



**Aufbaupraktikum Physik & Praktikum
Umweltnaturwissenschaften**

FTIR-Spektroskopie
(Infrarotspektroskopie)

Jana Kredl

Greifswald, 2025
Kurzanleitung

Die Infrarotspektroskopie ist heute eine der wichtigsten Methode im Bereich der analytischen Chemie. Sie ermöglicht sowohl die qualitative als auch quantitative Analyse von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen. Die Vorteile dieses Messverfahrens liegen in der Möglichkeit der simultanen Messung mehrerer Komponenten, der guten Empfindlichkeit, Selektivität, Schnelligkeit und der Einfachheit der Kalibrierung. Ein Infrarotspektrum liefert einen eindeutigen Fingerabdruck der Vibrations- und Rotationszustände einer Probe über deren Absorptionspeaks. Jedes Material besitzt einen einzigartigen molekularen Aufbau, das bedeutet, jeder Stoff erzeugt auch ein eindeutig zuzuordnendes Spektrum. Ziel des Versuchs ist es, die Funktionsweise zu erfassen und einen Einblick in die Vielfältigkeit dieser Methode zu erhalten.

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung	3
1.1 Wichtige Stichpunkte zur Vorbereitung	4
2 Grundlagen	5
2.1 Elektromagnetische Strahlung	5
2.2 Infrarotspektrum	6
2.3 Dipolmoment und IR-Aktivität	7
2.4 Molekülschwingungen	8
2.5 Harmonischer Oszillator	10
2.6 Anharmonischer Oszillator	12
3 Datenaufnahme und Auswertung	13
3.1 FTIR-Spektroskopie	13
3.2 Michelson-Interferometer	13
3.3 Aufnahme von Spektren mit der ATR-Einheit	15
3.4 Datenauswertung	16
Literatur	18

1 Aufgabenstellung

Wichtig: Notieren sie immer den **Korrelationsfaktor** zwischen gemessenem Spektrum und Vergleichsspektrum!

1. Nehmen sie die IR-Spektren für die folgenden Gase auf. **Beschriften** sie die Banden und **identifizieren** sie diese!
 - a) Methan CH_4 (oder Schwefelhexafluorid SF_6)
 - b) Stickstoff N_2

2. Messen sie das IR-Spektrum von PVC mit der ATR-Einheit und vergleichen sie es mit den Referenzspektren der Spektrenbibliotheken! Welcher Stoff ist dominant und zeigt somit den größten Korrelationsfaktor? **Warum?**

3. Stellen sie Vermutungen darüber an, um welchen Stoff es sich bei der unbekannten Folie handelt. Nehmen sie das IR-Spektrum für die Plastikfolie auf (ATR-Einheit) und vergleichen sie es mit den Referenzspektren der Spektrenbibliotheken!

Welcher Stoff liegt vor? In wie fern hat sich die Vermutung bestätigt? (**Bandenbeschriftung** + **Identifizierung**, Begründung auch anhand von Summen- und Strukturformeln der Probe)

Standardmäßig liegt der Spektralbereich für die ATR-Einheit zwischen $4000-515\text{ cm}^{-1}$. Berechnen sie die Eindringtiefe d_p der Infrarotstrahlung für diesen Bereich, wenn die Brechzahl $n_2 = 1,15$ (Probe) beträgt.

4. Nehmen sie das Spektrum der 3 unbekannten Pulver auf. Identifizieren sie die Proben mit Hilfe der Spektrenbibliothek (Vergleichsdaten)!
5. Mit der Flüssigkeitsküvette ist es je nach Fenstermaterial möglich, Spektren von Flüssigkeiten aufzunehmen. Bestimmen sie die Schichtdicken d (in μm) der Teflonspace der beiden Küvetten!

$$d = \frac{N \cdot 10.000}{2 \cdot n \cdot (\nu_1 - \nu_2)}$$

ν ...Wellenzahl

N ...Anzahl der Wellenzüge zwischen ν_1 und ν_2

n ...Brechungsindex ($n_{Luft} = 1$)

Es ist mindestens eine der folgenden Wahlaufgaben durchzuführen!

6. Wahlaufgabe 1: Messen sie die Spektren der Öle mit mit der CaF_2 -Flüssigkeitsküvette (+ **Teflonspacer!**) und **diskutieren** sie die Ergebnisse!
7. Wahlaufgabe 2: Legen sie ein Siliziumplättchen in den Porbenhalter (Slidholder) und nehmen sie das Transmissionsspektrum auf. Beschreiben sie den Verlauf des Spektrums!

1.1 Wichtige Stichpunkte zur Vorbereitung

- Was ist Infrarotstrahlung und in welchem Wellenzahlbereich liegt sie?
- Prinzip der IR-Spektroskopie erklären
- Was bedeutet IR-aktiv/IR-inaktiv in der IR-Spektroskopie und was hat das Dipolmoment des Moleküls damit zu tun?
- Welche Schwingungsarten gibt es?
- Modell des anharmonischen Oszillators
- Wie funktioniert ein Interferometer/FTIR-Spektrometer/die ATR-Einheit?
- Was sind evaneszente Wellen?
- Warum verwendet man Kaliumbromid(KBr)-Fenster?

2 Grundlagen

Das Prinzip der **Infrarot(IR)**-Spektroskopie basiert auf der Wechselwirkung von Molekülen mit Infrarotstrahlung. Mit der IR-Strahlung können Schwingungen und Rotationen von Molekülen angeregt werden. (Wohingegen die kurzwelligere, energiereichere Ultraviolett(UV)-Strahlung zur Anregung von Elektronen dient [1].) Wenn IR-Strahlung auf eine Probe trifft wird ein Teil der Strahlung von den Molekülen in der Probe absorbiert und in Schwingungs- und Rotationsenergie umgewandelt. Die Schwingungsfrequenz ist dabei abhängig von den schwingenden Massen und deren Bindungsstärke. Jedes Molekül besitzt also eigene charakteristische Frequenzen/Wellenlängen bei der es Energie beziehungsweise IR-Strahlung absorbieren kann.

2.1 Elektromagnetische Strahlung

Die IR-Strahlung ist (genau so wie Licht) eine elektromagnetische Strahlung und lässt sich, wie in Abb. 1 dargestellt, ins elektromagnetische Spektrum einordnen.

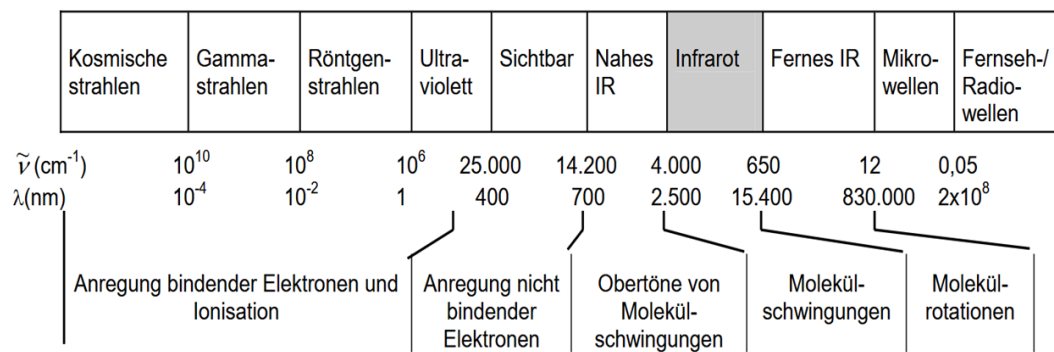


Abbildung 1: Einordnung der Infrarotstrahlung (IR-Strahlung) ins elektromagnetische Spektrum [2]. Molekülschwingungen werden zwischen 650 cm^{-1} bis 4.000 cm^{-1} hervorgerufen.

Nur der Bereich im elektromagnetischem Spektrum wird Licht genannt, der für das menschliche Auge wahrnehmbar ist. (Die untere Grenze dieses Bereichs wird bei Wellenlängen von 360 bis 400 nm, die obere Grenze bei 760 bis 830 nm angesetzt [3]). Der Infrarotbereich liegt in etwa zwischen 700 nm und 830.000 nm und wird in drei Teile untergliedert:

- dem fernen Infrarot (FIR), welcher im elektromagnetischen Spektrum zwischen ca. $15.400\text{-}830.000 \text{ nm}$ ($650 \text{ cm}^{-1}\text{-}12 \text{ cm}^{-1}$) liegt und Molekülrotationen anregt.

- dem mittleren Infrarot (MIR), der von ca. 2.500-15.400 nm (4.000 cm^{-1} - 650 cm^{-1}) reicht und Molekülschwingungen erzeugt
- und dem nahen Infrarot (NIR), welcher von ca. 700-2.500 nm (14.200 cm^{-1} - 4.000 cm^{-1}) geht und Obertöne von Molekülschwingungen hervorruft.

Demzufolge ist Infrarotstrahlung für das menschliche Auge unsichtbar und wird beim Auftreffen auf die Haut als warm empfunden. Sie wird deshalb im umgangssprachlichen Gebrauch auch Wärmestrahlung genannt [2].

Die Lage der lokalen Minima und Maxima im Spektrum wird durch die Angabe der Wellenlänge λ bzw. durch deren reziproken Wert, der Wellenzahl ν (in cm^{-1}) beschrieben. Die Wellenzahl gibt die Anzahl der Schwingungen pro cm an.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c}$$

$$E = h \cdot f = h \cdot c \cdot \nu$$

ν ...Wellenzahl

λ ...Wellenlänge

f ...Frequenz

c ...Lichtgeschwindigkeit

h ...plancksches Wirkungsquantum

2.2 Infrarotspektrum

Im Infrarot-Spektrum wird die Absorption bzw. Transmission der IR-Strahlung als Funktion der Wellenlänge dargestellt [4]. Es sind meist die funktionellen Gruppen (CH_3 -, C=O , OH -, NH -) der Moleküle, die charakteristische Schwingungen zeigen (s. Abb. 2). Diese entsprechen Absorptionsbanden in ganz bestimmten Bereichen des IR-Spektrums und können zur Identifizierung eines Moleküls herangezogen werden [1].

- $>1500\text{ cm}^{-1}$: Banden, die den funktionellen Gruppen zugeordnet werden
- $<1500\text{ cm}^{-1}$: fingerprint-Region, Banden, die das Molekül als Einheit charakterisieren (Gerüstschwingungen), teilweise Überlagerung mit Schwingungen der funktionellen Gruppen

Jede Probe liefert also ein einzigartiges Absorptions- bzw. Transmissionsspektrum (spezifischer Fingerabdruck). Durch Zuhilfenahme von empirisch ermittelten Korrelationstabellen aus der Literatur bzw. digitalisierten Datenbanken lassen sich unbekannte Proben so meist eindeutig bestimmen (zum Beispiel in der Datenbank vom NIST [5]).

Funktionelle Gruppe	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität
O-H, mit H-Brücken	3 200 - 3 600	unterschiedlich
N-H, Amine, Amide	3 300 - 3 500	mittel
C-H, Alkine, C≡C-H	3 300	stark
C-H, Aromaten	3 010 - 3 100	mittel
C-H, Alkene, C=C-H	3 010 - 3 095	mittel
	675 - 995	stark
C-H, Alkane	2 850 - 2 970	stark
	1 340 - 1 470	stark
C≡N, Nitrile	2 210 - 2 280	stark
C≡C, Alkine	2 100 - 2 260	unterschiedlich
C=O, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester	1 690 - 1 760	stark
C=C, Alkene	1 610 - 1 680	unterschiedlich
C=C, Aromaten	1 500 - 1 600	unterschiedlich
NO ₂ , Nitrogruppe	1 500 - 1 570	stark
	1 300 - 1 370	stark
C-H, Amine, Amide	1 180 - 1 360	stark
C-O, Alkohole, Ether, Säuren, Ester	1 050 - 1 300	stark

Abbildung 2: IR-Banden von funktionellen Gruppen und chemischen Bindungen [1].

2.3 Dipolmoment und IR-Aktivität

Elektromagnetische Strahlung (in unserem Fall im Infrarotbereich) kann mit den Dipolmomenten von Molekülen Wechselwirken. Eine Absorption der Energie eines IR-Strahlungsquants erfolgt jedoch nur, wenn sich bei der Schwingung das Dipolmoment des durchstrahlten Moleküls ändert und die Frequenz des Strahlungsquants besitzt [6]. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn zwei Atome mit unterschiedlicher Elektronegativität gegeneinander schwingen. Beispielsweise hat das linear gebaute Kohlendioxidmolekül zwei gleiche Doppelbindungen, die entweder symmetrisch oder asymmetrisch schwingen können (s. Abb. 3). Nur bei der asymmetrischen Schwingung ändert sich das Dipolmoment, weshalb nur diese Schwingung IR-aktiv ist [2].

Zusammengefasst lässt sich sagen:

- Besitzt ein Molekül ein Symmetriezentrum, so sind Schwingungen, die symmetrisch zu diesem Zentrum erfolgen und das Dipolmoment nicht ändern **IR-inaktiv**



Abbildung 3: IR-aktive- und IR-inaktive Schwingung am Beispiel des Kohlendioxidmolekül CO_2 [2].

- Schwingungen, welche mit einer starken Dipolmomentänderung verbunden sind, haben auch eine starke Absorptionsbande und umgekehrt.

Moleküle wie Stickstoff N_2 und Sauerstoff O_2 , aus denen die Erdatmosphäre hauptsächlich zusammengesetzt ist, können die von der Erde abgestrahlte IR-Wärmestrahlung nicht absorbieren. Jedoch besitzen Moleküle wie Wasser H_2O , Kohlenstoffdioxid CO_2 und Ammoniak NH_3 ein sich änderndes Dipolmoment und können damit zum Teil die Wärmestrahlung absorbieren. Obwohl sie nur in kleiner Menge in der Atmosphäre vorkommen, beeinflussen sie jedoch entscheidend die Wärmebilanz der Erde, da sie die Wärmestrahlung zum Teil absorbieren und damit die Temperatur auf der Erdoberfläche erhöhen $\Rightarrow$ Treibhauseffekt.

2.4 Molekülschwingungen

In der Infrarotspektroskopie treten **keine reinen** Molekülschwingungen auf, da die Energie, die eine Schwingung anregt, auch immer ausreicht um Molekülrotationen hervorzurufen: $E_{\text{Schwingung}} \gg E_{\text{Rotation}}$.

Kovalente Bindungen in Molekülen sind keine starren Verbindungen sondern Verhalten sich eher wie Federn. Bei Raumtemperatur sind organische Moleküle immer in Bewegung da sich ihre Bindungen dehnen, biegen und verdrehen [7]. Qualitativ unterscheidet man die allgemeinen Schwingungsarten nach:

- Valenzschwingung (Streckschwingung): die Länge der Bindung zwischen den Molekülen ändert sich
- Deformationsschwingung (Biegeschwingung): der Winkel zwischen den Bindungen ändert sich, entweder:
 - in der Ebene: Biege- oder Beugeschwingung
 - aus der Ebene heraus: Dreh- oder Kippschwingung

Eine gute visuelle Darstellung der verschiedenen Schwingungsmoden für einige kleine Moleküle liefern die folgenden Quellen: [8], [9].

Jedes Atom eines Moleküls hat 3 Bewegungsfreiheitsgrade. Abzüglich der Freiheitsgrade für die Translation (3) und Rotation (3 bzw. 2) haben N-atomige Moleküle folgende Schwingungsfreiheitsgrade [2], [4]:

$$\begin{array}{ll} x = 3N - 5 & \text{- für lineare Moleküle} \\ x = 3N - 6 & \text{- für nicht-lineare Moleküle} \end{array}$$

Die resultierende Anzahl x möglicher Schwingungen werden Normalschwingungen genannt. In Abb. 4 sind die Normalschwingungen am Beispiel der 3-atomigen linearen bzw. gewinkelten Moleküle von Kohlendioxid und Wasser dargestellt.

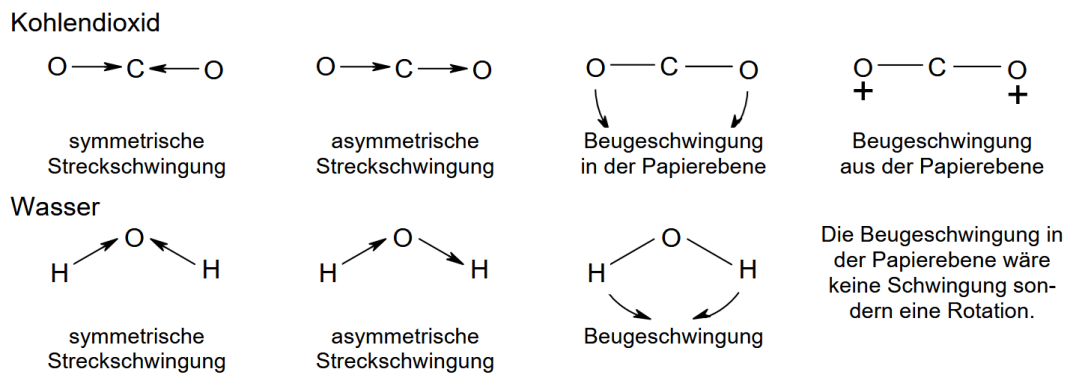


Abbildung 4: Normalschwingungen am Beispiel 3-atomiger Moleküle. Oben: lineares Molekül: Kohlendioxid, unten: gewinkeltes Molekül: Wasser [2].

- Das lineare Kohlendioxidmolekül hat $3N - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgrade. Das nicht lineare Wassermolekül nur $3N - 6 = 3$.
- Die Beugeschwingungen des Kohlendioxids sind voneinander unabhängig, da sie in verschiedene Raumrichtungen erfolgen. Dennoch ist für die Anregung die gleiche Energie nötig. Man sagt: Die Schwingungen sind entartet.
- Im Gegensatz zum Kohlendioxid ist bei der symmetrischen Streckschwingung des Wassers die Dipolmomentänderung nicht null. Diese Schwingung ist also IR-aktiv. Die Dipolmomentänderung ist aber bei der asymmetrischen Schwingung weiterhin größer. Diese Schwingung muss also die stärkere Absorption liefern. (Bei Wasser ist dieser Unterschied aber nur in

der Gasphase zu beobachten, da die Banden des flüssigen Wassers infolge Wasserstoffbrückenbindungen extrem breit sind.)

- Eine Feder lässt sich leichter krümmen als auseinanderziehen. Daraus folgt für Molekülschwingungen: die Beugeschwingungen einer Bindung treten immer bei kleineren Wellenzahlen (= kleineren Energien) auf als die entsprechenden Streckschwingungen.

2.5 Harmonischer Oszillator

Die wichtigste Messgröße in IR-Spektroskopie ist die Schwingungsfrequenz, denn sie korreliert direkt mit der Bindungsstärke zwischen zwei Atomen. Zum einfacheren Verständnis von Molekülschwingungen und -rotationen stellt man sich zunächst das Modell des **harmonischen Oszillators** vor: Zwei Kugeln mit den Massen m_1 und m_2 sind miteinander durch eine masselose Feder, mit der Federkonstanten k , verbunden. Die Massen werden zum Schwingen angeregt. Die in die Ruhelage zurücktreibende Kraft F ist dabei proportional zur Auslenkung r . Es gilt das Hookesche Gesetz:

$$\vec{F} = -k\Delta\vec{r} = \frac{dE}{dr}. \quad (1)$$

E ist die potentielle Energie, welche aufgebracht werden muss um das System aus der Gleichgewichtslage zu bewegen. Für die Frequenz f der Schwingung gilt:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (2)$$

Die reduzierte Masse μ berücksichtigt die Tatsache, dass sich beide Massen gegeneinander bewegen:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3)$$

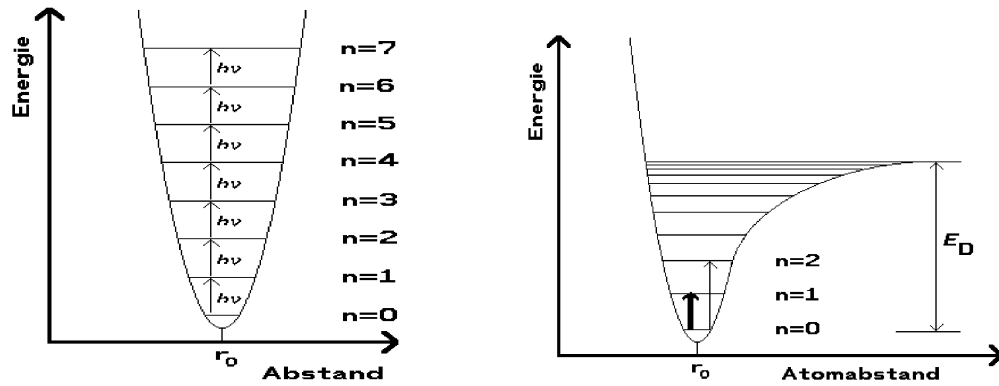
Aus diesen Formeln lässt sich folgendes ableiten:

- Atome oder Moleküle schwingen umso langsamer, je größer ihre Masse ist. Frequenz umgekehrt proportional zur reduzierten Masse: $f \sim \frac{1}{\mu}$
- Moleküle schwingen umso schneller, je stärker die Bindung ist. Frequenz proportional zur Federkonstante: $f \sim k$
- Für jede Art von Bindung gibt es normalerweise eine charakteristische Absorptionsbande, deren Lage durch die Art der Bindung und der Masse der beteiligten Bindungspartner bestimmt ist.

Integriert man nun über das Hookesche Gesetz (Gleichung (1)) erhält man die Energie der schwingenden Massen, welche mit dem Quadrat der Auslenkung ansteigt:

$$E = \int F dr^2 = \frac{1}{2} k \Delta r^2. \quad (4)$$

Stellt man diese Formel graphisch dar, erhält man einen parabelförmigen Potenzialtopf. Auf atomarer/quantenmechanischer Ebene muss noch berücksichtigt werden, dass die Schwingungszustände n gequantelt, also immer nur ganz bestimmte Auslenkungen möglich sind (siehe Abb. 5a).



(a) Potentialkurve des harmonischen Oszillators [2]. (b) Potentialkurve des anharmonischen Oszillators für eine chemische Bindung [2].

Abbildung 5: Vergleich von harmonischem und anharmonischem Oszillator.

Um nun die Energie im quantenmechanischen Modell zu bestimmen stellt man zunächst die Schrödinger-Gleichung auf:

$$\left(\hat{T} + \hat{V} \right) \psi(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} k r^2 \right) \psi(r) = E_n \psi(r). \quad (5)$$

$\hat{T}$ ist der Operator der kinetischen Energie, $\hat{V}$ der potentiellen Energie und $\psi(r)$ die Wellenfunktion. Nach etwas Rechnerei [10], erhält man den folgenden Ausdruck für die Energie der Schwingungszustände:

$$E_n = h f \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (6)$$

Daraus lässt sich schlussfolgern:

- Die möglichen Schwingungsniveaus n weisen konstante energetische Abstände auf.
- Zur Anregung auf ein höheres Niveau ist immer der gleiche Energiebetrag $h \cdot f$ nötig.

- Die Auswahlregeln erlauben in diesem Fall nur den Übergang in das jeweils nächsthöhere oder -niedrigere Niveau, $\Delta n = \pm 1$.
- Auch im tiefst möglichen Zustand ($n = 0$) erfolgt nach diesem Modell eine Schwingung um die Ruhelage (Nullpunktenergie).

2.6 Anharmonischer Oszillator

Der harmonische Oszillator ist eine gute erste Näherung für die Beschreibung zweiatomiger Moleküle mit gequantelten Schwingungsenergieniveaus n . Eine genauere Beschreibung der Schwingungsenergie liefert jedoch der **anharmonische Oszillator** (auch als Morse- oder Lennard-Jones-Potential bezeichnet) (s. Abb. 5b). Denn in realen chemischen Verbindungen sieht die Potentialkurve anders aus. Werden die Bindungspartner auseinander gezogen, wird die Bindungsenergie (anders als beim harmonischen Oszillator) zwischen ihnen immer geringer und dissoziiert schlussendlich. Der Potentialtopf ist also auf einer Seite abgeflacht und erreicht dort nur die Höhe der Dissoziationsenergie E_D . Im Vergleich zum harmonischen Oszillator senken sich die Energien ab und die Energiezustände rutschen dichter zusammen (siehe Abb. 5b). Die Schwingung ist hier nicht mehr harmonisch, was folgende Konsequenzen hat:

- Die energetischen Abstände der Schwingungsniveaus sind nicht mehr äquidistant, sondern werden zur Dissoziationsgrenze hin immer enger/kleiner.
- Die Auswahlregeln gestatten bei der Anregung jetzt auch das Überspringen mehrerer Energieniveaus $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Diese Übergänge sind aber weniger wahrscheinlich, die entsprechenden Banden im IR-Spektrum sind deshalb in der Regel weniger intensiv und liegen bei kleineren Energien.

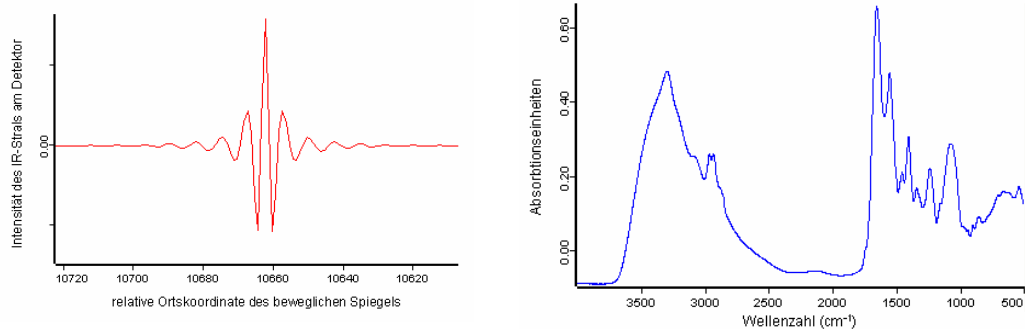
Bei der Absorption von infraroter Strahlung werden fast nur Übergänge vom Grundzustand $n = 0$ in den nächst höheren Zustand $n = 1$ beobachtet. Diesen Übergang nennt man Grundschiwingung. Manchmal sieht man zusätzlich den Übergang von $n = 0$ nach $n = 2$, welchen man erste Oberschiwingung nennt. Die Frequenz der 1. Oberschiwingung ist etwa doppelt so groß wie die der Grundschiwingung. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge und damit die Intensität dieser Absorptionsbanden, nehmen mit zunehmender Größe des Quantensprungs stark ab [1].

Schlussfolgerung: Das Potential einer realen Verbindung kommt, bis zum zweiten Schwingungsniveau $n = 2$, dem harmonischen Oszillator sehr nahe, weshalb sich dieser auch als gute Näherung für reale Moleküle verwenden lässt.

3 Datenaufnahme und Auswertung

3.1 FTIR-Spektroskopie

Die **Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie** basiert auf der Interferenz zweier Strahlen, welche ein Interferogramm ergeben. Aus dem Interferogramm wird mit Hilfe der Fourier-Transformation ein Spektrum berechnet (siehe Abb. 6). In dem resultierenden Frequenzspektrum lassen sich die, für ein Molekül charakteristischen, Peaks und Dips sehr viel einfacher erkennen.



(a) Mit einem FTIR-Spektrometer gemessenes Interferogramm [11].

(b) Einkanal-IR-Spektrum nach der Fourier-Transformation des Interferogramms [11].

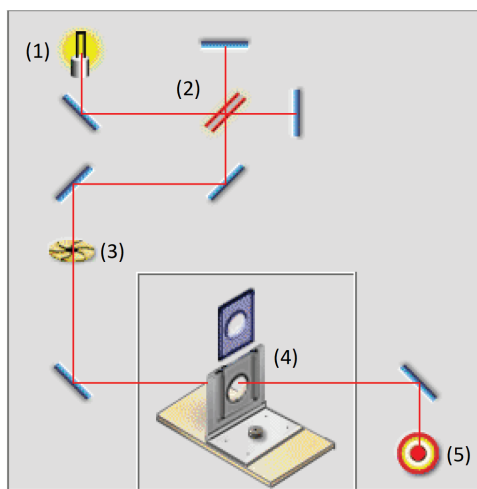
Abbildung 6: Mittels Fouriertransformation wird das aufgenommene Interferogramm (Zeitdomäne) in ein Spektrum (Frequenzdomäne) umgewandelt [11].

Das in diesem Versuch verwendete Gerät ist das Spectrum 65 (FTIR-Spektrometer) von der Firma PerkinElmer. Mit diesem Gerät können Spektren im Bereich von $7800\text{--}370\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen werden [12]. In den Probenhalter können je nach Bedarf, eine Gaszelle oder eine Flüssigkeitsküvette eingesetzt werden. Das Fenstermaterial besteht **nicht!** aus SiO_2 -Glas, da dieses weite Bereiche der IR-Strahlung absorbiert. Die verwendeten Materialien der Küvetten bestehen z.T. aus wasserlöslichen Materialien (z.B. Kaliumbromid KBr) sodass diese **auf keinen Fall mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungen in Kontakt kommen dürfen!** Es ist darauf zu achten, Handschuhe zu tragen! Die Reinigung der Küvetten erfolgt durch das Spülen mit N_2 .

3.2 Michelson-Interferometer

Kernstück des FTIR-Spektrometers ist das Michelson-Interferometer, welches in Abb. 7 dargestellt ist. Ein halbdurchlässiger Strahlteiler (Beamsplitter) (2)

spaltet die Strahlung der Quelle (1) in zwei Teilstrahlen auf, die an einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel reflektiert und somit rekombiniert werden. Es kommt zur Interferenz der Teilstrahlen. Der Anteil, der zur Strahlungsquelle gerichtet ist, geht verloren. Durch die Verschiebung des beweglichen Spiegels ändert sich die Weglänge in diesem Interferometerarm. Es resultiert eine Phasendifferenz zwischen den Teilstrahlen und somit eine veränderte Interferenzamplitude. Der Verlauf der Intensität am Detektor (5) in Abhängigkeit von der optischen Wegdifferenz, korrigiert um einen konstanten Anteil, wird Interferogramm genannt. Das Programm führt die Fourier-Transformation durch, d. h. das Interferogramm (Zeitdomäne) wird in das Spektrum (Frequenzdomäne) transformiert.



- (1) MIR-Strahlungsquelle: $800\text{--}30\text{ cm}^{-1}$
- (2) Strahlteiler: OptKBr (Kaliumbromid) $7800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$
- (3) J-Stop: $\varnothing = 6,32\text{ mm}$
- (4) Slideholder mit Probenhalterung
- (5) MIR-Detektor: LiTaO_3 (Lithiumtantalat) ($15700\text{--}370\text{ cm}^{-1}$ (oder DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat)))

Abbildung 7: Strahlengang im Spektrum 65 [12].

Der J-Stopp wird verwendet, um Divergenzen des Strahls zu vermeiden. Die Auflösung des Spektrums richtet sich nach der Verwendung des jeweiligen J-Stopps. So ist bei einem Durchmesser von $6,32\text{ mm}$ eine maximale Auflösung von 2 cm^{-1} möglich. Bei Verwendung eines kleineren J-Stopp-Durchmessers sind Auflösungen von $0,5\text{ cm}^{-1}$ möglich.

Sobald Sie die Einstellungen des Spektrometers (Auflösung, Art der Messung, Anzahl der Messungen, verwendetes Zubehör) angepasst haben, ist das System bereit, Spektren aufzunehmen. Für jede gegebene Kombination der Einstellungen ist die Aufnahme eines Untergrundspektrums erforderlich. Das Nachrichtenfeld zeigt Meldungen und Tipps, die Sie durch den Prozess der Datenaufnahme führen. Um ein Untergrundspektrum aufzunehmen, darf sich keine Probe im Probenhalter befinden. Es wird die „Start“-Taste (oder direkt der Button für die Untergrundaufnahme) betätigt. Das aufgenommene Untergrundspektrum wird

nicht angezeigt.

Die zu untersuchende Probe wird im Probenhalter platziert, der sich im vorderen Teil des Geräts befindet. Die Messung beginnt durch das Drücken des „Start“-Symbols. Das aufgenommene Spektrum wird angezeigt und im Datenexplorer aufgelistet. Das Untergrundspektrum wird automatisch vom Probenspektrum abgezogen. Die Ergebnistabelle listet den Namen des Spektrums, dessen Beschreibung, den Speicherstatus sowie die Ergebnisse des Akzeptanztests auf.

3.3 Aufnahme von Spektren mit der ATR-Einheit

Die **A**bgewächte **T**otalreflexion (**ATR**) wird genutzt um Puder, Pasten, Gels und Flüssigkeiten zu analysieren. Die Probe wird bei dieser Analyse auf einem

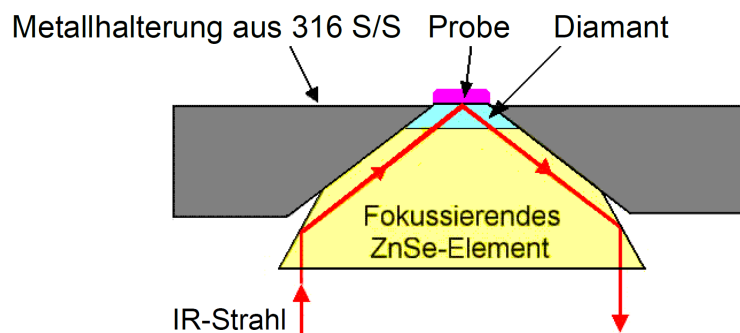


Abbildung 8: Strahlengang in einer Universellen-Diamant-ATR; geeignet für Flüssigkeiten und Feststoffe [13].

Kristall mit hohem Brechungsindex platziert (siehe Abb. 8). Die Fokussierung des Lichtstrahls auf den Kristall erfolgt über eine ZnSe-Optik. Der Infrarotstrahl durchläuft den Kristall und wird an der Probe totalreflektiert, sodass der Strahl zum Detektor gelangt. In unserem Fall ist der Kristall ein Diamant mit einem Durchmesser von 0,75 mm. Diamanten weisen eine unvergleichliche Beständigkeit gegenüber chemischer und physikalischer Beanspruchung bei maximaler Härte auf.

Bei der Totalreflexion von Beispielsweise elektromagnetischen Wellen an Grenzflächen treten evaneszente Wellen auf. Das bedeutet Wellen könne in ein Material eindringen in dem sie sich eigentlich nicht ausbreiten können. Die Eindringtiefe nimmt jedoch dabei exponentiell ab. Die Probe kann mit der evaneszenten Welle interagieren und einen Teil der Strahlung absorbieren => Absorptionsspektrum. Die Eindringtiefe d_p eines Infrarotstrahls in eine Probe lässt sich wie

folgt berechnen:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (7)$$

λ ...Wellenlänge

α ...Einfallswinkel = 48°

n_1 ...Brechungsindex Diamant = 2,376

n_2 ...Brechungsindex Probe

Damit eine Totalreflexion an der Grenzfläche stattfinden kann muss der Brechungsindex der Probe n_2 kleiner sein als der des Kristalls n_1 .

Um das Spektrum einer Probe aufzunehmen, werden die Einstellungen des Spektrometers („Spektrometereinstellungen“) angepasst. Hier wird unter „Zubehör“ die Universelle ATR ausgewählt. Des Weiteren wird wie vorhergehend beschrieben verfahren. Vor bzw. nach jeder Messung wird die Probenaufgabe mit einem mit Isopropanol befeuchteten Tuch gereinigt!

3.4 Datenauswertung

Um weitere Daten aus einem Spektrum zu erhalten, ist es meistens notwendig, dieses zu bearbeiten. Die Darstellung des Spektrums kann mithilfe des Programms angepasst werden.

Drücken Sie auf das Symbol „Absorption“:

Das Spektrum wird als Absorptionsspektrum angezeigt.

Drücken Sie auf das Symbol „Transmission“:

Das Spektrum wird als Transmissionsspektrum angezeigt.

Eine Basislinienkorrektur kann automatisch oder manuell ausgeführt werden.

Drücken Sie auf das Symbol „Basislinie“:

Ein neues Spektrum wird angezeigt.

Die leichte Steigung in der Grundlinie des Ausgangsspektrums wurde durch den Prozess entfernt. Das neue Spektrum ist im Datenexplorer aufgelistet.

Um die exakte Position der Banden eines Spektrums zu beschriften, sollte man zunächst die Kriterien zur Bandensuche definieren. Dazu drücken Sie das Symbol „Bandendetektion“. Nun können die Kriterien für die Bandensuche verändert werden. Um die Banden im Spektrum anzeigen zu lassen, betätigen Sie das Symbol „Beschriftung“. Das Spektrum kann nun auch als Word-Dokument gespeichert werden.

Anhand der Position und Intensität der Banden können die funktionellen Gruppen einer Probe identifiziert werden. Durch das Vergleichen mit Referenzspektren oder mit empirisch ermittelten Korrelationstabellen aus der Literatur

werden die Verbindungen exakt identifiziert. Beim Vergleich der aufgenommenen Spektren mit den Daten aus der Spektrenbibliothek wird eine Übereinstimmung ermittelt und ein Korrelationsfaktor angegeben.

Literatur

- [1] Manfred H. Gey. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Springer Spektrum, fourth edition, 2021.
- [2] Thomas Lehmann. IR-Spektroskopie: Infrarotspektroskopie. *Institut für Chemie und Biochemie, Berlin*, 2010. https://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/_Unterlagen_Spektroskopie/ir.pdf Zugriff am 25.04.2025.
- [3] cie International Commission on Illumination. visible radiation. 2025. <https://cie.co.at/eilvterm/17-21-003> Zugriff am 25.04.2025.
- [4] ansyco. Theorie der FT-IR Spektroskopie. techreport, Ansynco GmbH - Ostring 4 - D-76131 Karlsruhe.
- [5] National Institute of Standards and Technology. Online, 2025. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC> Zugriff am 05.05.2025.
- [6] Thomas Fox. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Online, 2025. https://www.chem.uzh.ch/dam/jcr:00000000-1f33-ef07-0000-000001c1a8fe/_Skript_IR_UV_Fox.pdf Zugriff am 05.05.2025.
- [7] LibreTexts Chemistry. 20.2: Vibrations and Rotations of Molecules: Infrared and Microwave Spectroscopy. Online, 2025. https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002CH/Text/UNIT_IV%3A_MOLECULAR_SPECTROSCOPY/20.2%3A_Vibrations_and_Rotations_of_Molecules%3A_Infrared_and_Microwave_Spectroscopy Zugriff am 29.04.2025.
- [8] John J. Nash. Vibrational Modes of Small Molecules. Online, 2025. <https://www.chem.purdue.edu/jmol/vibs/co2.html> Zugriff am 05.05.2025.
- [9] Leroy E. Laverman. Vibrational Modes in Methane. Online, 2025. https://people.chem.ucsb.edu/laverman/leroy/Gauchospace/methane_vib.html Zugriff am 05.05.2025.
- [10] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2016.
- [11] Butenbremer. FTIR-Spektrometer, September 2006. <https://de.wikipedia.org/wiki/FTIR-Spektrometer> Zugriff am 13.05.2025.

- [12] Perkin Elmer Ltd. Spectrum 65 User's Guide, September 2009.
<https://www.manualslib.com/manual/1777321/Perkin-Elmer-Uatr.html?page=12#manual>.
- [13] PerkinElmer. Produktinformation, FTIR-Spektrometrie, Frontier UATR-Einheit, 2009.