Kapitel 5

Infrarot-Spektroskopie in der Ortsdomäne

Neben den im vorangegangenen Kapitel angesprochenen reinen Rotationsspektren wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch rotationsaufgelöste Vibrationsspektren von OC_3S und von NCCNO im fernen bzw. im mittleren Infrarot aufgenommen. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Bereiche der infraroten Strahlung wieder nach Frequenz ν, Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ in das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung eingeordnet.

Tabelle 5.1 Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung zwischen 0.5 mm und 800 nm.

	ν / THz	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	λ / μm
fernes Infrarot	0.6 - 6	20 - 200	500 - 50
mittleres Infrarot	6 - 120	200 - 4000	50 - 2.5
nahes Infrarot	120 - 360	4000 - 12000	2.5 - 0.8

Zwar existieren analog zu den monochromatischen Strahlungsquellen für die Mikrowellen- und die Millimeterwellen-Spektroskopie auch monochromatische Strahlungsquellen für die Infrarot-Spektroskopie in Form von Gas-, Farbstoff- und Festkörper-Lasern, da diese jedoch vergleichsweise teuer und zumeist nur sehr begrenzt durchstimmbar sind, werden für Routineuntersuchungen in aller Regel noch polychromatische Strahlungsquellen verwendet.

Gängigste polychromatische Strahlungsquelle für das mittlere Infrarot ist der Globar, ein durch Anlegen einer elektrischen Spannung zum Glühen gebrachter Stab aus Siliciumcarbid, der sich von etwa 100 bis 5 000 cm^{-1} einsetzen läßt. Für das nahe Infrarot lassen sich handelsübliche Wolfram-Glühlampen verwenden, deren Einsatzbereich je nach Hersteller etwa zwischen 2 500 und 25 000 cm^{-1} liegt. Für das ferne Infrarot sind thermische Strahler aufgrund zu geringer Ausgangsleistungen hingegen nicht mehr geeignet; stattdessen wird hier zumeist eine Hochdruck-Quecksilberlampe verwendet, die sich für Wellenzahlen von 5 bis 400 cm^{-1} eignet.

Als Detektoren werden im fernen Infrarot zumeist Halbleiter-Bolometer auf Silicium- oder Germanium-Basis benutzt. In diesen „echten“ Bolometern wird ein in aller Regel mit flüssigem Helium gekühltes Halbleiter-Element durch die auftreffende Infrarot-Strahlung geringfügig erwärmt und die dadurch resultierende Änderung der Leitfähigkeit gemessen. Im mittleren und im nahen Infrarot werden im allgemeinen wieder Photoleiter eingesetzt, anders als in den im vorangegangenen Kapitel besprochenen *Hot-Electron*-Bolometern erfolgt die Änderung der

Leitfähigkeit des Halbleiters jetzt jedoch nicht durch Anregung von Elektronen innerhalb des Leitungsbands, sondern durch Anregung von Elektronen in das Leitungsband hinein. Unterhalb von $2\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ lassen sich unter anderem Ge:Cu-Halbleiter bei der Temperatur flüssigen Heliums, bei höheren Wellenzahlen InSb-Halbleiter bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs verwenden. Eine eingehendere Abhandlung findet sich bei [1].

Alle in späteren Kapiteln diskutierten Vibrationsspektren wurden mit einem hochauflösenden FOURIER-Transform-Infrarot-Spektrometer, kurz FTIR-Spektrometer, vom Typ IFS 120 HR der Firma Bruker[1] in Gießen aufgezeichnet. Im folgenden soll daher zunächst allgemein auf die FTIR-Spektroskopie eingegangen und anschließend das IFS 120 HR in seinen wichtigsten Eigenschaften beschrieben werden.

5.1 Grundlagen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

In der herkömmlichen IR-Spektroskopie wird ein Spektrum durch kontinuierliches Durchstimmen eines Monochromators aufgezeichnet, der die von einer polychromatischen Strahlungsquelle emittierte Strahlung in kleine Wellenzahlenintervalle zerlegt. Hierzu können sowohl Prismen-Monochromatoren als auch Gitter-Monochromatoren eingesetzt werden, wobei die Größe der Wellenzahlenintervalle gleichzeitig auch die instrumentelle Auflösung des Spektrometers bestimmt. Demhingegen wird in der FTIR-Spektroskopie gleichsam eine Art kodiertes Spektrum aufgezeichnet, aus dem das eigentliche Spektrum durch anschließende FOURIER-Transformation errechnet wird. Bei oberflächlicher Betrachtung läßt sich daher die herkömmliche IR-Spektroskopie mit der herkömmlichen MW-Spektroskopie, die FTIR-Spektroskopie hingegen mit der FTMW-Spektroskopie vergleichen.

Trotz dieser formalen Analogie besteht jedoch in der Realisierung zwischen der FTIR-Spektroskopie und der FTMW-Spektroskopie ein entscheidender Unterschied: Wie in Kapitel 4 kurz dargelegt, wird in der FTMW-Spektroskopie das Abklingen von RABI-Oszillationen in der Zeitdomäne aufgezeichnet. Dieses Konzept läßt sich jedoch aufgrund einer um Größenordnungen zu geringen Leistung nicht auf die IR-Spektroskopie mit polychromatischen Strahlungsquellen übertragen. Stattdessen wird hier mittels eines MICHELSON-Interferometers ein *Interferogramm* in der Ortsdomäne aufgezeichnet. Anders als in der FTMW-Spektroskopie, in der mit einer Messung jeweils nur ein enger Bereich des Spektrums abgedeckt werden kann, kann in einem solchen Interferogramm ein vergleichsweise breiter Bereich des Spektrums verschlüsselt sein. Auf der anderen Seite bringt dieses Meßkonzept ein erheblich schlechteres Verhältnis von Signal zu Rauschen mit sich. In den beiden folgenden Abschnitten soll nun zunächst näher auf die Funktionsweise eines MICHELSON-Interferometers und die FOURIER-Transformation des Interferogramms eingegangen werden, und danach müssen noch einige Einschränkungen besprochen werden, die sich in der Praxis der FTIR-Spektroskopie ergeben. Als Grundlage hierfür wurden vor allem die Bücher von ZACHMANN [2] und von BRONSTEIN und SEMENDJAJEW [3] sowie die Dissertation von JABS [4] und einige dort angegebene Referenzen herangezogen.

[1] Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Wikingerstraße 13, 76189 Karlsruhe

5.1.1 Das Michelson-Interferometer

Das um 1882 von Michelson zunächst zur Widerlegung der Existenz eines *Lichtäthers* eingeführte und nach ihm benannte Interferometer setzt sich wie Abbildung 5.1 zu entnehmen aus einem Strahlenteiler, einem festen Spiegel und einem beweglichen Spiegel zusammen. Von einem parallelen Strahlenbündel, das von einer Strahlungsquelle unter einem Winkel von 45° auf den Strahlenteiler fällt, werden im Idealfall 50 % durchgelassen und 50 % unter einem Winkel von 90° reflektiert. Der reflektierte Anteil trifft nach einer konstanten Wegstrecke d_1 auf den festen Spiegel, der durchgelassene Anteil nach einer variablen Wegstrecke d_2 auf den beweglichen Spiegel. Beide Anteile werden nun zurück zum Strahlenteiler reflektiert, wobei im Idealfall wieder jeweils 50 % durchgelassen und 50 % unter einem Winkel von 90° reflektiert werden. Auf diese Weise fallen jeweils 50 % beider Teilbündel zurück auf die Strahlungsquelle und 50 % auf einen senkrecht zur Strahlungsquelle angeordneten Detektor.

Für den Gangunterschied δ der beiden auf den Detektor fallenden Strahlenbündel ergibt sich daraus unmittelbar:

$$\delta \;=\; 2d_2 - 2d_1 \;, \tag{5.1}$$

und indem es bei einer gegebenen Wellenlänge λ im Fall von $\delta = n\lambda$ zur konstruktiven, im Fall von $\delta = \frac{(n+1)}{2}\lambda$ hingegen zur destruktiven Interferenz kommt, kann man für das als Funktion

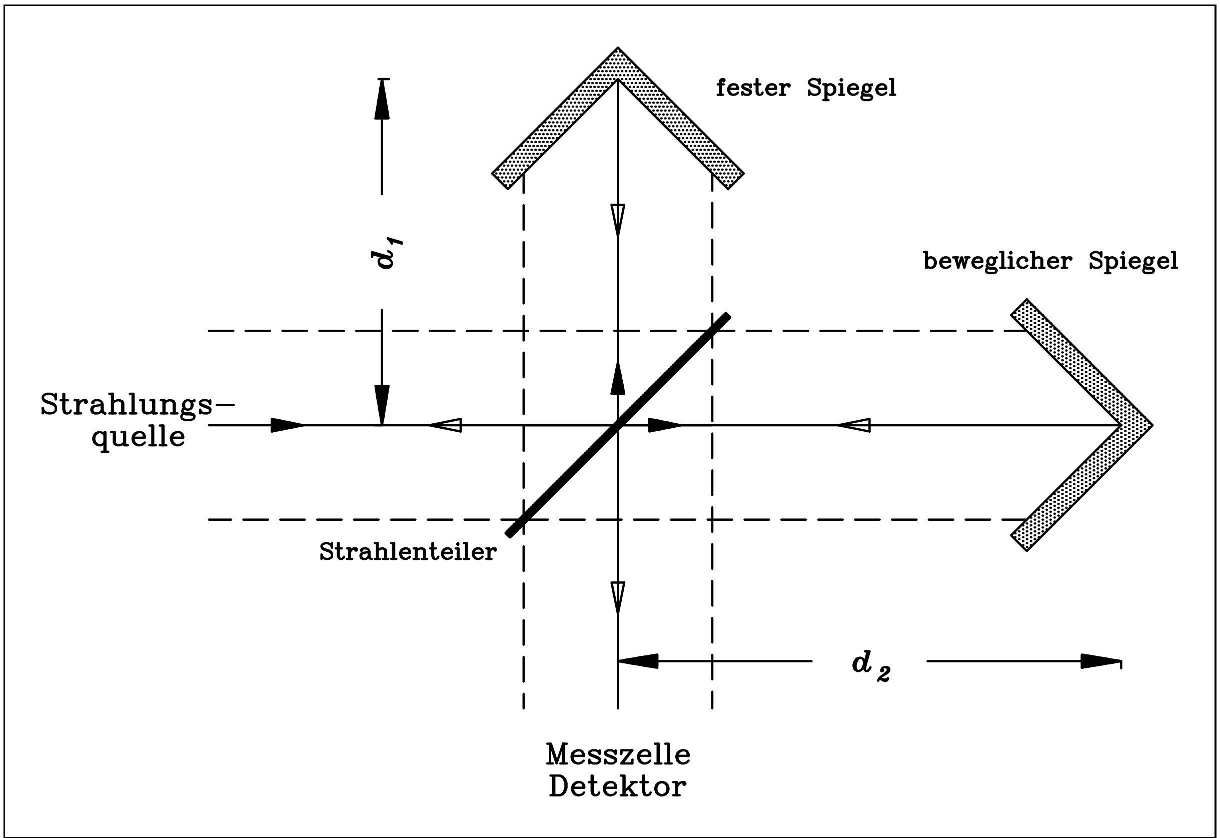

Abbildung 5.1 Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers mit Strahlenteiler, festem Spiegel und beweglichem Spiegel. Die durchgezogene Linie markiert den Zentralstrahl eines Strahlenbündels, die unterbrochenen Linien seine Extremstrahlen. Entnommen aus [5].

des Gangunterschieds detektierte Signal $I'(\delta)$ schreiben:

$$I'(\delta) = \int_{\lambda} B(\lambda) \left[1 + \cos\left(2\pi\delta/\lambda\right)\right] d\lambda \ . \tag{5.2}$$

Skaliert man von Wellenlängen λ auf Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ um, so erhält man daraus:

$$I'(\delta) = \int_{\tilde{\nu}} B(\tilde{\nu}) \left[1 + \cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right)\right] d\tilde{\nu} \ . \tag{5.3}$$

In die Funktion $B(\tilde{\nu})$ gehen hierbei jeweils in Abhängigkeit von der Wellenzahl die Ausgangsleistung der Strahlungsquelle, die Effektivität des Strahlenteilers, die Reflektivität der Spiegel sowie die Empfindlichkeit des Detektors ein.

Für die nun kommenden Betrachtungen ist nur noch der modulierte Anteil des Signals $I'(\delta)$, das Interferogramm $I(\delta)$ von Interesse:

$$I(\delta) = \int_{\tilde{\nu}} B(\tilde{\nu}) \cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right) d\tilde{\nu} \ . \tag{5.4}$$

Geht man bei einer polychromatischen Strahlungsquelle in grober Näherung davon aus, daß die Funktion $B(\tilde{\nu})$ in einem Intervall von $\tilde{\nu}_1$ bis $\tilde{\nu}_2$ einen konstanten Wert B und jenseits der Intervallgrenzen den Wert Null annimmt, so kann man durch Integration unmittelbar ableiten:

$$\begin{aligned} I(\delta) &= B \cdot \tfrac{1}{2\pi\delta} \left[\sin(2\pi\delta\tilde{\nu}_2) - \sin(2\pi\delta\tilde{\nu}_1)\right] \\ &= B \cdot \left[\operatorname{sinc}(2\pi\delta\tilde{\nu}_2) \cdot \tilde{\nu}_2 - \operatorname{sinc}(2\pi\delta\tilde{\nu}_1) \cdot \tilde{\nu}_1\right] \ . \end{aligned} \tag{5.5}$$

Demnach hat ein Interferogramm im wesentlichen die Form einer sinc-Funktion, einer durch ihr Argument geteilten sinus-Funktion. Zur Illustration sei auf die Interferogramme in Abbildung 5.8 und 5.10 verwiesen. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß sich bereits anhand des *Centerburst* um $\delta = 0$ die mittlere Intensität am Detektor feststellen läßt.

In einem üblichen FTIR-Spektrometer befindet sich nun zwischen MICHELSON-Interferometer und Detektor die Absorptionszelle. In die Funktion $B(\tilde{\nu})$ gehen dann zusätzlich die Absorptionen der zu untersuchenden Probe in der Absorptionszelle ein, weswegen $B(\tilde{\nu})$ im folgenden einfach als Spektrum bezeichnet werden soll. Im nächsten Abschnitt ist nunmehr zu zeigen, wie sich aus dem aufgezeichneten Interferogramm auf das Spektrum zurückschließen läßt.

5.1.2 Vom Interferogramm zum Spektrum

Nach einem 1807 von FOURIER aufgestellten Theorem läßt sich eine beliebige und insbesondere auch aperiodische Funktion f als Integral von sinus- und cosinus-Termen darstellen:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left[a(k) \sin(kx) + b(k) \cos(kx)\right] dk \ , \tag{5.6}$$

wobei die Funktion a gegeben ist durch:

$$a(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \sin(kx) \, dx \tag{5.7}$$

und die Funktion b entsprechend durch:

$$b(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cos(kx) \, dx \ . \tag{5.8}$$

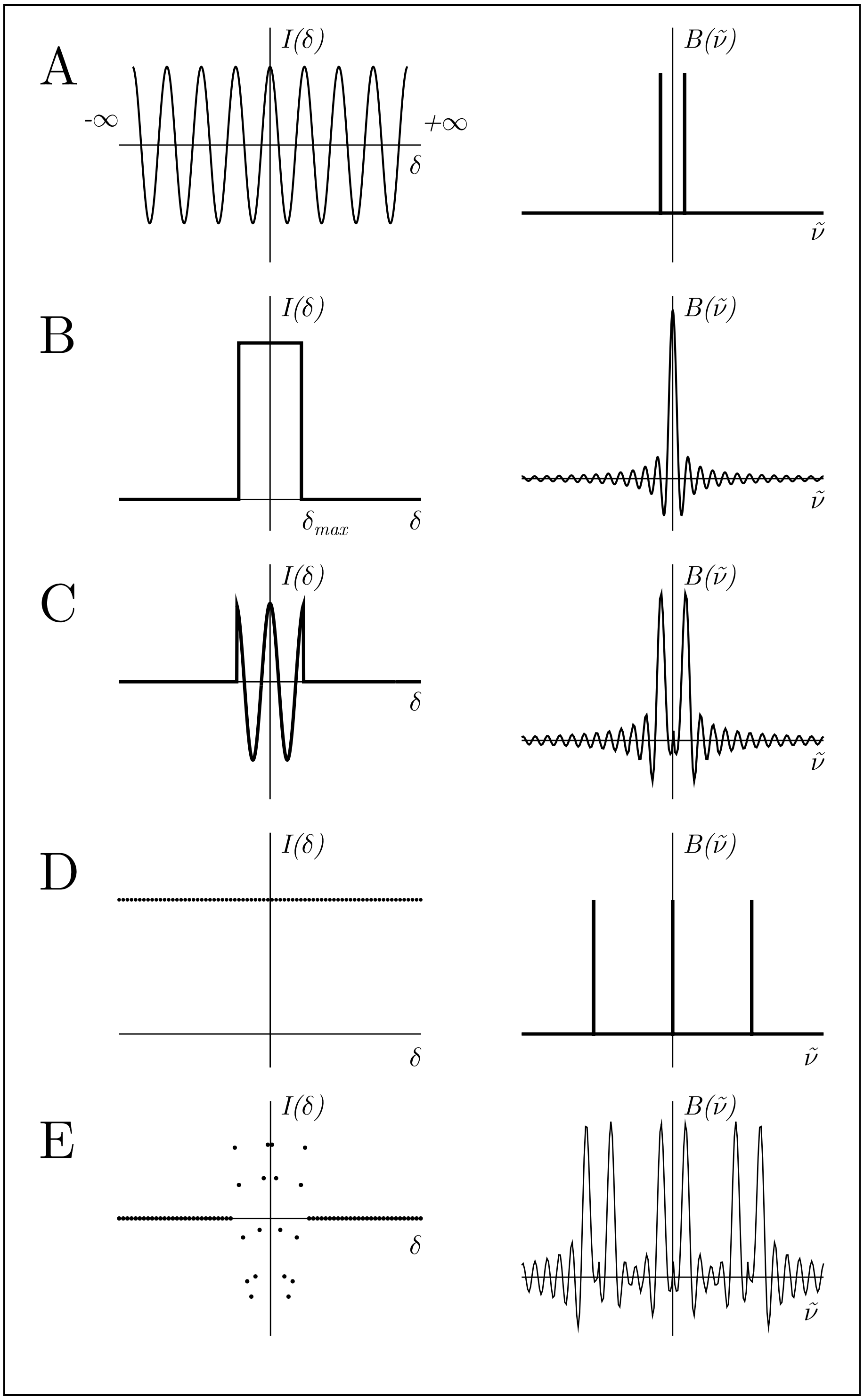

Abbildung 5.2 Illustration einiger für die FT-Spektroskopie wichtiger Fourier-Paare. Auf der linken Seite ist jeweils das Interferogramm, auf der rechten Seite das zugehörige Spektrum abgebildet. Gezeigt sind Interferogramm und Spektrum einer monochromatischen Lichtquelle (A), die Boxcar-Funktion als Interogramm (B) und ihre Auswirkung auf das Spektrum der monochromatischen Lichtquelle (C) sowie die Shah-Funktion als Interferogramm (D) und deren Auswirkung auf das Spektrum der monochromatischen Lichtquelle (E). Entnommen aus [6].

Voraussetzung ist lediglich, daß die Funktion f den Dirichletschen Bedingungen genügt, daß sie also beschränkt ist, nur an endlich vielen Stellen unstetig ist und stückweise monoton ist.

In komplexer Schreibweise kann man für Gleichung 5.6 auch formulieren:

$$f(x) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(k) e^{\mathrm{i}kx} dk \;, \tag{5.9}$$

wobei für die Funktion c jetzt gilt:

$$c(k) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-\mathrm{i}kx} dx \;. \tag{5.10}$$

Das von FOURIER aufgestellte Theorem vermittelt offenkundig eine Transformation zwischen zwei abstrakten Räumen, die bereits mehrfach angesprochene FOURIER-Transformation, und entsprechend bezeichnet man die Funktion c auch als FOURIER-Transformierte der Funktion f und umgekehrt.

Das Faltungsintegral zweier Funktionen f_1 und f_2 ist schließlich definiert als:

$$f_1(x) * f_2(x) \;=\; \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t) f_2(x-t) dt \;, \tag{5.11}$$

und es läßt sich zeigen, daß die FOURIER-Transformierte des Faltungsintegrals bis auf einen Faktor $\sqrt{2\pi}$ gleich dem Produkt der FOURIER-Transformierten der Funktionen f_1 und f_2 ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[f_1(x) * f_2(x)\right] e^{\mathrm{i}kx} dk \;=\; \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) e^{\mathrm{i}kx} dk \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f_2(x) e^{\mathrm{i}kx} dk \;. \tag{5.12}$$

Eine Multiplikation in einem der beiden durch eine FOURIER-Transformation verknüpften Räume entspricht demnach einer Faltung im anderen Raum.

Nach dem eben Gesagten läßt sich aus Gleichung 5.4 unmittelbar für das Spektrum $B(\tilde{\nu})$ als FOURIER-Transformierte des Interferogramms $I(\delta)$ ableiten:

$$B(\tilde{\nu}) \;=\; \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right) d\delta \;, \tag{5.13}$$

und aus Symmetriegründen folgt weiter:

$$B(\tilde{\nu}) \;=\; 2 \int_{0}^{\infty} I(\delta) \cos\left(2\pi\tilde{\nu}\delta\right) d\delta \;. \tag{5.14}$$

Zur Aufnahme eines Spekrums ist es daher ausreichend, nur ein einseitiges Interferogramm aufzuzeichnen. Einige grundlegende Interferogramme und zugehörige Spektren sind in Abbildung 5.2 wiedergegeben. Auf diese FOURIER-Paare wird im folgenden Abschnitt noch mehrfach zurückzukommen sein.

5.1.3 Praktische Beschränkungen

Da sich in einem FTIR-Spektrometer nur endliche Spiegelwege von höchstens wenigen Metern realisieren lassen, wird das Interferogramm $I(\delta)$ bei einem maximalen Gangunterschied $\delta_{\max}$ (MOPD, von engl. *Maximum Optical Path Difference*) abgeschnitten. Mathematisch ist das äquivalent einer Multiplikation des Interferogramms mit einer nach

$$D(\delta) \;=\; \begin{cases} 1 \text{ für } |\delta| \leq \delta_{\max} \\ 0 \text{ für } |\delta| > \delta_{\max} \end{cases} \tag{5.15}$$

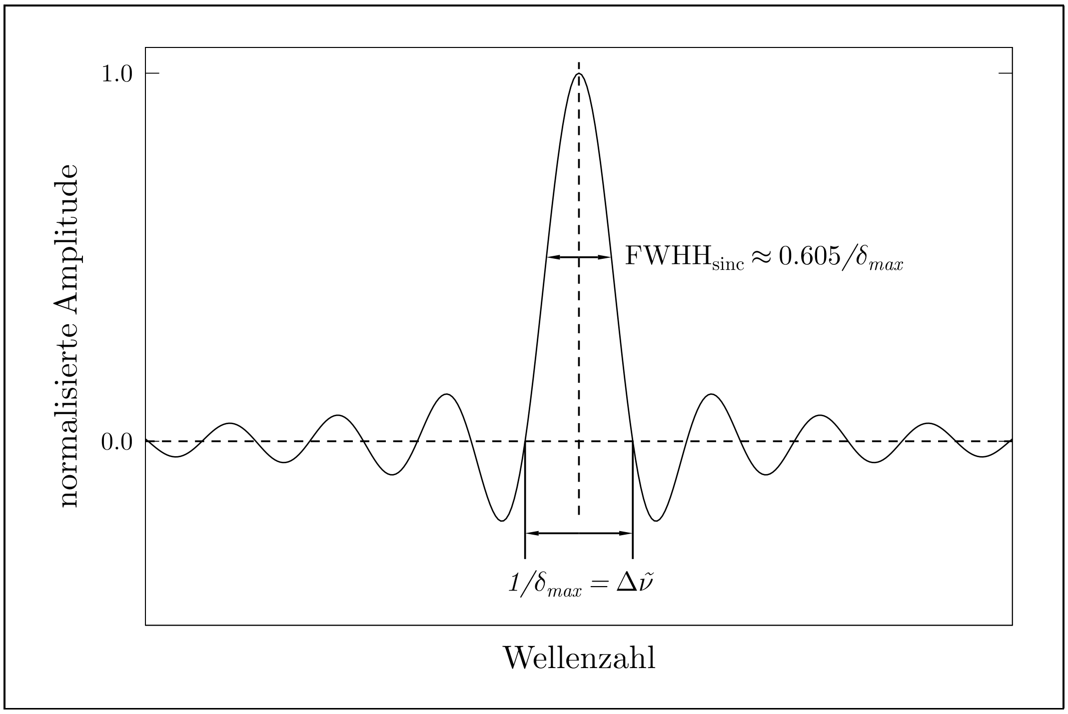

Abbildung 5.3 Die sinc-Funktion $\mathrm{sinc}(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\mathrm{max}})$ als instrumentelle Linienform eines FT-Spektrometers. Ihre Breite ist umgekehrt proportional zum maximalen Gangunterschied, womit dieser das Auflösungsvermögen des FT-Spektrometers bestimmt. Entnommen aus [6].

definierten Boxcar-Funktion, deren Fourier-Transformierte $\mathcal{F}[D(\delta)]$ wie in Abbildung 5.2 illustriert eine mit einem Faktor $2\delta_{\mathrm{max}}$ multiplizierte sinc-Funktion ist:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[D(\delta)] &= \tfrac{1}{\pi\tilde{\nu}} \cdot \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\mathrm{max}}) \\ &= 2\delta_{\mathrm{max}} \cdot \mathrm{sinc}(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\mathrm{max}}) \ . \end{aligned} \tag{5.16}$$

Nach dem oben kurz behandelten Faltungstheorem entspricht die Multiplikation des Interferogramms mit einer Boxcar-Funktion der Form (5.15) damit der Faltung des Spektrums mit einer sinc-Funktion der Form (5.16), womit gleichzeitig auch die in Abbildung 5.3 gezeigte instrumentelle Linienform eines Absorptionsübergangs festgelegt ist. Die instrumentelle Linienbreite im Nulldurchgang beträgt damit $1/\delta_{\mathrm{max}}$, die instrumentelle Linienbreite in halber Höhe (FWHH, von engl. *Full Width at Half Height*) näherungsweise $0.605/\delta_{\mathrm{max}}$. Der erstgenannte Wert gibt nach dem Rayleigh-Kriterium gleichzeitig auch das Auflösungsvermögen $\Delta\tilde{\nu}$ eines FTIR-Spektrometers vor, und insbesondere verhält sich letzteres demnach antiproportional zum maximalen Gangunterschied. Hieraus folgt unmittelbar, daß die niedrigaufgelöste Information in der Nähe des *Centerburst* verschlüsselt ist, die hochaufgelöste Information hingegen im äußeren Bereich des Interferogramms.

Problematisch an dieser instrumentellen Linienform sind vor allem die nur langsam abklingenden Nebenmaxima, die einen nicht unbeträchtlichen Anteil der Intensität des Übergangs beinhalten und zudem intensitätsschwächere Übergänge überdecken oder weitere Übergänge vortäuschen können. Als Ausweg bietet sich die Apodisierung an, die nachträgliche Multiplikation des Interferogramms mit einer geeigneten Apodisierungsfunktion. Einige gebräuchliche Apodisierungsfunktionen und deren Auswirkung auf die instrumentelle Linienform sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Gemeinsamer Nachteil aller Apodisierungsfunktionen ist, daß die instrumentelle Linienbreite um bis zu 50 % zunimmt und somit die Auflösung merklich verschlechtert wird.

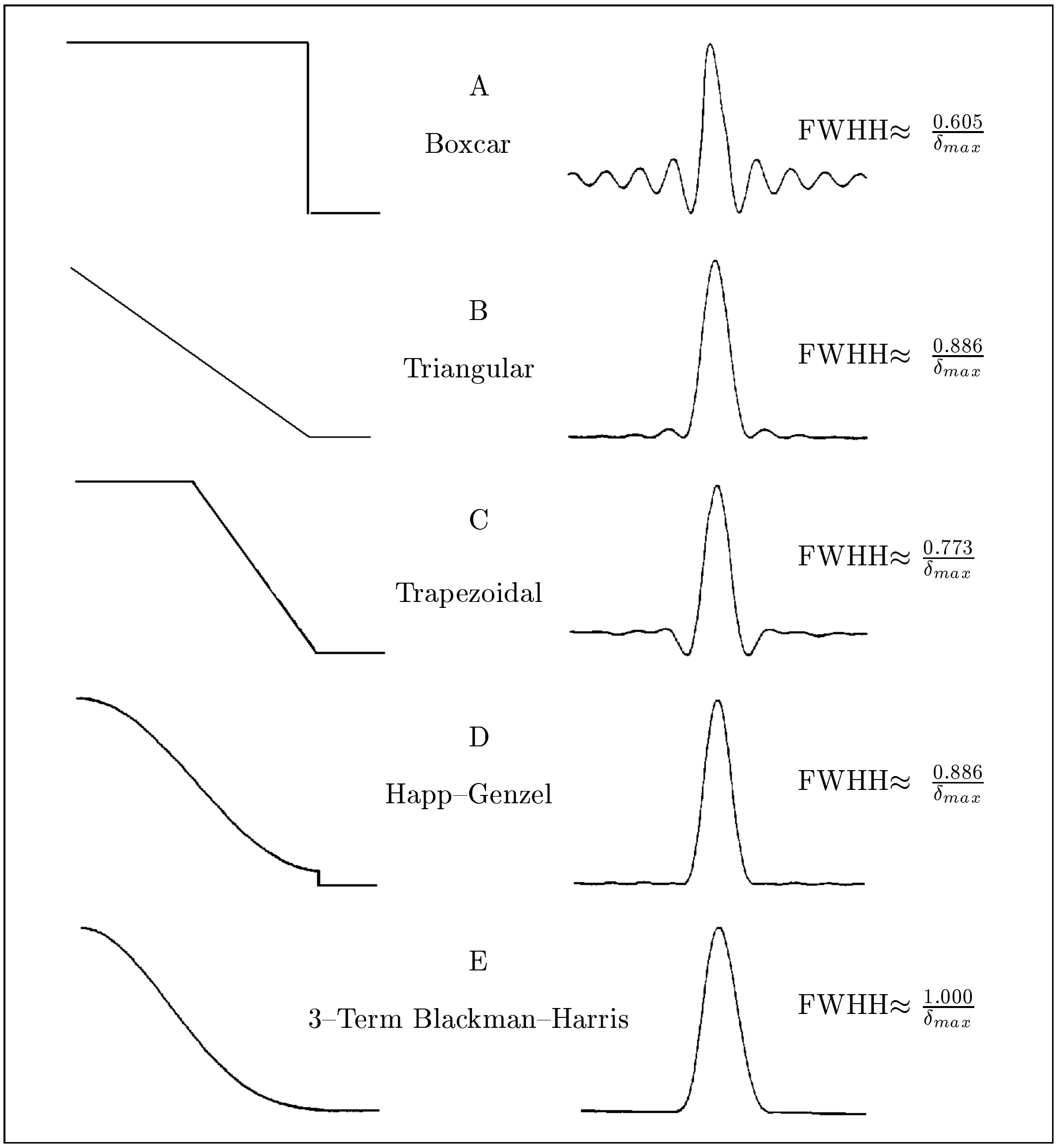

Abbildung 5.4 Einige gebräuchliche Apodisierungsfunktionen und die aus ihnen resultierende Linienform. Das Unterdrücken der Nebenmaxima führt in jedem Fall zu einer deutlich größeren Linienbreite. Entnommen aus [6].

Weiterhin ist zu beachten, daß im Interferometer kein tatsächlich paralleles Strahlenbündel vorliegt, sondern daß das Strahlenbündel bedingt durch die räumliche Ausdehnung der Strahlungsquelle einen kleinen Divergenzwinkel α aufweist. Wie Abbildung 5.5 zu entnehmen, resultiert daraus am Detektor für einen Extremstrahl am Rande des Strahlenbündels ein Gangunterschied δ' relativ zum Zentralstrahl, der in Abhängigkeit von der Auslenkung l des beweglichen Spiegels gegeben ist durch:

$$\delta' = \frac{2l}{\cos\alpha} - 2l = 2l\frac{1-\cos\alpha}{\cos\alpha} . \qquad (5.17)$$

Für hinreichend kleine Divergenzwinkel kann man daraus durch Entwicklung in eine TAYLOR-Reihe näherungsweise ableiten:

$$\delta' = 2l\frac{\alpha^2}{2} = l\alpha^2 . \qquad (5.18)$$

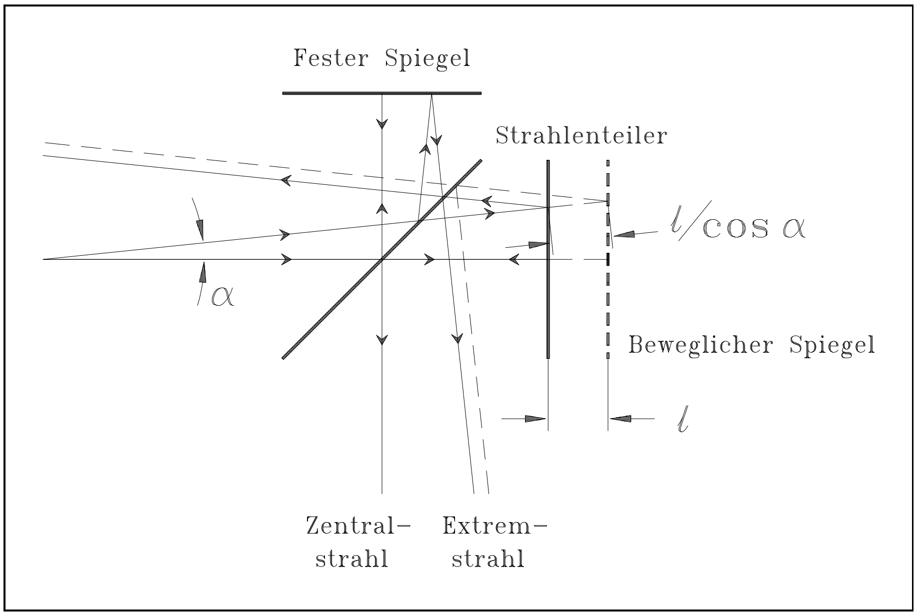

Abbildung 5.5 Illustration der Selbstapodisierung, die in einem FT-Spektrometer durch die Divergenz des Strahlenbündels hervorgerufen wird. Der Divergenzwinkel α führt bei einer Auslenkung des beweglichen Spiegels des Interferometers zu einem Gangunterschied zwischen Zentralstrahl und Extremstrahl am Detektor. Entnommen aus [6].

Für eine Wellenlänge λ kommt es nun am Detektor erstmals zur destruktiven Interferenz zwischen Extremstrahl und Zentralstrahl, wenn dieser Gangunterschied halb so groß wie die Wellenlänge wird, wenn also für die Auslenkung gilt:

$$l = \frac{1}{2\alpha^2}\lambda \,. \tag{5.19}$$

Mithin begrenzt der Divergenzwinkel die Auflösung bei kleinen Wellenlängen sprich großen Wellenzahlen. Diesem als Selbstapodisierung bezeichneten Effekt kann man durch eine hinreichend kleine Lochblende (Apertur) zwischen Strahlungsquelle und Interferometer entgegenwirken, gleichzeitig geht dadurch aber Intensität verloren und das Verhältnis von Signal zu Rauschen verschlechtert sich.

In einem rechnergesteuerten FTIR-Spektrometer muß das vom Detektor gelieferte kontinuierliche Interferogramm digitalisiert werden. Hierzu wird jeweils nach kleinen Intervallen konstanter Länge d ein Meßwert eingelesen, was mathematisch einer Multiplikation des kontinuierlichen Interferogramms mit der SHAH-Funktion entspricht, die zusammen mit ihrer FOURIER-Transformierten in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Als Folge der Digitalisierung wiederholt sich das Spektrum mit einer Periode von $1/d$, weswegen das Abtastintervall nach dem NYQUIST-Theorem den größtmöglichen Wellenzahlenbereich begrenzt, der mit einem FTIR-Spektrometer untersucht werden kann. Zumeist wird das Abtastintervall über das Interferogramm eines monochromatischen Helium-Neon-Lasers bestimmt, der um 633.0 nm oder 15 798 cm^{-1} emittiert, womit Wellenzahlenbereiche bis maximal 7 900 cm^{-1} realisierbar sind.

Indem das kontinuierliche Interferogramm in insgesamt N diskrete Stützstellen $n \cdot d$ übergeht, muß auch das kontinuierliche Spektrum in ebenfalls N diskrete Stützstellen $k \cdot \widetilde{\omega}$ übergehen, wobei für die Intervalle d im Interferogramm und $\widetilde{\omega}$ im Spektrum gilt:

$$d \cdot \widetilde{\omega} = N^{-1} \,. \tag{5.20}$$

Aus dem Integral in Gleichung (5.14) wird damit eine Summe der Form:

$$B(k\widetilde{\omega}) \;=\; 2\sum_{n=0}^{N-1} I(nd)\cos(2\pi kn/N)\ . \tag{5.21}$$

Vor der Durchführung einer solchen diskreten FOURIER-Transformation ist es jedoch häufig zweckmäßig, die Anzahl der Datenpunkte im Interferogramm durch das Anhängen von Nullwerten auf ein ganzzahliges Vielfaches zu vergrößern. Ziel dieser bereits im letzten Kapitel angesprochenen, als *Postzerofilling* bezeichneten Prozedur ist es, die Dichte der Datenpunkte im Spektrum zu vervielfachen und so dem in Abbildung 4.19 verdeutlichten Zaunlatteneffekt entgegenzuwirken. Der mit einer diskreten FOURIER-Transformation nach Gleichung (5.21) verbundene numerische Aufwand ist proportional zu N^2, was sich jedoch durch einen zuletzt Mitte der sechziger Jahre von COOLEY und TUKEY vorgeschlagenen, in Wahrheit jedoch sehr viel älteren Algorithmus (FFT, von engl. *Fast Fourier Transform*) auf $N \log_2 N$ reduzieren läßt [7]. Trotzdem ist der numerische Aufwand in der Praxis immer noch so hoch, daß die FOURIER-Transform-Technik ungeachtet einer Reihe prinzipieller Vorteile erst ab den siebziger Jahren Einzug in die Infrarot-Spektroskopie gehalten hat, als hinreichend leistungsfähige Rechner zur Verfügung standen.

Unter den eben angesprochenen Vorteilen seien insbesondere drei hervorgehoben: Da gleichzeitig der gesamte zu untersuchende Wellenzahlenbereich gemessen wird und somit ein Monochromator entfällt, hat man eine erheblich höhere Ausgangsleistung und mithin eine höhere Empfindlichkeit (JAQUINOT-Vorteil). Gleichzeitig ergibt sich hieraus ein Zeitvorteil, der sich durch Mitteln ebenfalls in ein besseres Verhältnis von Signal zu Rauschen umsetzen läßt (FELGETT-Vorteil). Und weiterhin ist in Gestalt des integrierten Helium-Neon-Lasers eine interne Kalibration mit einer Genauigkeit von immerhin $0.01\,\mathrm{cm}^{-1}$ gegeben (CONNES-Vorteil).

Aus dem mit einem FTIR-Spektrometer aufgenommenen Probenspektrum läßt sich schließlich das Transmissionsspektrum errechnen, wenn man das Probenspektrum durch ein zuvor oder danach bei evakuierter Absorptionszelle mit niedriger Auflösung aufgenommenes Hintergrundspektrum dividiert. Das Rauschen im Hintergrundspektrum sollte auf jeden Fall deutlich kleiner sein als das Rauschen im Probenspektrum, um das Rauschen im Transmissionsspektrum nicht unnötig zu erhöhen.

5.2 Das Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 120 HR

Das Bruker IFS 120 HR ist als hochauflösendes FT-Spektrometer nicht nur für das ferne, mittlere und nahe Infrarot, sondern auch für den sichtbaren Bereich bis hinein ins nahe Ultraviolett konzipiert [8]. Der größte realisierbare Gangunterschied im Interferometer liegt bei 5.42 m, woraus sich eine minimale instrumentelle Linienbreite in halber Höhe von $1.12 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und nach dem RAYLEIGH-Kriterium eine maximale instrumentelle Auflösung von $1.84 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergibt. Bruker gibt eine um 10 % bessere Auflösung von $1.67 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ an. Die Auflösung des Spektrometers liegt damit in etwa in der Größenordnung der durch Druck- und DOPPLER-Verbreiterung vorgegebenen Linienbreiten von Rotations-Vibrations-Übergängen kleiner Moleküle.

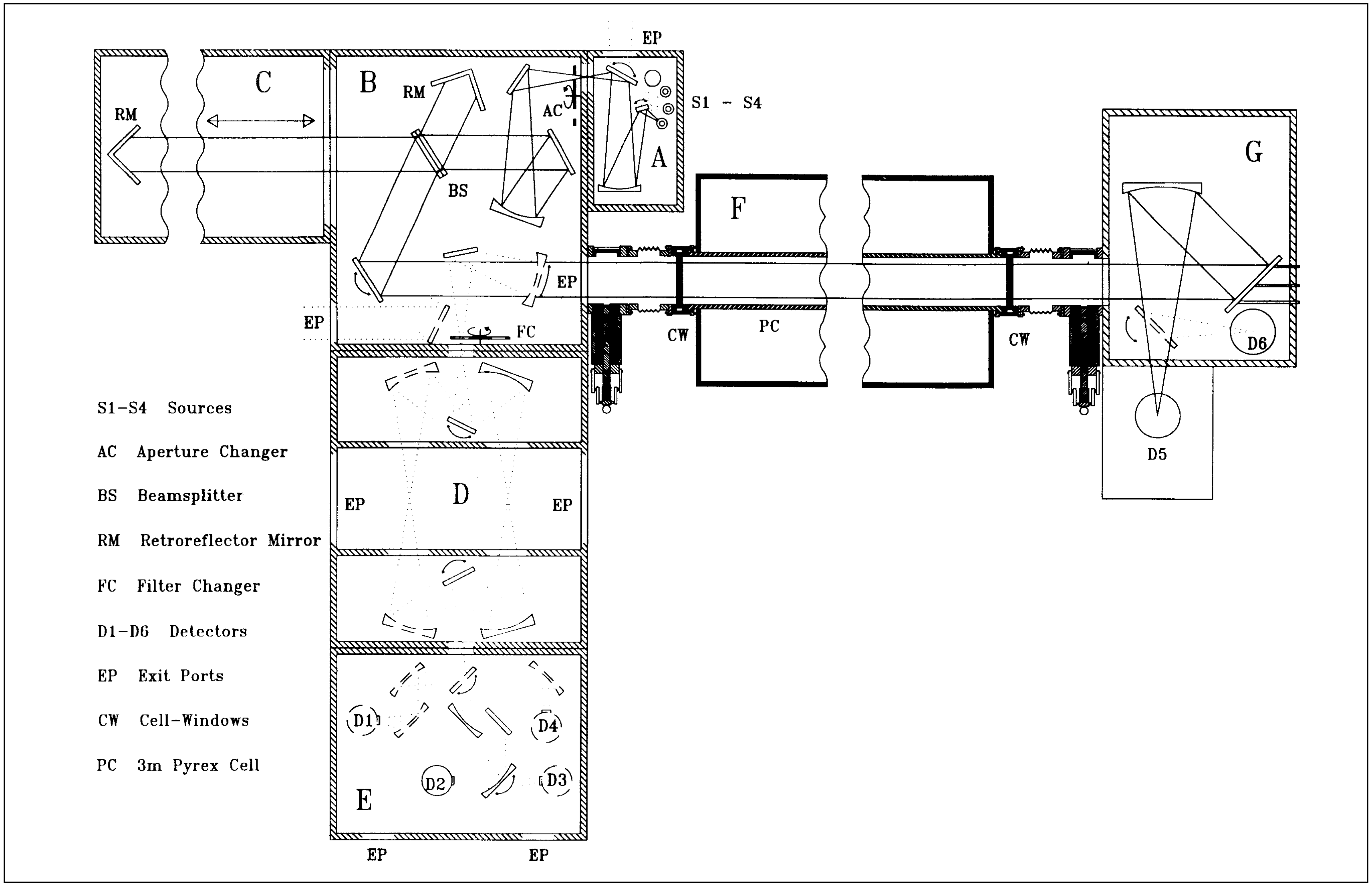

Abbildung 5.6 Skizze des FTIR-Spektrometers mit externer Absorptionszelle. Die durchgezogenen Linien markieren den tatsächlichen Strahlengang, die gepunkteten fakultative Strahlengänge. Entnommen aus [10].

5.2.1 Technische Beschreibung des Spektrometers

Wie Abbildung 5.6 zu entnehmen, ist das Spektrometer modular aus mehreren Kammern zusammengesetzt, die über eine Rotationspumpe bis auf einen Enddruck von etwa 10^{-2} mbar evakuiert werden können, um atmosphärische Absorptionen insbesondere durch Wasser und Kohlendioxid weitgehend zu unterdrücken. Die einzelnen Kammern sollen nun im folgenden kurz diskutiert werden.

In der Quellenkammer (A) sind die drei bereits zu Anfang dieses Kapitels erwähnten Standard-Strahlungsquellen, eine Hochdruck-Quecksilberlampe für das ferne Infrarot, ein Globar für das mittlere Infrarot und eine Wolfram-Glühlampe für das nahe Infrarot untergebracht (S1-S3). Zusätzlich kann die Quellenkammer noch eine Strahlungsquelle für den sichtbaren und den ultravioletten Bereich aufnehmen (S4). Weiterhin ist in dieser Kammer auch ein Eingang für Emissionsexperimente vorgesehen (EP). Die Auswahl der jeweiligen Strahlungsquelle erfolgt ferngesteuert über einen drehbaren Spiegel. Über zwei weitere Spiegel wird der von der Strahlungsquelle ausgehende Lichtstrahl schließlich auf eine Lochblende in einem ferngesteuerten Aperturwechsler fokussiert (AC), der am Eingang der Interferometerkammer montiert ist.

In der Interferometerkammer (B) wird der Lichtstrahl zunächst parallelisiert und trifft auf den an den jeweiligen Wellenzahlenbereich angepaßten Strahlenteiler des MICHELSON-Interferometers, wo er teilweise zum festen Spiegel reflektiert und teilweise zum beweglichen Spiegel in der Scannerkammer durchgelassen wird. Die von beiden Spiegeln zurückreflektierten Lichtstrahlen treffen schließlich auf einen optischen Filter in einem ferngesteuerten Filterwechsler (FC), der den Übergang zur Probenkammer bildet. Zweck dieses optischen Filters ist es, den Wellenzahlenbereich auf den gewünschten Rahmen einzugrenzen und so das Rauschen im Spektrum zu vermindern. Ferner sind in der Interferometerkammer, die gleichzeitig auch den Helium-Neon-Laser beinhaltet, zwei Ausgänge für die Verwendung externer Zellen vorgesehen (EP).

Für den beweglichen Spiegel kann in der Scannerkammer (C) eine maximale Auslenkung von 2.71 m realisiert werden, woraus sich der oben genannte Gangunterschied von 5.42 m ergibt. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Spiegel bewegt, kann zwischen 0.07 und 2.5 cm/s variiert werden.

Die Probenkammer (D) kann zwei interne Zellen mit einer Länge von maximal 30 cm aufnehmen, zwischen denen mittels zweier drehbarer Spiegel umgeschaltet werden kann. Den Abschluß der Probenkammer zur Seite hin bilden zwei Fenster aus Plexiglas, die sich auch wieder als Ausgänge für die Verwendung externer Zellen nutzen lassen (EP).

Die an die Probenkammer anschließende interne Detektorkammer (E) kann bis zu vier interne Detektoren aufnehmen (D1-D4), außerdem sind zwei Ausgänge für externe Detektoren vorhanden (EP). Zusätzlich wurde in Gießen für die Verwendung externer Zellen eine evakuierbare externe Detektorkammer (G) angefertigt, die einen internen Detektor aufnehmen (D6) oder mit einem externen Detektor benutzt werden kann (D5).

Als Detektor für das ferne Infrarot bis etwa 400 cm^{-1} steht ein mit flüssigem Helium gekühltes Si-Bolometer zur Verfügung, für den Bereich von 400 bis 2 000 cm^{-1} ein ebenfalls mit Helium gekühlter Ge:Cu-Photoleiter. Bereits oberhalb von 1 800 cm^{-1} kann auch ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter InSb-Photoleiter eingesetzt werden, der sich auch für das gesamte nahe Infrarot

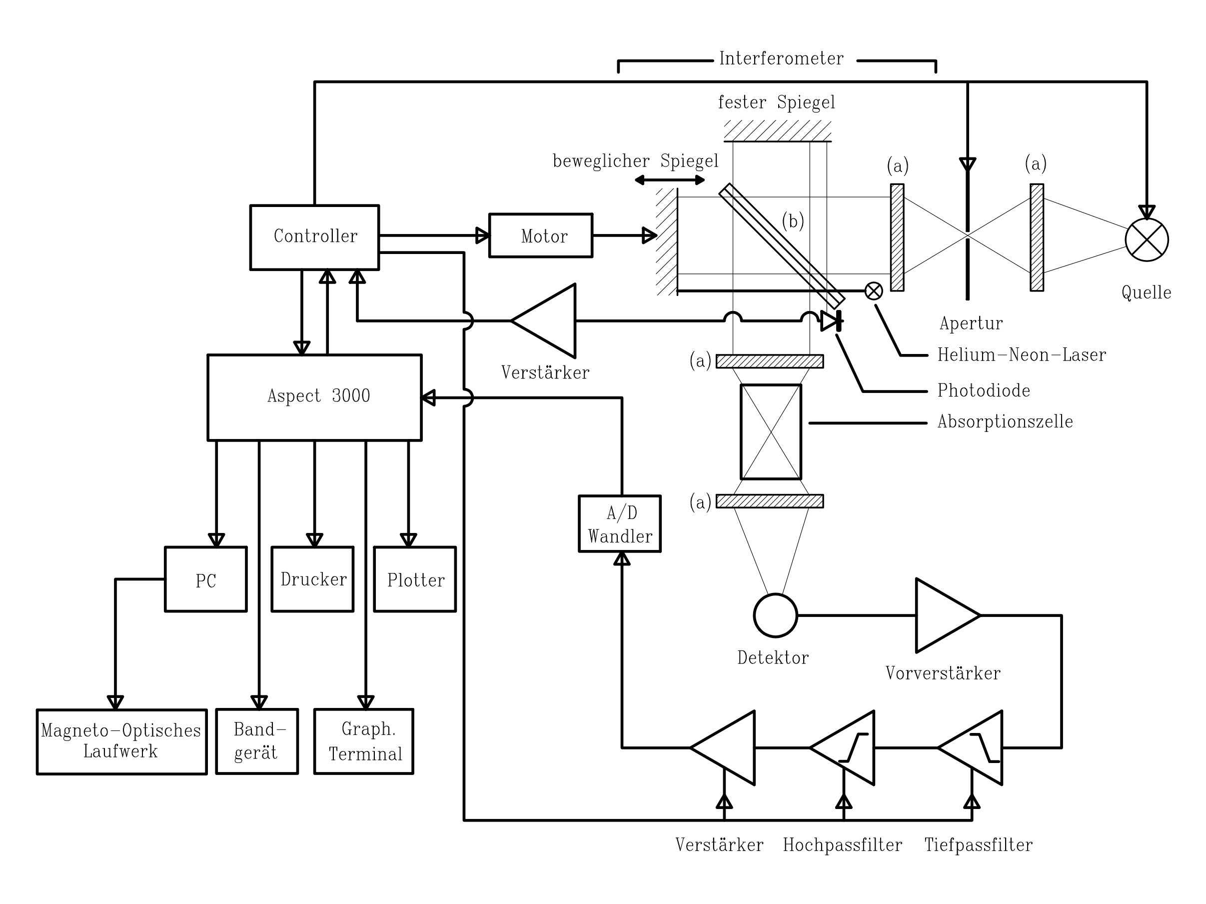

Abbildung 5.7 Blockschaltbild des FTIR-Spektrometers Bruker IFS 120 IR. Entnommen aus [5].

eignet. Als Alternative kann im mittleren Infrarot auch ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter HgCdTe-Photoleiter (MCT-Detektor) verwendet werden, der jedoch durch ein deutlich schlechteres Verhältnis von Signal zu Rauschen gekennzeichnet ist. All diese Detektoren können zusätzlich mit Filtern ausgestattet werden. Für den sichtbaren und den ultravioletten Bereich stehen eine Reihe von Dioden zur Verfügung, auf die an dieser Stelle jedoch nicht mehr näher eingegangen werden soll.

Das vom jeweiligen Detektor gelieferte Signal wird wie in Abbildung 5.7 gezeigt zunächst vorverstärkt und dann über einen Tief- und einen Hochpassfilter dem eigentlichen Verstärker zugeführt. Das so verstärkte Signal wird schließlich durch einen analog/digital-Wandler mit einer Auflösung von 16 bit und einer zusätzlichen Verstärkungsregelung von 3 bit digitalisiert und von dem angeschlossenen Rechner ausgelesen.

Ansteuerung des Spektrometers und Auslesen der Meßwerte erfolgen heute nicht mehr mit dem ursprünglich mitgelieferten Rechner Aspect 3000, sondern mit einem handelsüblichen *Personal Computer*, der mit einer von Bruker nachträglich entwickelten Aquisitionsplatine ausgerüstet ist. Mit dem zugehörigen Programm OPUS können über das reine Auslesen der Meßwerte hinaus auch Interferogramme gemittelt, ein *Postzerofilling* vorgenommen und die Fourier-Transformation zwischen Interferogramm und Spektrum durchgeführt werden [9]. Neben einer Vielzahl weiterer Optionen lassen sich unter anderem auch Transmissionsspektren berechnen und Differenzspektren bilden.

Alle Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit einer temperierbaren, 3 m langen Absorptionszelle aus Glas durchgeführt, die von SCHERMAUL konzipiert und gebaut worden ist [10,5]. Die Zelle ist in einem Sandbad von insgesamt 12 Kupferröhren umgeben, durch die ein geeignetes Kühlmittel gepumpt werden kann, und sequentiell mit zusammen 16 unabhängigen Heizelementen ausgestattet. Jedem dieser Heizelemente ist zur Kontrolle der Temperatur ein Thermoelement zugeordnet. Die Thermoelemente werden von einem angeschlossenen Rechner ausgelesen, der je nach Differenz zwischen Ist- und Sollwert die Leistung der einzelnen Heizelemente regelt. Die Zelle kann mit einem Temperaturstabilität von $\pm 0.5\,°$C für den gesamten Temperaturbereich zwischen -150 und $+150\,°$C eingesetzt werden.

5.2.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Zur Aufnahme der rotationsaufgelösten Bandensysteme der Knickschwingungen ν_6 und ν_5 von OC_3S um 440 cm^{-1} und um 545 cm^{-1} mit dem Bruker IFS 120 HR wurde der Globar als Strahlungsquelle verwendet, wobei die Apertur auf 2 mm begrenzt werden mußte. Als Strahlenteiler diente ein 3.5 μm dicker Mylar-Film, der für den Wellenzahlenbereich von 100 bis 720 cm^{-1} spezifiziert ist. Als Detektor wurde der Ge:Cu-Photoleiter zusammen mit einem optischen Filter eingesetzt, der nur Strahlung unterhalb von 870 cm^{-1} passieren läßt. Fenstermaterial für die kühlbare Absorptionszelle war Cäsiumiodid. Gemessen wurde statisch bei einem Anfangsdruck von 0.60 mbar und einer Temperatur von $-50\,°$C, womit sich gemäß den im vorangegangenen Kapitel angestellten Betrachtungen aus Druck- und DOPPLER-Verbreiterung ein Wert von lediglich rund $1.0 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} für die Linienbreite der Rotations-Vibrations-Übergänge ergibt. Folglich wurde mit der größtmöglichen instrumentellen Auflösung von $1.84 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} entsprechend einer instrumentellen Linienbreite von $1.12 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} gearbeitet. Die Spiegelgeschwindigkeit betrug hierbei 1.266 cm/s, und insgesamt wurden 60 Einzelmessungen gemittelt. Eine Zusammenfassung aller wesentlichen instrumentellen Parameter findet sich in Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2 Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von OC_3S und NCCNO.

	OC_3S	NCCNO
Strahlungsquelle	Globar	Quecksilberlampe
Apertur	2 mm	4 mm
Meßbereich	0 - 878 cm^{-1}	0 - 405 cm^{-1}
Strahlenteiler	3.5 μm Mylar, 100 - 720 cm^{-1}	23 μm Mylar, 30 - 100 cm^{-1}
Detektor	Ge:Cu-Photoleiter	Si-Bolometer
opt. Filter	#46, $\leq$ 870 cm^{-1}	#25, $\leq$ 350 cm^{-1}
Fenster	CsI	PET
MOPD	5.42 m	5.42 m
Einzelmessungen	60	111

Das rotationsaufgelöste Bandensystem der niedrigliegenden Knickschwingung ν_7 von NCCNO im fernen Infrarot um 90 cm^{-1} wurde mit der Hochdruck-Quecksilberlampe als Strahlungsquelle und einem 23 μm dicken Mylar-Film als Strahlenteiler, der für den Wellenzahlenbereich von 30

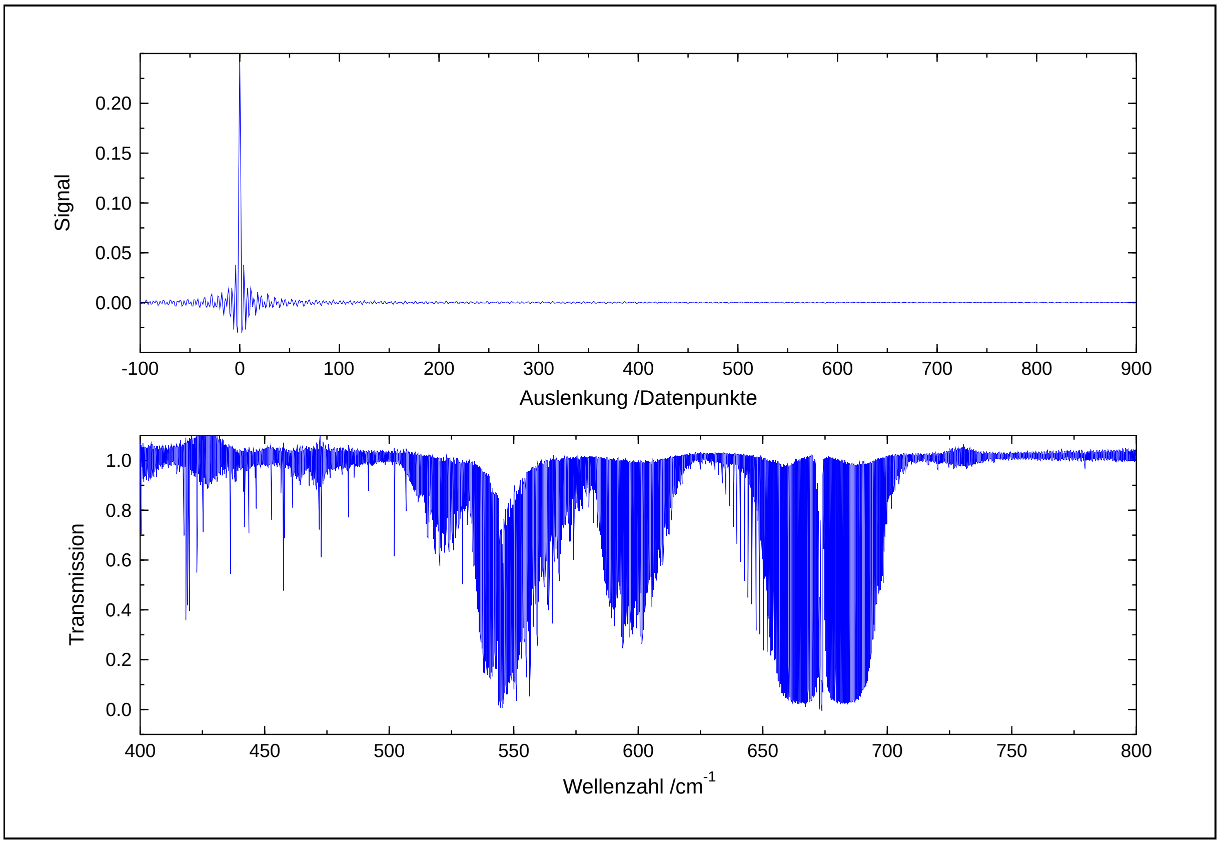

Abbildung 5.8 Transmissionsspektrum von OC_3S zwischen 400 und 800 cm^{-1}. Zusätzlich ist ein kleiner Ausschnitt aus dem durch inverse Fourier-Transformation berechneten Interferogramm gezeigt.

bis 100 cm^{-1} spezifiziert ist, aufgenommen. Die Apertur konnte hierbei bis auf 4 mm geöffnet werden. Als Detektor wurde das Si-Bolometer eingesetzt, wobei Strahlung oberhalb von 350 cm^{-1} durch einen eingebauten Filter abgeblockt wurde. Für die kühlbare Absorptionszelle wurden Fenster aus Polyethylen verwendet. Diesmal mußte im Fluß gearbeitet werden, wobei der Druck um 0.33 mbar und die Temperatur um 26 °C lag. Mithin ergibt sich aus Druck- und Doppler-Verbreiterung für die Linienbreite der Rotations-Vibrations-Übergänge ein noch deutlich geringerer Wert von nur noch rund 0.3 cm^{-1}, so daß auch hier mit der größtmöglichen instrumentellen Auflösung gemessen wurde. Bei einer Spiegelgeschwindigkeit von wiederum 1.266 cm/s wurden diesmal 111 Einzelmessungen durchgeführt. Auch hier kann eine Zusammenfassung Tabelle 5.2 entnommen werden.

5.2.3 Aufarbeitung der Spektren

Aus dem für OC_3S erhaltenen Interferogramm wurde zunächst durch Fourier-Transformation das Spektrum gebildet. Anschließend wurde dieses Spektrum durch ein zuvor aufgenommenes Hintergrundspektrum dividiert und so das in Abbildung 5.8 gezeigte Transmissionsspektrum berechnet, das auf der beigefügten *Compact Disc* als OPUS-Datei im Verzeichnis OCCCS.c02 unter dem Namen TOCCCSAS.1 abgespeichert ist. Um 595 cm^{-1} erkennt man das Bandensystem der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4, um 545 cm^{-1} das im Bereich des Q-Zweigs nicht mehr ganz aufgelöste Bandensystem der höchstliegenden Knickschwingung ν_5. Demhingegen ergibt sich kein Hinweis auf das Bandensystem der Knickschwingung ν_6 um 440 cm^{-1}, das offenbar noch intensitätsschwächer ist als zunächst angenommen. Das intensitätsstarke Bandensystem

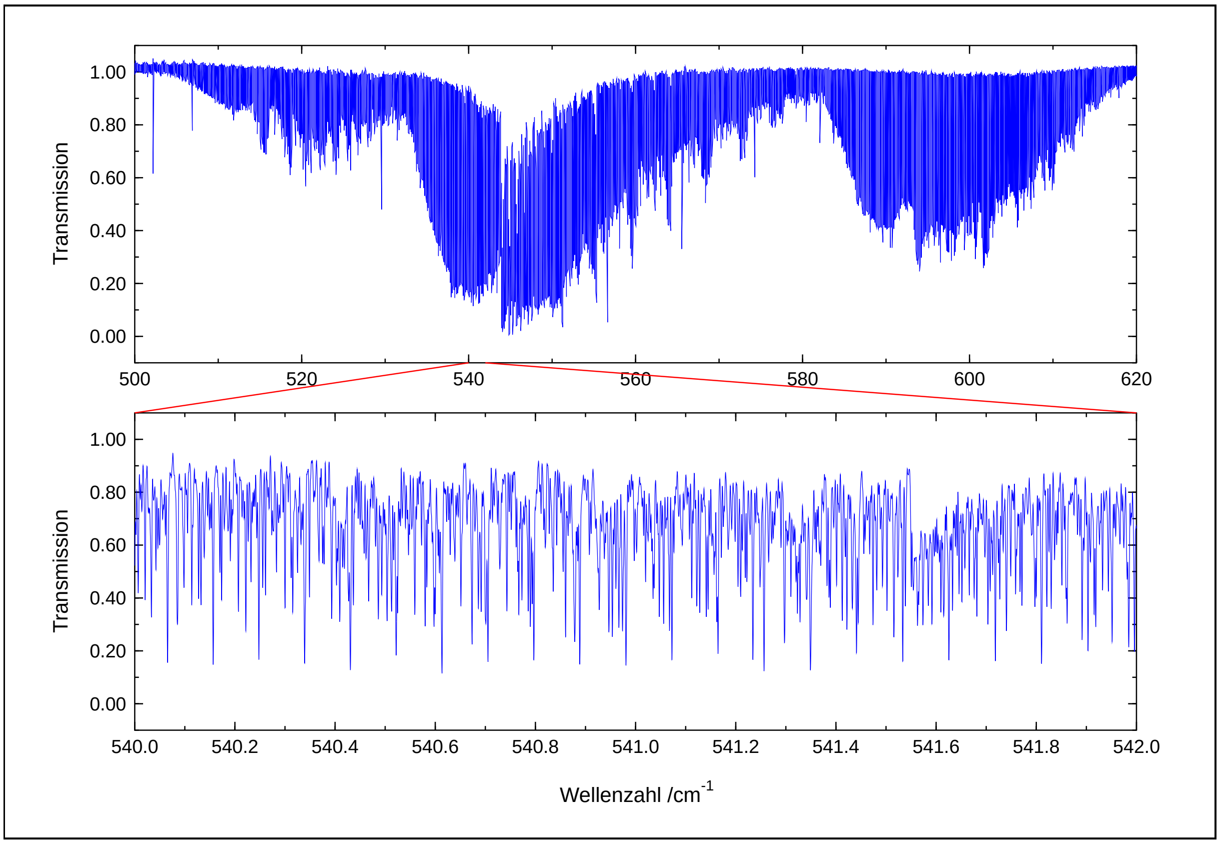

Abbildung 5.9 Transmissionsspektrum von OC_3S um 560 cm^{-1}.

um 675 cm^{-1} ist der Knickschwingung ν_2 von atmosphärischem Kohlendioxid zuzuordnen.

Anschließend wurde das Interferogramm durch *Postzerofilling* verdoppelt, erneut durch FOURIER-Transformation das Spektrum gebildet und abermals ein Transmissionsspektrum berechnet. Der wesentliche Bereich dieses Spektrums, der unter dem Namen ZOCCCSA1.1 abgespeichert ist, ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Weiterhin ist dort auch ein vergrößerter Ausschnitt aus dem Bereich des P-Zweigs des ν_5-Bandensystems abgebildet. In halber Höhe beträgt die Linienbreite eines Rotations-Vibrations-Übergangs etwa $2.1 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} und ist damit rund doppelt so groß wie eingangs abgeschätzt. Da hierbei jedoch pauschal von einem Druckverbreiterungskoeffizienten von $0.3 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}/mbar ausgegangen werden mußte, der gerade in Anbetracht der tiefen Temperatur deutlich zu niedrig sein kann, ist diese Abweichung nicht weiter überraschend. Mithin konnte von einer nachträglichen Apodisierung abgesehen werden. Mit dem Standard-*Peakfinder* von OPUS wurde dann eine Linienliste mit den Übergangswellenzahlen aller erkannten Rotations-Vibrations-Übergänge erstellt. Abschließend wurde diese linear anhand eines nachträglich aufgenommenen Spektrums des ν_2-Bandensystems von Carbonylsulfid um 520 cm^{-1} kalibriert und als ZOCCCSA1.PLI abgespeichert. Insgesamt wurden über 18 000 Linienpositionen erhalten, was einem mittleren Abstand von $7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} zwischen zwei Linien gleichkommt. Die Unsicherheit einer solchen Linienposition kann mit $0.5 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} angegeben werden.

In gleicher Weise wurde auch das für NCCNO erhaltene Interferogramm durch FOURIER-Transformation in ein Spektrum überführt und aus diesem durch Division durch ein zuvor aufgenommenes Hintergrundspektrum das in Abbildung 5.10 wiedergegebene Transmissionsspektrum berechnet, das sich auf der beigefügten *Compact Disc* wieder als OPUS-Datei unter dem Namen

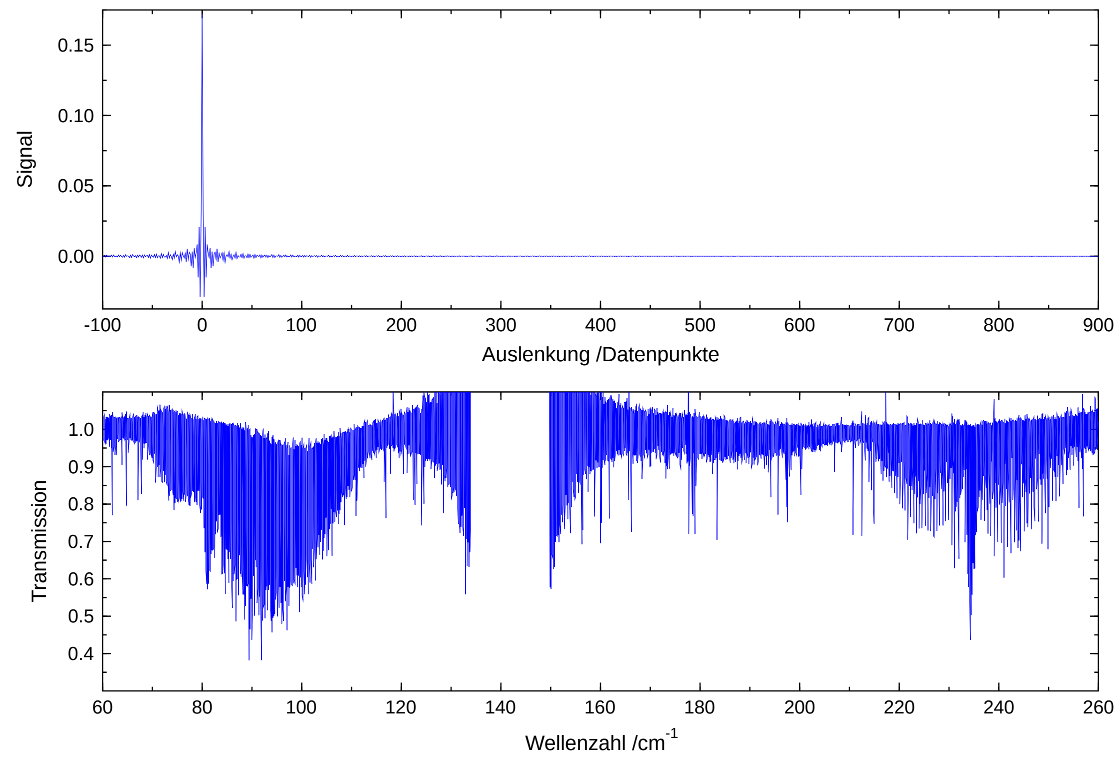

Abbildung 5.10 Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 60 und 260 cm^{-1}. Auch hier ist wieder zusätzlich ein kleiner Ausschnitt aus dem durch inverse Fourier-Transformation berechneten Interferogramm gezeigt.

TNCFUES.1 im Verzeichnis NCCNO.c04 befindet. Neben dem Bandensystem der niedrigliegenden Knickschwingung ν_7 von NCCNO um 90 cm^{-1} ist um 235 cm^{-1} auch das Bandensystem der Knickschwingung ν_5 von NCCN zu erkennen. Um 145 cm^{-1} absorbiert der Strahlenteiler fast vollständig und das Rauschen im Transmissionsspektrum wird nahezu beliebig groß, weswegen dieser Bereich aus dem Spektrum herausgeschnitten wurde.

Das Interferogramm wurde nun mit einem *Postzerofilling*-Faktor von acht erweitert, wiederum durch Fourier-Transformation das Spektrum gebildet und schließlich das unter dem Namen ZTNCFUES.1 abgespeicherte Transmissionsspektrum berechnet. Da sich im Rauschen noch eine periodische, durch Schwingungen des Strahlenteilers hervorgerufene Komponente befand, wurde der entsprechende Bereich im ursprünglichen Interferogramm gelöscht und so letztlich die als TNCFUEX.1 und ZTNCFUEX.1 abgespeicherten Transmissionsspektren erhalten. Der wesentliche Bereich des letztgenannten Spektrums sowie ein vergrößerter Ausschnitt aus diesem Bereich sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Die Linienbreite eines Rotations-Vibrations-Übergangs in halber Höhe beträgt rund $1.2 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}, was im Rahmen der Fehlerbreite wie zu erwarten der instrumentellen Linienbreite von $1.12 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} entspricht. Dennoch wurde auch hier von einer nachträglichen Apodisierung abgesehen, da die Nebenmaxima auch der intensitätsstärksten Übergänge bereits innerhalb des Rauschens liegen, wohingegen eine Vergrößerung der Linienbreite in Anbetracht des dichten Spektrums mit vielen nahe beieinander liegenden Linien wenig wünschenswert erschien. Auch hier wurde wieder mit dem Standard-*Peakfinder* von OPUS eine Linienliste erstellt, wobei diesmal atmosphärisches Wasser zur Kalibration verwendet wurde. Die resultierende Linienliste mit insgesamt knapp 12 000 Linienpositionen ist auf der beigefügten

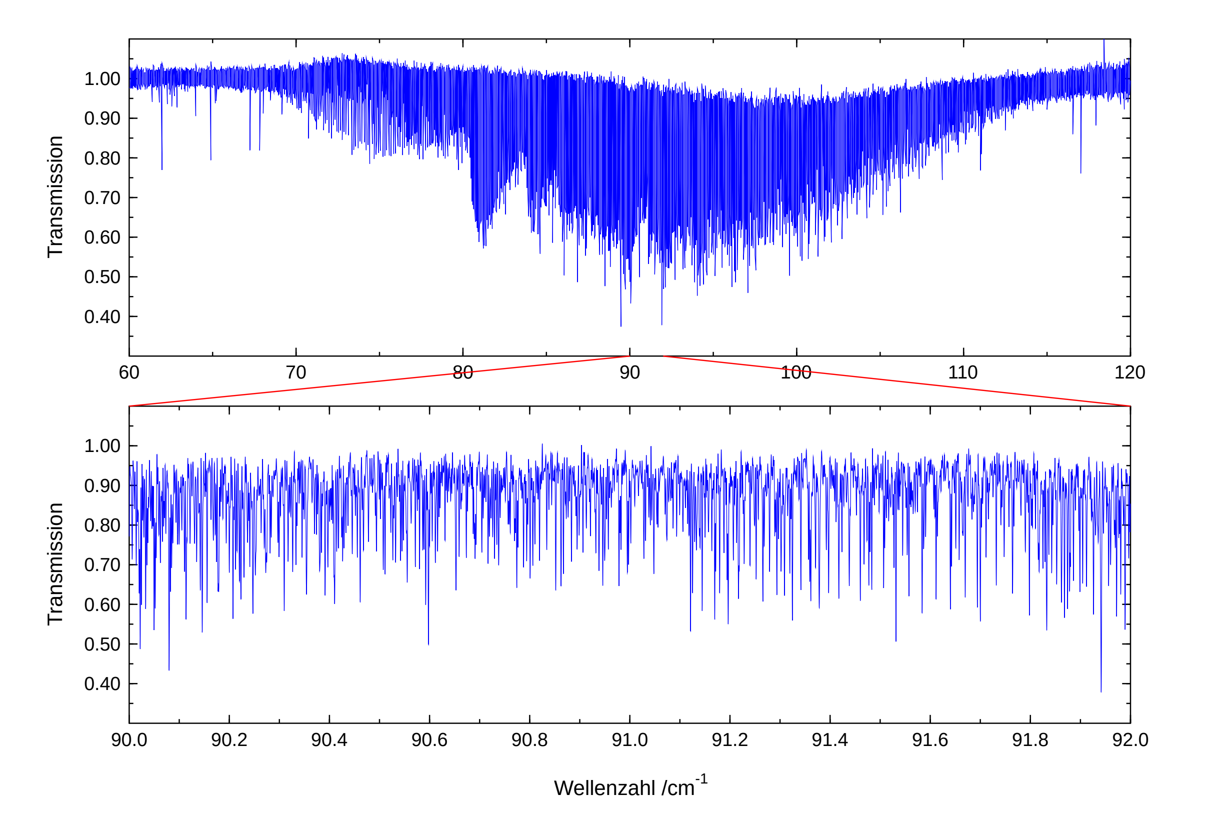

Abbildung 5.11 Transmissionsspektrum von NCCNO um $90\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Compact Disc unter dem Namen TNCFUEX.PLI abgespeichert. Die Genauigkeit einer Linienposition wurde hier wegen der geringeren Linienbreite etwas optimistischer mit $0.2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ angesetzt, wobei der mittlere Abstand zwischen zwei Linien bei $8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegt.

5.3 Literaturverzeichnis

[1] B. P. WINNEWISSER, **Radiation Detectors, Infrared**, pp. 459–472 in **Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 15**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996).

[2] H. G. ZACHMANN, **Mathematik für Chemiker, 4. Auflage**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990).

[3] I. N. BRONSTEIN UND K. A. SEMENDJAJEW, **Taschenbuch der Mathematik, 25. Auflage**, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1991).

[4] W. JABS, **Hochauflösende Gasphasen-Spektroskopie an instabilen Molekülen: Zur Struktur und internen Dynamik des Carbodiimids, HNCNH, und Spektren des Cyanamids, H_2NCN**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).

[5] R. SCHERMAUL, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie an Knallsäure und H_2O_2**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).

[6] J. W. G. SEIBERT, **Computerunterstützte hochauflösende Spektroskopie instabiler Moleküle: Beiträge zu Struktur und Dynamik von $C^{15}NC^{15}N$ und zur Bestimmung von N_2O_5 in der Atmosphäre**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1995).

[7] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, AND B. P. FLANNERY, **Nume-**

rical Recipes in C - The Art of Scientific Computing, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge (1992).

[8] **IFS 120 HR User's Manual**, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe (1989).

[9] **OPUS/IR Reference Manual**, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karslruhe (1995).

[10] R. SCHERMAUL, J. W. G. SEIBERT, G. CH. MELLAU, AND M. WINNEWISSER, **Variable-Temperature 3-m Absorption Cell developed for Spectroscopic Measurements of Gases**, *Appl. Optics* **35**, 2884–2890 (1996).