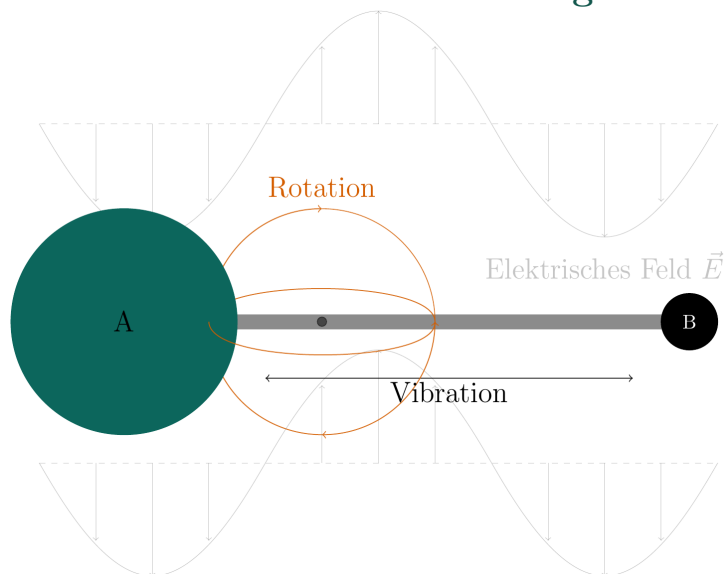


FP 11

Infrarot-Spektroskopie

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene



Inhalte

1	Einführung	
2	Theoretische Grundlagen	
2.1	Infrarotstrahlung	
2.2	Modelle und Bewegungsgleichungen zur Anregung von Molekülen	
2.2.1	Modellierung der molekularen Rotation	5
2.2.2	Modellierung der molekularen Vibration	7
2.2.3	Das Modell des Rotationsschwingungsspektrums	7
2.2.4	Statistische Betrachtung der Zustandsbesetzung	8
3	Versuchsaufbau	
3.1	Schematische Versuchsbeschreibung	
3.1.1	Die Gaszelle	10
3.2	Aufbau des dispersiven Gitter-Infrarotspektrometers	
3.2.1	Die Strahlungsquelle	11
3.2.2	Der Monochromator	12
3.2.3	Der Detektor	12
3.3	Aufbau des Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers	
3.3.1	Die Strahlungsquelle	14
3.3.2	Das Michelson-Interferometer	14
3.3.3	Der Detektor	15
4	Versuchsdurchführung	
5	Versuchsauswertung	
6	Weiterführende Literatur	

1 Einführung

Die Infrarotspektroskopie untersucht, wie Materie mit Strahlung im infraroten Spektralbereich wechselwirkt. In diesem Energiebereich werden vor allem molekulare Schwingungen, Rotationen und in Festkörpern auch kollektive Anregungen wie Gitterschwingungen angesprochen. Ein IR-Spektrum ist daher nicht nur ein Nachweis charakteristischer Absorptionsbanden, sondern enthält auch Informationen über Bindungen, Symmetrien und Wechselwirkungen innerhalb der Probe.

Welche Informationen zugänglich sind, hängt wesentlich vom Aggregatzustand ab. In Festkörpern treten neben lokalen Bindungsschwingungen auch Gitterschwingungen und optische Materialeigenschaften in Erscheinung. In Flüssigkeiten führen intermolekulare Wechselwirkungen meist zu verbreiterten Schwingungsbanden, deren Form und Lage Hinweise auf die Bindungsumgebung geben. In der Gasphase sind die Moleküle weitgehend isoliert, sodass bei ausreichender Auflösung einzelne Rotations-Schwingungsübergänge beobachtet werden können.

Dieser Praktikumsversuch konzentriert sich auf die Analyse des Rotations-Schwingungsspektrums von gasförmigem HCl als einfachem zweiatomigem Modellsystem. Ziel ist es, Übergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen zu untersuchen und aus den gemessenen Linien strukturelle Kenngrößen wie Rotationskonstanten, Trägheitsmoment, Bindungsabstand und Kraftkonstante zu bestimmen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Infrarotstrahlung

Die Infrarotstrahlung (IR) ist ein Teil des elektromagnetischen Spektrums mit Wellenlängen zwischen etwa $0,8\text{ }\mu\text{m}$ und $500\text{ }\mu\text{m}$. Sie liegt damit außerhalb des sichtbaren Bereichs für das menschliche Auge und wird typischerweise als Wärmestrahlung wahrgenommen.

In der IR-Spektroskopie unterscheidet man drei charakteristische Bereiche (siehe Abbildung 1):

1. Fernes Infrarot (FIR, $50\text{ }\mu\text{m} - 500\text{ }\mu\text{m}$):

In diesem Bereich beobachtet man nahezu gleichmäßig beabstandete Linienserien, sogenannte **Rotationsspektren**. Diese entstehen durch Übergänge zwischen verschiedenen Rotationsniveaus eines Moleküls um seine Hauptträgheitsachsen. Typische Energieunterschiede liegen bei etwa 10 meV .

2. Mittleres bis nahes Infrarot (MIR/NIR, $2,5\text{ }\mu\text{m} - 50\text{ }\mu\text{m}$):

Hier treten Liniengruppen auf, die aus gleichzeitigen Änderungen des Rotations- und Schwingungszustands resultieren ($\Delta E_{\text{vib}} \approx 250\text{ meV}$). Diese sogenannten **Rotations-Schwingungsspektren** liefern wertvolle Informationen über molekulare Strukturen und Bindungslängen.

3. Nahinfrarot bis sichtbarer Bereich ($0,8\text{ }\mu\text{m} - 2,5\text{ }\mu\text{m}$):

In diesem Spektralbereich entstehen komplexe **Bandenspektren**, die aus mehreren überlappenden Banden bestehen, welche wiederum viele Einzellinien enthalten. Sie entstehen durch kombinierte Änderungen von Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Zuständen ($\Delta E_{\text{el}} \approx 1\text{ eV}$) und liefern Informationen über die elektronische Struktur von Molekülen.

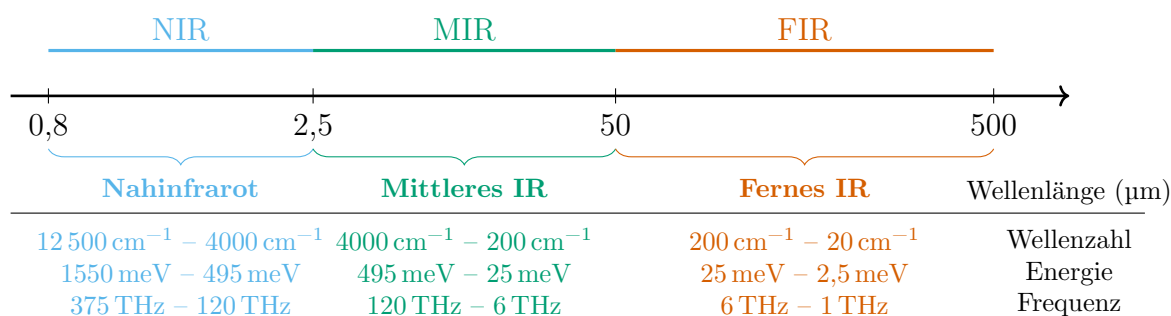


Abbildung 1: Spektrale Einteilung der Infrarotstrahlung nach Wellenlänge.

2.2 Modelle und Bewegungsgleichungen zur Anregung von Molekülen

Um die Entstehung von Rotations-Schwingungsspektren zu beschreiben, wird das HCl-Molekül zunächst durch ein einfaches mechanisches Modell angenähert. Dabei werden die beiden Atomkerne als Massenpunkte betrachtet, die durch eine „Feder“ miteinander verbunden sind. Diese Feder steht für die interatomaren Bindungskräfte und erlaubt Schwingungen um den Gleichgewichtsabstand. Gleichzeitig kann das Molekül als Ganzes rotieren. Die Schwingungszustände werden dabei im Wesentlichen durch die Bindungsstärke bestimmt, während die Rotationszustände von der Bindungslänge und damit vom Trägheitsmoment abhängen.

Dieses mechanische Modell beschreibt zunächst nur die möglichen Bewegungsformen des Moleküls. Spektroskopisch beobachtbar werden diese erst durch die Kopplung an elektromagnetische Strahlung. Im Fall von HCl erfolgt diese Kopplung über das permanente Dipolmoment des Moleküls, das mit dem oszillierenden elektrischen Feld $\vec{E}$ der IR-Strahlung wechselwirkt (siehe [Abbildung 2](#)). Je nach Frequenz der Strahlung können dadurch Rotationen, Schwingungen oder gekoppelte Rotations-Schwingungsübergänge angeregt werden. Die folgenden Modellbetrachtungen beschreiben diese Prozesse schrittweise.

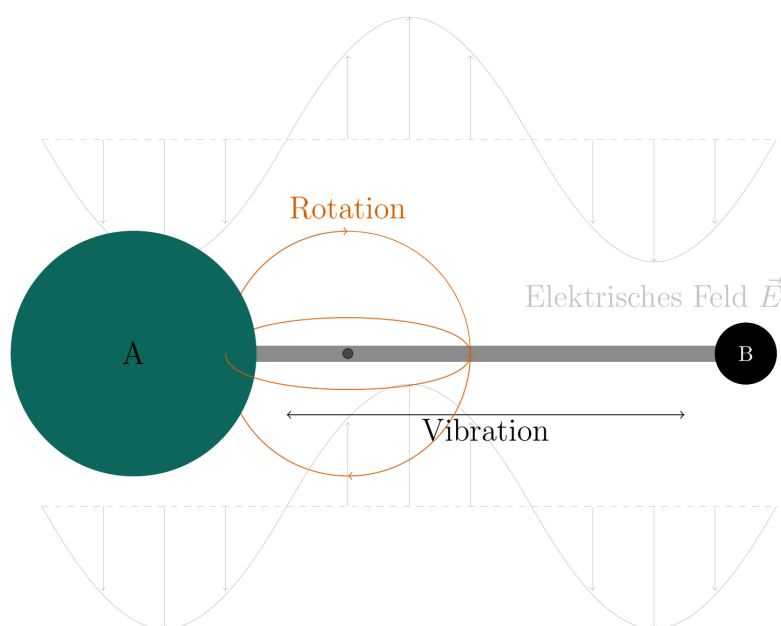


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines zweiatomigen Moleküls im externen elektrischen Feld $\vec{E}$. Markiert sind die möglichen Rotations- und Vibrationsbewegungen.

2.2.1 Modellierung der molekularen Rotation

Die Rotation eines zweiatomigen Moleküls wird im einfachsten klassischen Ansatz durch das Modell des **starren Rotators** beschrieben. Dabei werden die beiden Atome als Massenpunkte mit festem Gleichgewichtsabstand r_0 betrachtet, die um ihren gemeinsamen Schwerpunkt rotieren. Die zugehörige Rotationsenergie ergibt sich aus dem Trägheitsmoment I

bezüglich der Rotationsachse und der Winkelgeschwindigkeit ω :

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2. \quad (1)$$

Für ein zweiatomiges Molekül ist das Trägheitsmoment durch die Massenverteilung entlang der Bindungsachse festgelegt und lässt sich mit der reduzierten Masse μ schreiben als

$$I = \mu r_0^2. \quad (2)$$

Die reduzierte Masse fasst die beiden Atommassen m_1 und m_2 zu einer effektiven Masse zusammen:

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

Damit ist die Rotationsenergie unmittelbar mit der Massenverteilung und dem Bindungsabstand des Moleküls verknüpft.

Äquivalent kann die Rotation über den klassischen Drehimpuls beschrieben werden. Mit

$$\vec{J} = I \vec{\omega}, \quad (4)$$

folgt für die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{|\vec{J}|^2}{2I}. \quad (5)$$

Der Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung erfolgt über die Quantisierung des Drehimpulses. Für den starren Rotator nimmt sein Betrag nur diskrete Werte an:

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar, \quad (6)$$

wobei J die ganzzahlige Rotationsquantenzahl ist ($J = 0, 1, 2, \dots$). Einsetzen in den klassischen Energieausdruck führt zu den diskreten Rotationsenergien

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1) \cdot \hbar^2}{2I} \quad (7)$$

und nach Division durch hc zu den in der Molekularspektroskopie üblichen Termwerten:

$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = F(J) = B \cdot J(J+1), \quad \text{mit} \quad B = \frac{\hbar^2}{4\pi c I}. \quad (8)$$

Die Rotationsquantenzahl J legt damit die Energie eines Rotationszustands fest. Spektroskopisch beobachtet werden jedoch nicht die Zustände selbst, sondern Übergänge zwischen ihnen. Ein Übergang kann nur dann durch Infrarotstrahlung angeregt werden, wenn die Energie des Photons der Energiedifferenz zweier erlaubter Rotationszustände entspricht.

Für elektrische Dipolübergänge eines starren Rotators gilt die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$. Bei Absorption wird das Molekül daher vom Zustand J in den nächsthöheren Zustand $J+1$ überführt, bei Emission erfolgt der umgekehrte Übergang.

2.2.2 Modellierung der molekularen Vibration

Analog zur Rotation kann auch die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls zunächst in einem einfachen Modell beschrieben werden. Für kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewichtsabstand lässt sich die Bindung näherungsweise als harmonisches Potential auffassen. Das Molekül verhält sich dann wie ein harmonischer Oszillator, dessen Eigenfrequenz durch die Kraftkonstante k der Bindung und die reduzierte Masse μ bestimmt wird:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (9)$$

Dabei beschreibt k die Stärke der rücktreibenden Bindungskraft, während $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ die Kreisfrequenz der Grundschiwingung bezeichnet. Die quantenmechanisch erlaubte Schwingungsenergie lautet

$$E_{\text{vib}}(V) = \hbar\omega_0 \left(V + \frac{1}{2}\right) = h\nu_0 \left(V + \frac{1}{2}\right), \quad (10)$$

wobei $V = 0, 1, 2, \dots$ die Vibrationsquantenzahl ist. Bereits der Grundzustand $V = 0$ besitzt die endliche Energie $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$, die als Nullpunktsenergie bezeichnet wird.

Wie bei der Rotation werden in der Molekularspektroskopie häufig Termwerte verwendet. Durch Division der Energie durch hc erhält man

$$\frac{E_{\text{vib}}(V)}{hc} = G(V) = \sigma_e \left(V + \frac{1}{2}\right), \quad (11)$$

wobei $\sigma_e = \frac{\omega_0}{2\pi c}$ die Schwingungswellenzahl des harmonischen Oszillators beschreibt. Für elektrische Dipolübergänge gilt im harmonischen Modell die Auswahlregel

$$\Delta V = \pm 1. \quad (12)$$

2.2.3 Das Modell des Rotationsschwingungsspektrums

Bei Rotations-Schwingungsübergängen ändern sich Schwingungs- und Rotationszustand eines Moleküls gleichzeitig. In einer ersten Näherung lässt sich die Gesamtenergie daher als Summe aus Schwingungs- und Rotationsanteil beschreiben. Da sich der mittlere Bindungsabstand jedoch mit dem Schwingungszustand ändert, ist auch das Trägheitsmoment nicht für alle Vibrationszustände gleich. Die Rotationsniveaus besitzen deshalb in verschiedenen Schwingungszuständen leicht unterschiedliche Abstände.

Dieser Zusammenhang wird durch eine schwingungsabhängige Rotationskonstante B_V berücksichtigt:

$$B_V = \frac{\hbar}{4\pi c I_V}, \quad (13)$$

wobei I_V das effektive Trägheitsmoment im Schwingungszustand V bezeichnet. Damit hängt die Lage der Rotationslinien davon ab, zwischen welchen Schwingungszuständen der Übergang erfolgt. Genau diese Überlagerung von Schwingungs- und Rotationsänderung führt zur charakteristischen Linienstruktur einer Rotations-Schwingungsbande.

Im realen Molekül treten Rotation und Schwingung aufgrund des veränderlichen Bindungsabstands und des dadurch veränderten Trägheitsmoments stets gekoppelt auf. Zudem ist das Bindungspotential nicht exakt harmonisch, sondern anharmonisch. Dadurch sind neben dem fundamentalen Schwingungsübergang $\Delta V = \pm 1$ auch schwächere Obertonübergänge mit $\Delta V = \pm 2, \pm 3, \dots$ möglich. Ihre Intensität nimmt mit zunehmendem $|\Delta V|$ stark ab.

Im vorliegenden Versuch wird der Obertonübergang $V'' = 0 \rightarrow V' = 2$ ($\Delta V = +2$) betrachtet. Konventionsgemäß werden bei spektroskopischen Übergängen die Zustände des energetisch höheren Niveaus mit einem Strich (') und die des niedrigeren Niveaus mit zwei Strichen (") bezeichnet.

Die Linien der Rotations-Schwingungsbande lassen sich mit folgender Beziehung beschreiben:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + B'_V(J' + 1)J' - B''_V J''(J'' + 1). \quad (14)$$

Dabei bezeichnet $\tilde{\nu}_{00} = G(V' = 2) - G(V'' = 0)$ die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs.

Für die erlaubten Rotationsänderungen ergeben sich aus [Gleichung \(14\)](#) zwei Zweige:

$$\Delta J = \begin{cases} J' - J'' = +1 & \text{R-Zweig,} \\ J' - J'' = -1 & \text{P-Zweig.} \end{cases}$$

Einsetzen von $J' = J'' + 1$ für den R-Zweig beziehungsweise $J' = J'' - 1$ für den P-Zweig liefert:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_{00} + 2B_2 + (3B_2 - B_0)J'' + (B_2 - B_0)J''^2, & J'' = 0, 1, 2, \dots \\ \tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_{00} - (B_2 + B_0)J'' + (B_2 - B_0)J''^2, & J'' = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Diese Gleichungen sind quadratisch in J'' und werden als **Fortrat-Parabeln** bezeichnet. Für das lineare zweiatomige Molekül HCl im Σ -Zustand sind nur P- und R-Zweig erlaubt. Q-Zweige mit $\Delta J = 0$ können dagegen bei z.B. abgewinkelten Molekülsymmetrien beobachtet werden

2.2.4 Statistische Betrachtung der Zustandsbesetzung

Die statistische Mechanik schlägt die Brücke zwischen den mikroskopischen quantenmechanischen Eigenschaften einzelner Moleküle und der makroskopischen thermodynamischen Zustandsverteilung in einem Ensemble identischer Teilchen. Die Quantenmechanik allein gibt keine Auskunft darüber, wie Moleküle auf verschiedene Energiezustände verteilt sind. Ein spektroskopischer Übergang vom Anfangszustand i zum Endzustand f ist nur dann möglich, wenn der Zustand i besetzt ist und im Zustand f ein freier Platz vorhanden ist.

Zur Abschätzung der Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Rotations-Schwingungsbande genügt die vereinfachende Annahme, dass alle Übergangswahrscheinlichkeiten für Anregungen vom Zustand $(V'' = 0, J'') \rightarrow (V' = 2, J')$ gleich groß sind. In diesem Fall sind die Linienintensitäten proportional zur Besetzungszahl im Ausgangszustand $(V'' = 0, J'')$.

Da jeder Rotationszustand J'' ein statistisches Gewicht von $(2J'' + 1)$ besitzt, also $(2J'' + 1)$ -fach entartet ist, ergibt sich für die Populationszahl im Zustand $(V'' = 0, J'')$ folgender Ausdruck:

$$N(V'' = 0, J'') = \frac{1}{Z} N \cdot (2J'' + 1) \cdot \exp\left(-\frac{hcB_0 J''(J'' + 1)}{k_B T}\right), \quad (16)$$

$$\text{mit } Z = \sum_{J''=0}^{\infty} (2J'' + 1) \cdot \exp\left(-\frac{hcB_0 J''(J'' + 1)}{k_B T}\right), \quad (17)$$

wobei N die Gesamtanzahl der Moleküle und Z die Zustandssumme darstellt. Für eine grobe Abschätzung der Anzahl der im Rotationszustand J befindlichen Moleküle kann die Zustandssumme als konstant angenommen und die folgende Proportionalität verwendet werden:

$$N_J \propto N \cdot (2J + 1) \cdot \exp\left(-\frac{hcB_0 J(J + 1)}{k_B T}\right). \quad (18)$$

Zur Bestimmung des am stärksten besetzten Zustands $J_{\max}$ wird J als kontinuierliche Variable behandelt, und der Extremwert von N_J bestimmt. Dies liefert eine direkte Abhängigkeit von $J_{\max}$ zu der Rotationskonstanten B_0 .

$$J_{\max} \propto \frac{1}{\sqrt{B_0}} \quad (19)$$

Aus Gleichung (18) und dem Ausdruck für $J_{\max}$ ergibt sich, dass die Linienintensitäten im Spektrum zunächst mit steigendem J zunehmen und nach Erreichen eines Maximums wieder abfallen. Zwar nimmt die Besetzungswahrscheinlichkeit mit wachsender Energie gemäß dem Boltzmann-Faktor exponentiell ab, jedoch steigt gleichzeitig die Entartung mit $(2J + 1)$ an. Dieses Zusammenspiel gegensätzlicher Effekte führt zur charakteristischen Form der Besetzungsverteilung, wie sie in Abbildung 3 dargestellt ist.

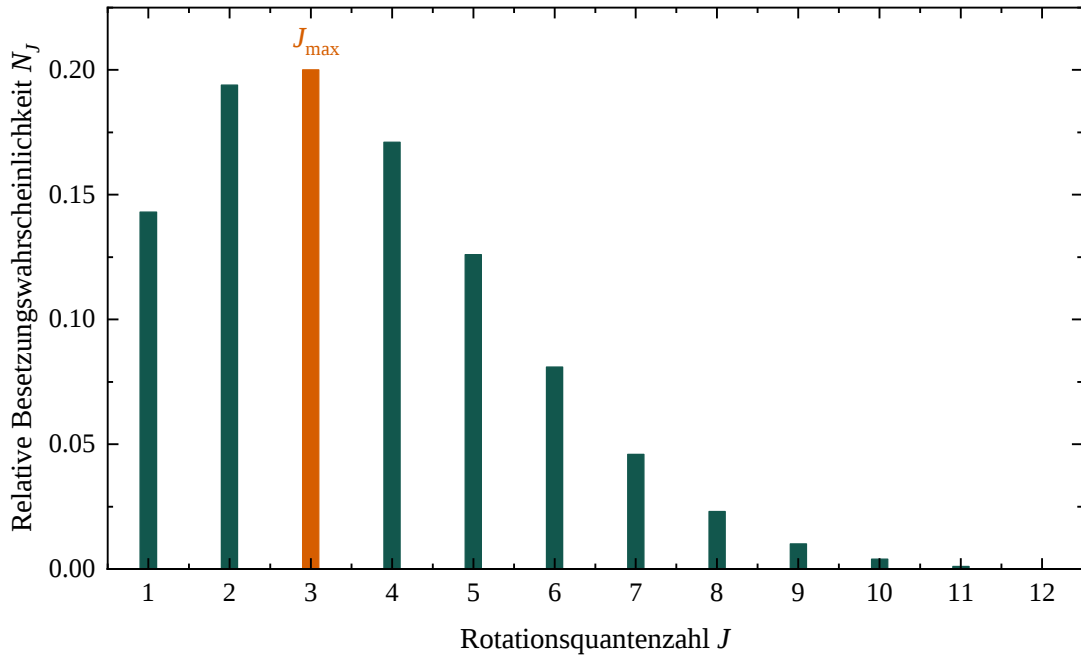


Abbildung 3: Schematische Darstellung der relativen Besetzungswahrscheinlichkeit für das HCl-Molekül.

3 Versuchsaufbau

In diesem Abschnitt werden die Unterschiede und Merkmale zweier Spektrometertypen betrachtet: des **dispersiven Gitterspektrometers** und des **Fourier-Transformations-Spektrometers** (FT-Spektrometer). Dispersive Systeme wurden ab Mitte der 1950er Jahre als Standard in der Infrarotspektroskopie etabliert. Seit den 1980er Jahren hat sich das FTIR-Verfahren aufgrund seiner technischen Vorteile zunehmend durchgesetzt.

3.1 Schematische Versuchsbeschreibung

Für beide Messungen der Rotations-Schwingungsspektren wird eine Gaszelle verwendet. Beim Gitter-Infrarotspektrometer wird durch Verwendung eines Gittermonochromators monochromatische Strahlung erzeugt. Die spektrale Information wird punktweise gewonnen, indem jede Wellenlänge einzeln nacheinander detektiert wird.

Im Gegensatz dazu verwendet das Fourier-Transformations-Spektrometer ein Michelson-Interferometer. Dabei entsteht ein Interferogramm, das durch eine Fourier-Transformation in ein vollständiges Spektrum umgerechnet wird. Dieses Verfahren ermöglicht die simultane Erfassung aller Wellenlängen, ein wesentlicher Vorteil gegenüber klassischen dispersiven Methoden. Die Steuerung der Instrumente sowie die Signalverarbeitung erfolgen jeweils über einen externen Computer.

3.1.1 Die Gaszelle

Das zu untersuchende HCl-Gas wird in beiden Versuchsdurchläufen in einer Gaszelle aufbewahrt. Als Fenstermaterial kommt das für infrarotspektroskopische Anwendungen typische Calciumdifluorid (CaF_2) zum Einsatz, das für einen breiten Wellenlängenbereich, von etwa $0,13\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ (entsprechend ca. $77\,000\text{ cm}^{-1}$ bis 1000 cm^{-1}), strahlungsdurchlässig ist. Damit deckt es nach [Abbildung 1](#) den gesamten NIR-Bereich und große Teile des MIR-Bereichs ab.



Handhabungshinweis

Die Fenster der Gaszelle sind sehr empfindlich gegenüber Verschmutzungen. Während der Versuchsdurchführung ist unbedingt darauf zu achten, dass die Fenster nicht mit bloßen Fingern berührt werden, da Fingerabdrücke die Transmission im Infrarotbereich deutlich beeinträchtigen können.

3.2 Aufbau des dispersiven Gitter-Infrarotspektrometers

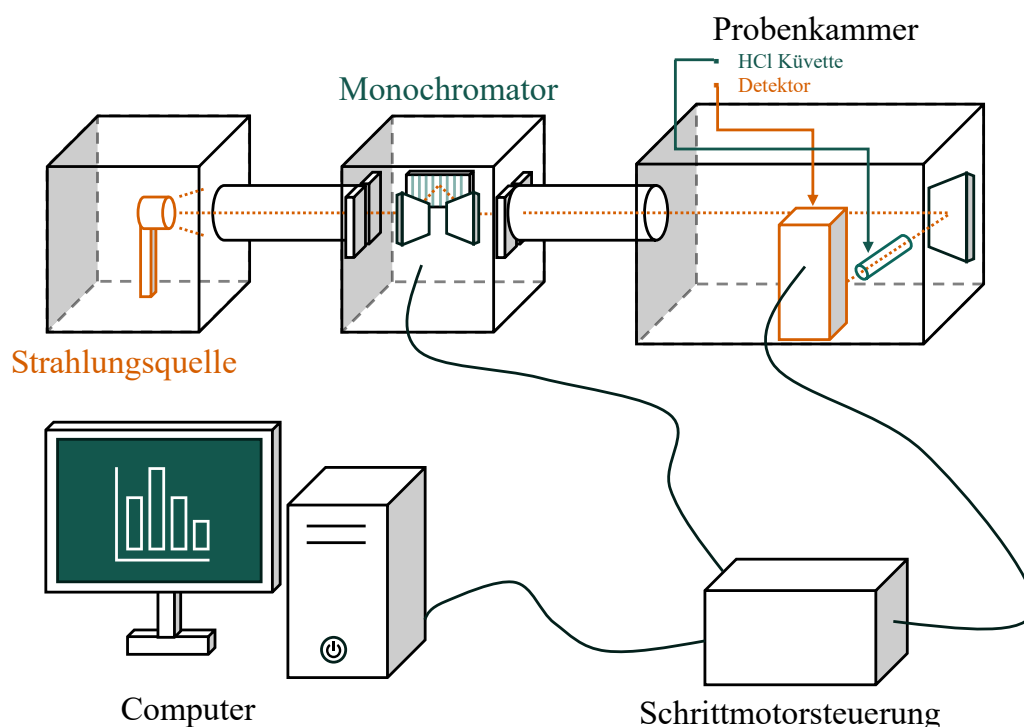


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Gitterspektrometers

Wie in [Abbildung 4](#) angedeutet, wird die mit HCl-Dampf befüllte Probenküvette in eine verdunkelte Probenkammer eingesetzt. Als Strahlungsquelle dient eine Halogenlampe, deren Licht mithilfe eines Gittermonochromators in monochromatische Strahlung aufgelöst wird. Zur Detektion kommt ein InGaAs-Detektor zum Einsatz. Die aufgenommenen Messwerte werden über eine USB-Schnittstelle an einen Computer übertragen, der sowohl der Signalerfassung als auch der Steuerung der gesamten Messapparatur dient.

3.2.1 Die Strahlungsquelle

Halogenlampen eignen sich besonders als Strahlungsquellen für infrarotspektroskopische Messungen, da sie ein kontinuierliches thermisches Spektrum mit hohem Anteil im nahen Infrarot liefern. Ihr Aufbau basiert auf einer Wolfram-Glühwendel in einem mit Halogenen, meist Iod oder Brom, versetzten Füllgas. Bei den hohen Betriebstemperaturen verdampft ein Teil des Wolframs aus der Glühwendel.

Das Halogen verhindert dabei eine dauerhafte Ablagerung des Wolframs auf dem Glaskolben. Das verdampfte Wolfram reagiert mit dem Halogen zu einem flüchtigen Zwischenprodukt, das in der Nähe der heißen Wendel wieder zerfällt. Dadurch wird Wolfram teilweise zur Wendel zurücktransportiert. Dieser sogenannte Halogenkreislauf ermöglicht höhere Betriebstemperaturen, eine längere Lebensdauer und vergleichsweise stabile optische Eigenschaften der Lampe.

3.2.2 Der Monochromator

Da der Detektor lediglich die Gesamtintensität des einfallenden Lichts, nicht jedoch deren spektrale Verteilung erfassen kann, ist es notwendig, mehrere Einzelmessungen mit monochromatischer Strahlung durchzuführen. In diesem Versuch wird hierzu ein Gittermonochromator verwendet, der computergesteuert betrieben wird.

Die Strahlung tritt zunächst durch einen schmalen Spalt in den Monochromator ein, die Spaltbreite kann dabei softwareseitig angepasst werden. Über Spiegel wird das Licht auf ein optisches Gitter gelenkt, an dem es beugungsbedingt in Intensitätsmaxima aufgespalten wird. Die Beugung hängt dabei vom Beugungswinkel β , der Gitterkonstanten b sowie der Wellenlänge λ des Lichts ab und lässt sich durch die Gleichung

$$n \cdot \lambda = b \cdot \sin(\beta) \quad (20)$$

beschreiben.

Im vorliegenden Aufbau kommt ein Blaze-Gitter (genauer: ein Echelle-Gitter) zum Einsatz, das aufgrund seiner speziellen Oberflächenstruktur vorwiegend Maxima erster Ordnung ($n = 1$) erzeugt. Die resultierende, spektral aufgelöste Strahlung wird anschließend mithilfe von Spiegeln in die abgedunkelte Probenkammer geleitet. Die Geometrie des Czerny-Turner-Aufbaus (siehe [Abbildung 5](#)) erlaubt es, über Rotation des Gitters gezielt bestimmte Wellenlängen auszuwählen.

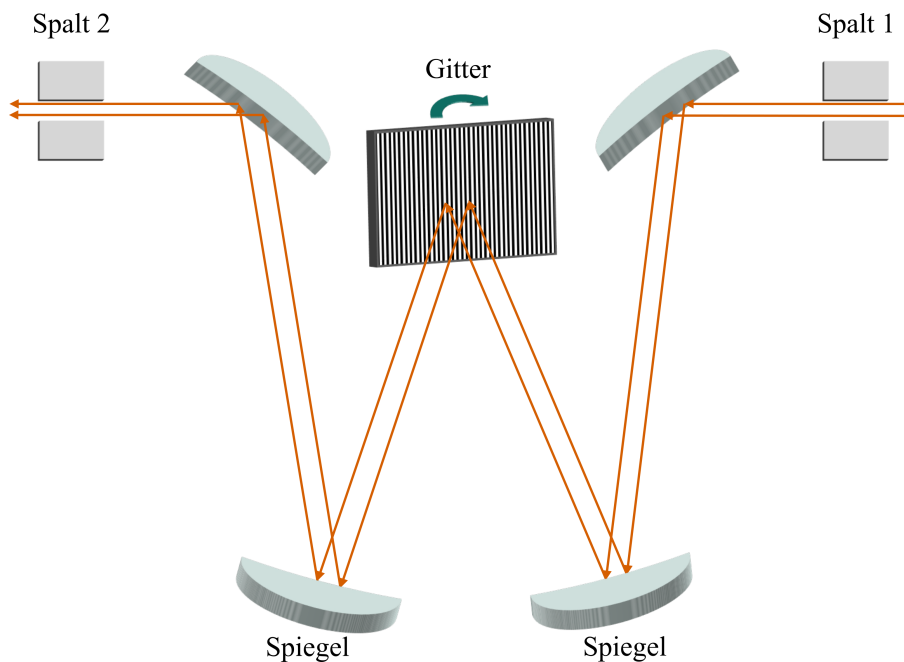


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Czerny-Turner-Monochromators.

3.2.3 Der Detektor

Nach der spektralen Aufspaltung im Monochromator misst der Detektor die Intensität der jeweils ausgewählten Wellenlänge. Entscheidend sind dabei der nutzbare Spektralbereich, die Empfindlichkeit und das Rauschverhalten.

Im vorliegenden Versuch wird ein InGaAs-Detektor verwendet. Dieser Halbleiterdetektor ist für den nahinfraroten Spektralbereich geeignet und kann zur Rauschreduktion mit einem Peltier-Element auf etwa $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt werden.

3.3 Aufbau des Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers

Die FTIR-Spektroskopie stellt eine Weiterentwicklung der klassischen dispersiven IR-Spektroskopie dar. Anstelle einer sequentiellen Messung einzelner Wellenlängen wird mit einem Michelson-Interferometer ein Interferogramm aufgenommen, das durch Fourier-Transformation das gesamte Spektrum liefert. Dies ermöglicht eine deutlich schnellere, empfindlichere und präzisere Messung. Gegenüber Gitterspektrometern ergeben sich drei wesentliche Vorteile:

- **Jacquinet-Vorteil (Strahlungsdurchsatz):**
Durch den Wegfall enger Spalte kann nahezu die gesamte Strahlungsintensität genutzt werden, was zu einer höheren Signalstärke und einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt.
- **Fellgett-Vorteil (Multiplex-Prinzip):**
Im Interferogramm werden alle Spektralanteile gleichzeitig gemessen. Bei detektorrauschbegrenzten Messungen kann sich das Signal-Rausch-Verhältnis dadurch gegenüber einer sequentiellen Messung um etwa den Faktor $\sqrt{M}$ verbessern, wobei M die Anzahl der spektralen Messpunkte bezeichnet.
- **Connes-Vorteil (Wellenzahlkalibrierung):**
Ein HeNe-Referenzlaser ermöglicht eine präzise Bestimmung der optischen Wegdifferenz und damit eine exakte Wellenzahlskalierung.

3.3.1 Die Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle werden breitbandige Schwarzkörperstrahler verwendet, deren Emissionsspektrum vom fernen Infrarot (FIR) bis in den sichtbaren Bereich reicht. Häufig zum Einsatz kommen Siliziumcarbid-Stifte (sogenannte Globar-Quellen), Nernst-Stifte sowie NiCr-Wicklungen. Die in diesem Versuch verwendete Strahlungsquelle ist ein SiC-Globar-Element, das sich durch besondere Langlebigkeit und hohe Temperaturstabilität auszeichnet.

3.3.2 Das Michelson-Interferometer

Die wichtigste Komponente eines FT-IR-Spektrometers ist das Modulationssystem. In der Praxis kommen verschiedene Interferometertypen zum Einsatz, wobei die meisten auf dem einfachen Michelson-Interferometer basieren.

Ein Michelson-Interferometer (siehe [Abbildung 6](#)) besteht aus einem Strahlteiler, einem festen Spiegel und einem beweglichen Spiegel. Der halbdurchlässige Strahlteiler teilt die einfallende Strahlung in zwei Teilstrahlen, die an den jeweiligen Spiegeln reflektiert und erneut am Strahlteiler überlagert werden. Dabei kommt es zur Interferenz der beiden Teilstrahlen, je nach Phasendifferenz konstruktiv, destruktiv oder in Zwischenstufen.

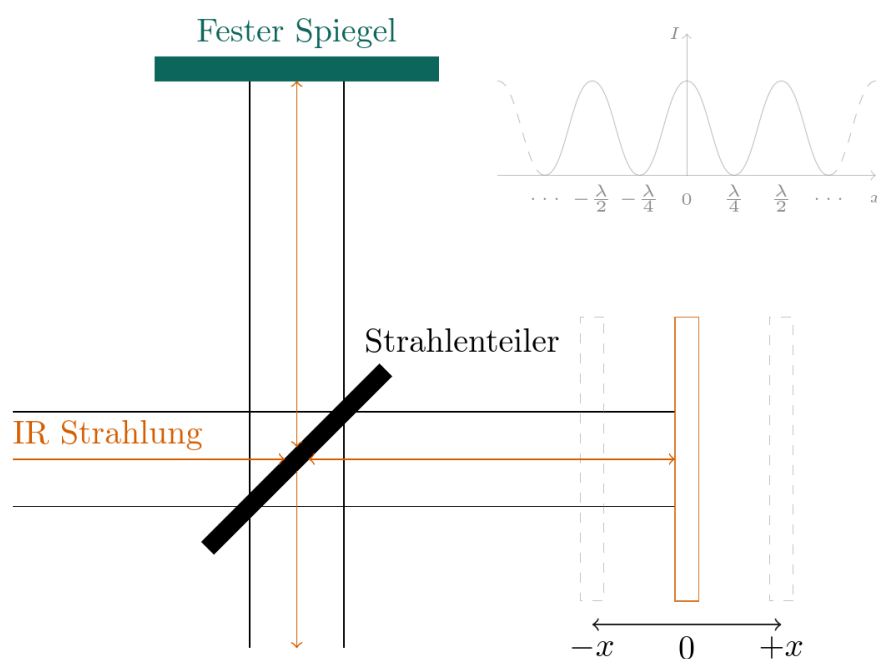


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers

Die überlagerte, modulierte Strahlung, die das Interferometer verlässt, wird als Interferogramm bezeichnet. Dieses durchläuft die Messkammer und die mit HCl-Gas gefüllte Küvette. Das Gas absorbiert Strahlung bei bestimmten charakteristischen Wellenzahlen. Die verbleibende Strahlungsintensität wird am Detektor registriert, digitalisiert und anschließend mittels Fourier-Transformation in ein Absorptionsspektrum überführt. Dies ist notwendig, da das Interferogramm als Funktion des optischen Wegunterschieds gemessen

wird, das eigentliche Spektrum ergibt sich erst durch die mathematische Transformation in die Frequenzdomäne.

3.3.3 Der Detektor

Im FT-IR-Spektrometer registriert der Detektor nicht einzelne Wellenlängen, sondern die zeitlich modulierte Intensität des Interferogramms. Sein Rauschverhalten beeinflusst daher unmittelbar die Qualität des später berechneten Spektrums. Typische Detektoren sind thermische DTGS-Detektoren sowie Halbleiterdetektoren wie MCT und InSb. DTGS-Detektoren sind robust und können bei Raumtemperatur betrieben werden, während MCT- und InSb-Detektoren eine höhere Empfindlichkeit bieten, dafür jedoch in der Regel mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen. Die in diesem Versuch verwendeten *Bruker Vertex80v*-, *Alpha* und *IFS 66v/S*-Spektrometer können mit diesen Detektortypen betrieben werden.

4 Versuchsdurchführung

Bereiten Sie unter Anleitung der Versuchsbetreuung die Gasküvette vor, dazu muss diese zunächst evakuiert werden und anschließend mit HCl befüllt werden.



Sicherheitshinweis

In diesem Versuch wird mit 37% Salzsäure gearbeitet, das daraus gewonnene HCl ist ein stark ätzendes, giftiges Gas. Die Küvette darf nur unter Anleitung der Versuchsbetreuung befüllt werden. Die Küvette ist stets dicht verschlossen zu halten und darf nicht beschädigt werden. Ein Kontakt mit Haut oder Schleimhäuten ist unbedingt zu vermeiden.

Teilversuch 1: Infrarotspektroskopie von HCl-Gas mittels eines Gitterspektrometers

Nach dem Einsetzen der Gasküvette in den Gitterspektrometer-Aufbau werden Transmissionsspektren der HCl-Probe aufgenommen. Variieren Sie dabei geeignete Messparameter und vergleichen Sie die erhaltenen Spektren hinsichtlich ihrer Qualität und Aussagekraft. Wählen Sie anschließend ein geeignetes Spektrum für die weitere Auswertung aus und begründen Sie Ihre Auswahl.

Teilversuch 2: Infrarotspektroskopie von HCl-Gas mittels eines FTIR-Spektrometers

Nach dem Einsetzen der Gasküvette in das *Bruker*-FTIR-Spektrometer wird erneut ein Transmissionsspektrum der HCl-Probe aufgenommen. Wählen Sie in der Software *OPUS* geeignete Messparameter und vergleichen Sie die erhaltenen Spektren hinsichtlich ihrer Qualität und Aussagekraft. Wählen Sie anschließend ein geeignetes Spektrum für die weitere Auswertung aus und begründen Sie Ihre Auswahl.

5 Versuchsauswertung

Dokumentieren Sie Ihre Rechenwege nachvollziehbar inklusive Fehlerrechnung und vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Literaturwerten unter Angabe der verwendeten Quellen.

Aufgabe 1: Berechnen Sie mithilfe von Literaturwerten die Schwerpunktlage und das Trägheitsmoment eines HCl-Moleküls. Bestimmen Sie außerdem die Anzahl der Freiheitsgrade.

Aufgabe 2: Stellen Sie die aufgenommenen Transmissionsspektren aus Teilversuch 1 und 2 graphisch dar und vergleichen Sie diese miteinander. Wählen Sie anschließend ein geeignetes Spektrum für die weitere Analyse aus und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Aufgabe 3: Bestimmen Sie $\tilde{\nu}_{00}$, B_0 und B_2 nach [Gleichung \(15\)](#) mit statistischen Methoden. Nutzen Sie dazu die graphische Auswertung und bestimmen Sie B_0 und B_2 aus den Steigungen der Geraden wie folgt:

$$\begin{aligned}\Delta\nu &= \nu_R(J) - \nu_P(J) = 2B_2 + 4B_2J, \\ \Delta\nu &= \nu_R(J-1) - \nu_P(J+1) = 2B_0 + 4B_0J.\end{aligned}$$

Aufgabe 4: Ermitteln Sie aus B_0 das Trägheitsmoment I_{HCl} im Grundzustand und daraus den Bindungsabstand r_0 des HCl-Moleküls.

Aufgabe 5: Bestimmen Sie aus $\tilde{\nu}_{00}$ die Federkonstante der Molekülschwingung.

Aufgabe 6: Bestimmen Sie den Scheitelpunkt der Fortrat-Parabel. Erläutern Sie, wann eine Rotationsschwingungsbande rot- beziehungsweise blauschattiert ist und ordnen Sie Ihre Messdaten entsprechend ein.

Aufgabe 7: Zeichnen Sie die Fortrat-Parabeln für $J_0 = 1, \dots, 50$ mit den bestimmten Werten für B_0 , B_2 und $\tilde{\nu}_{00}$. Tragen Sie zusätzlich die gemessenen Übergänge ein.

Aufgabe 8: Bestimmen Sie B_0 zusätzlich aus den maximalen Bandenintensitäten nach [Kapitel 2.2.4](#). Vergleichen Sie diesen Wert mit dem Ergebnis der graphischen Methode. Erläutern Sie mithilfe von [Abbildung 3](#), weshalb die Zustandssumme für große J -Werte näherungsweise als konstant betrachtet werden kann.

6 Weiterführende Literatur

Bergmann–Schäfer

Lehrbuch der Experimentalphysik,
Band IV, Kap. III

K. H. Hellwege

Einführung in die Physik der Molekelen,
Kap. 7–10, 14–16

W. Finkelburg

Einführung in die Atomphysik,
Kap. VI

G. Herzberg

Molecular Spectra and Molecular Structure II.
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,
Chapter IV