B_1)_{37} = \frac{n_{37} + 4D_{37}}{2} = (10,358 \pm 0,020)\text{cm}^{-1},$$

womit sofort

$$(B_0)_{35} = (10,668 \pm 0,258)\text{cm}^{-1}$$
$$(B_0)_{37} = (10,759 \pm 0,236)\text{cm}^{-1}$$

folgt. Diese Werte sind jedoch mit Vorsicht zu behandeln, da die relativen Fehler der Werte $(B_1 - B_0)$ sehr groß sind.

Aus den Amplituden der Peaks im Spektrum bzw. deren Unterschied zwischen den beiden Isotopen wurde deren Verteilung ermittelt. Es ergibt sich, dass ^{35}Cl etwa 70% der Atome ausmacht in guter Näherung zum tatsächlichen Wert von 75%.

9 Auswertung Aufgabe 6

Um das Spektrum für die Auswertung anzupassen, wurden zuerst die Minima maskiert und die restlichen Daten anschließend mithilfe der Cubed B-Spline-Methode interpoliert. Der hierfür verwendete Glättungsfaktor beträgt 10. Durch diesen Hintergrund wurde das gemessene Spektrum geteilt, um das angepasste Spektrum zu erhalten.

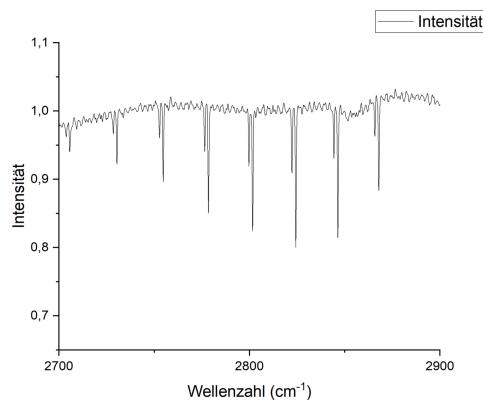


Abbildung 9.1: Durch Interpolation angepasstes Spektrum

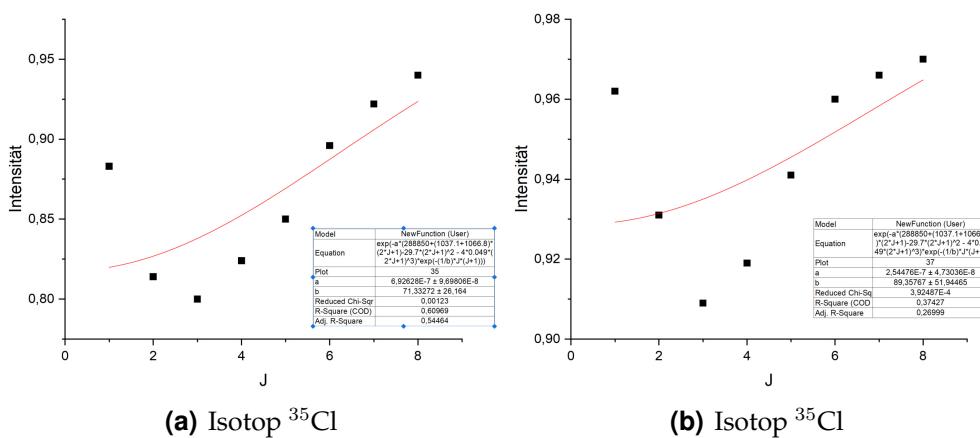


Abbildung 9.2: Nichtlineare Fits zur Ermittlung der Temperatur

Diese Fits sind offensichtlich miserabel, es sollten Werte in der Nähe von 300K herauskommen. Um einen besseren Fit zu erhalten (bzw. einen, der überhaupt konvergiert) müssen in Origin im Fit-Menü die "Initial values" in die Nähe des ungefähr erwarteten Wertes gesetzt werden, dann erhält man im Regelfall einen guten Fit.

9. Auswertung Aufgabe 6

Die Intensität der Minima wurde gegen die jeweilige Rotationsquantenzahl aufgetragen. Für beide Isotope wurde mittels Gleichung (1.34) gefittet, wobei $\bar{\nu}(2J + 1)$ gegeben ist durch Gleichung (1.22). Der Parameter b wurde zur Ermittlung der Temperatur angepasst. Hierfür ist noch eine Umrechnung nötig. Es ergeben sich Temperaturen von

$$T_{35} = (480 \pm 177)\text{K}$$

$$T_{37} = (604 \pm 351)\text{K}.$$

In den Diagrammen ist bereits ersichtlich, dass die Fits recht ungenau sind. Entsprechend groß sind auch die relativen Fehler. Zu erwarten wären Temperaturen bei etwa 300 K. Dies liegt jeweils an den unteren Grenzen beider Fehlerintervalle. In der Messung oder der Auswertung liegen Fehler, welche noch beseitigt werden müssten.

10 Literaturverzeichnis

T. Butz (1998): Fouriertransformation für Fußgänger. Verlag B. G. Teubner. Leipzig.

J.W. Cooley and J.W. Tukey (1965). Math. Comput.

P.S. Griffiths and J.A. de Haseth (1986): Fourier Transform Infrared Spectroscopy. John Wiley and Sons. New York.

J. Gronholz und W. Herres: Understanding FT-IR Data Processing. I and C Reprint 1(84), 3(85). Dr. Alfred Huething Publishers.

A.E. Martin (1966): Infrared Instrumentation And Techniques. Elsevier Publishing Company. Amsterdam.

V. Riede (o.D.): Rotations-Schwingungsspektren von Molekülen. Universität Leipzig.

Spektrum: Fabry-Pérot-Interferometer. <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/fabry-perot-interferometer/4685>. abgerufen am 16.11.23