

Rotations-Schwingungsspektroskopie

Stichworte zur Vorbereitung:

1. Inhaltlich: Feinstruktur der Rotationsschwingungsbanden zweiatomiger Moleküle, molekulare Konstanten B_e und B_v , sowie α_e , Rotationsschwingungsspektrum und Gleichungen für P- und R-Zweig in zweiatomigen Molekülen.
2. Methodisch: Fouriertransform-Spektroskopie, Gangunterschied, Michelson-Interferometer, Interferogramme bei monochromatischer und polychromatischer Strahlung, Fouriertransformation, Apodisation, Infrarot-Lichtquellen.
3. Zum Versuchstermin hat jede Studierendengruppe ein Laptop mit installierter Software *Igor Pro* mitzubringen.
4. Es wird erwartet, dass die Studierendengruppe vor dem Versuchstermin die im Abschnitt 3 beschriebenen Vorbereitungen ausführt und die erhaltenen Resultate vorzeigen kann (Laptop).

1 Molekülspektroskopische Grundlagen

1.1 Allgemeine Grundlagen

Im Folgenden werden die relevanten Gleichungen der Molekülspektroskopie lediglich zusammengestellt. Alle nachfolgend aufgeführten Gleichungen sind Näherungen, in denen höhere Terme vernachlässigt werden. Alle Gleichungen werden in Ref. 2 im Detail erklärt.

1. R- und P-Zweig eines Rotationsschwingungsüberganges:

R-Zweig, $\Delta J = +1$:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2; \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

P-Zweig, $\Delta J = -1$:

$$\tilde{\nu}_P = \nu_0 - (B'_v + B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2; \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

Der R-Zweig läuft zu höheren Wellenzahlen, der P-Zweig zu niedrigeren Wellenzahlen. Da die Rotationskonstanten B'_v und B''_v in den beiden Schwingungszuständen differieren, ergeben sich zwei Folgen von Linien, deren Abstände *nicht* konstant sind. Falls $B'_v < B''_v$, wird der Abstand zwischen den Linien im R-Zweig immer kleiner und im P-Zweig immer größer.

Die Gleichungen für die beiden Zweige können in einer einzigen Formel zusammengefasst werden:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B'_v + B''_v) \cdot m + (B'_v - B''_v) \cdot m^2 \quad (1)$$

Hier ist m eine ganze Zahl, die für den R-Zweig die Werte $1, 2, \dots$ annimmt ($m = J + 1$); für den P-Zweig nimmt m die Werte $-1, -2, \dots$ an ($m = -J$). Gl. 1 stellt beide Zweige als eine einzige Folge von Linien dar, wobei die Linie für $m = 0$ fehlt. Diese Linie liegt bei $\nu = \nu_0$ und wird als Nulllinie bezeichnet. Eine graphische Darstellung ist in der Abb. 1 gezeigt. Beachten Sie, dass hier die Wellenlänge, nicht die Wellenzahl genutzt ist, so dass sich die Richtung der Zweige umkehrt.

2. **Spektroskopischer Isotopieeffekt.**—Die Schwingungsfrequenz eines Oszillators ist in harmonischer Näherung gegeben zu

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{\mu}},$$

worin D die Direktionskonstante und μ die reduzierte Masse ist. Die Schwingungskonstanten zweier Isotope sind daher umgekehrt proportional zur Wurzel der reduzierten Massen und das schwerere Isotop hat die kleinere Frequenz.

3. **Rotationskonstante.**– Die Rotationskonstante B ist wie folgt definiert:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (2)$$

mit dem Trägheitsmoment I gemäß

$$I = \mu \cdot r^2. \quad (3)$$

und der reduzierten Masse μ gemäß

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (4)$$

Wegen der Anharmonizität des Oszillatorpotentials unterscheiden sich die Gleichgewichtsabstände r in den einzelnen Schwingungszuständen (r nimmt mit wachsender Schwingungsquantenzahl v zu). Wir müssen unterscheiden:

- a) Abstand r_e im Minimum der Potentialkurve
- b) Abstand r_0 im schwingungslosen Grundzustand ($v=0$)
- c) Abstand r_1 im schwingungsangeregten Zustand ($v=1$).

Da r in das Trägheitsmoment eingeht, ändert sich auch die Rotationskonstante mit der Schwingungsquantenzahl. Es gilt

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2). \quad (5)$$

Sind B_0 und B_1 bekannt, so kann die Konstante α ermittelt werden (setzen Sie B_1 bzw. B_0 in die Gl. 5 ein und subtrahieren Sie). Hieraus kann B_e berechnet werden.

1.2 Spezielle Grundlagen für Stickstoffmonoxid (NO)

1. Moleküle wie CO oder HCl sind *geschlossen*. Der einzige Drehimpuls, der bei diesen Molekülen in Erscheinung tritt, stammt aus der Rotation der Kerne um den Massenschwerpunkt. Der Drehimpuls aus der Rotation der Kerne (wird im Folgenden mit \vec{N} bezeichnet) ist also gleich dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{N}.$$

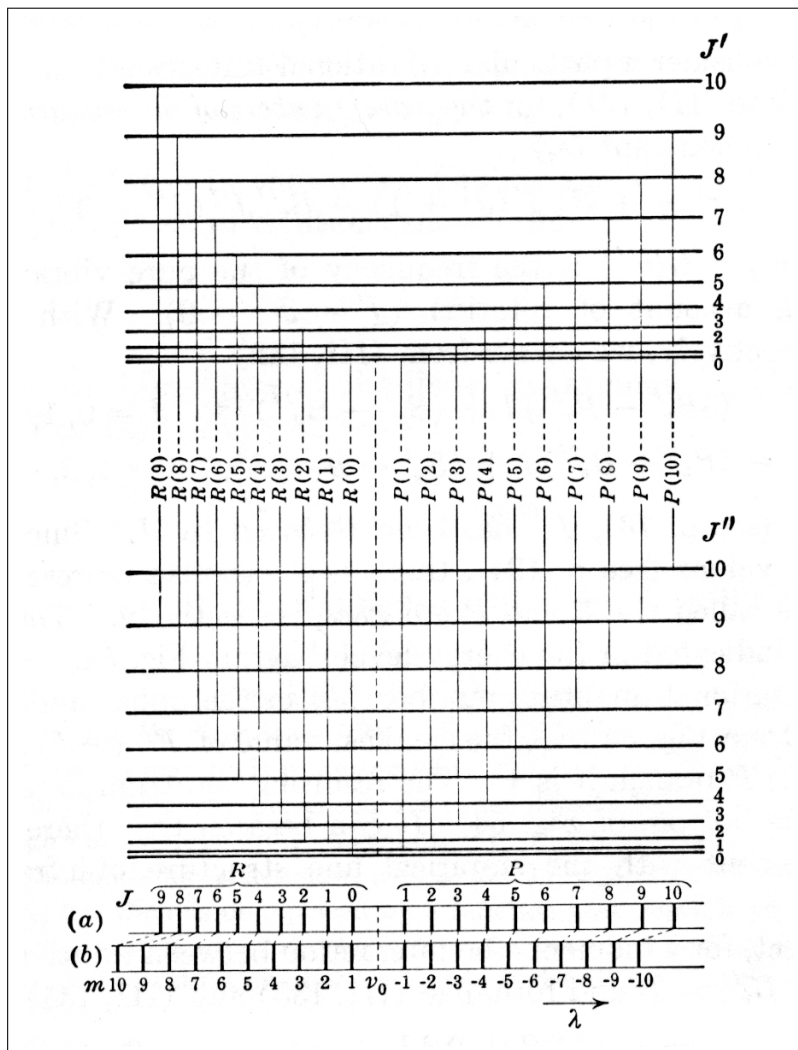


Abbildung 1: Energiediagramm zur Erklärung der Feinstruktur eines Rotationsschwingungsübergangs (Quelle: Ref. [2]).

2. Wegen des ungepaarten π -Elektrons weist NO sowohl einen elektronischen Bahndrehimpuls (Quantenzahl Λ) als auch einen Spin-Drehimpuls (Quantenzahl Σ) auf. Diese Drehimpulse existieren nicht unabhängig voneinander, sondern sie *koppeln* sowohl untereinander als auch mit dem Kerndrehimpuls N zu einem Gesamtdrehimpuls J . J enthält für NO also auch *elektronische* Anteile (nicht aber für CO und HCl). Es existieren verschiedene Kopplungstypen (Hundsche Kopplungsfälle). Von diesen ist für NO der Kopplungsfall A am ehesten zutreffend. Er entspricht der L/S -Kopplung der freien Atome. In diesem Kopplungsfall koppeln die elektronischen Drehimpulse Λ und Σ zum elektronischen Gesamtdrehimpuls Ω :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|.$$

Für NO ist $\Lambda = 1$ und $\Sigma = \pm 1/2$ und damit $\Omega = 1/2, 3/2$.

Es gibt daher für die elektronische Grundzustandskonfiguration von NO *zwei Terme* der allgemeinen Struktur

$${}^{2\Sigma+1}\Lambda_{\Omega} :$$

$${}^2\Pi_{3/2} \quad \text{und} \quad {}^2\Pi_{1/2}.$$

3. Die Kernrotation mit dem Drehimpuls \vec{N} koppelt mit $\vec{\Omega}$ zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Die zugehörige Quantenzahl J kann nicht kleiner sein als ihre Komponente Ω . Daher lauten die erlaubten Werte von J :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, (\dots)$$

Für den ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand also:

$$J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, (\dots)$$

und für den ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand:

$$J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, (\dots)$$

4. Diese Terme unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften. Sie weisen eine unterschiedliche Elektronenenergie auf ($T_e(3/2) = 0$; $T_e(1/2) = 121,1 \text{ cm}^{-1}$). Die Terme besitzen auch unterschiedliche molekulare Konstan-

ten ω_e , $\omega_e x_e$, B_e und α_e . Als Folge dieser Unterschiede »laufen« die Rotationsschwingungsspektren der beiden NO-Zustände mit zunehmendem J auseinander.

2 Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau besteht aus den folgenden Komponenten:

1. ein Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) -Spektrometer (IRAffinity-1, Shimadzu).
2. eine evakuierbare Gaszelle mit KBr-Fenstern;
3. ein Gaszuleitungssystem mit einer Vakuumpumpe und einer Druckmessstelle (Vacom PiezoSens);
4. ein Datenlogger (Meilhaus RedLab 1008);
5. ein Messrechner zur Datenerfassung. Auf dem Rechner befinden sich die folgenden, zur Datenerfassung notwendigen Programme:
 - a) IRSolution (Shimadzu) zur Ansteuerung des FT-IR-Spektrometers;
 - b) Abacom ProfiLab zum Auslesen des Datenloggers;
 - c) WaveMetrics Igor Pro zur in-situ-Auswertung der Daten.

Ein Datenlogger dient zur Digitalisierung analoger Messsignale (Analog-Digital-Konverter, ADC). Die Auflösung des verwendeten Datenloggers beträgt 12 Bit. Das Programm ProfiLab ermöglicht es, den entsprechenden Zahlenwert am Messrechner darzustellen.

Es werden die folgenden Aufgaben ausgeführt:

1. Dichtigkeitstest des Gaszuleitungssystems unter Anleitung des Assistenten.
2. Befüllung der Gaszelle mit ca. 50 mbar Kohlenmonoxid.
3. Aufnahme des Infrarotspektrums von Kohlenmonoxid unter Bedingungen, unter denen die Rotationsfeinstruktur des Schwingungsübergangs beobachtet werden kann.
4. Abspeicherung des Interferogramms.

Hinweise zum Fourier-Transform-Spektrometers.-

S3 Schwingungsspektroskopie in der Gasphase

Das Fourier-Transform-Spektrometer beruht auf der Analyse des Interferenzmusters, das man in einem Michelson-Interferometer erhält. Hinweise zum Aufbau und zum Messprinzip sind im Anhang zu dieser Skripte als Auszug auf dem Handbuch zum verwendeten Spektrometer zu finden. Der Anhang ist Teil dieser Skripte. Diesbezügliche Kenntnisse werden während des Versuchstermins vorausgesetzt und bewertet.

Das Interferometer besteht aus einem fest montierten und einem beweglichen Spiegel (vgl. Abb. 2). Ein Strahlteiler spaltet die einlaufende Strahlung in eine Komponente auf, die den Festspiegel trifft, sowie eine Komponente, die den beweglichen Spiegel trifft. Das von den Spiegeln zurücklaufende Licht interferiert und liefert auf dem Detektor eine von der Position des Spiegels abhängige Intensität auf dem Detektor.

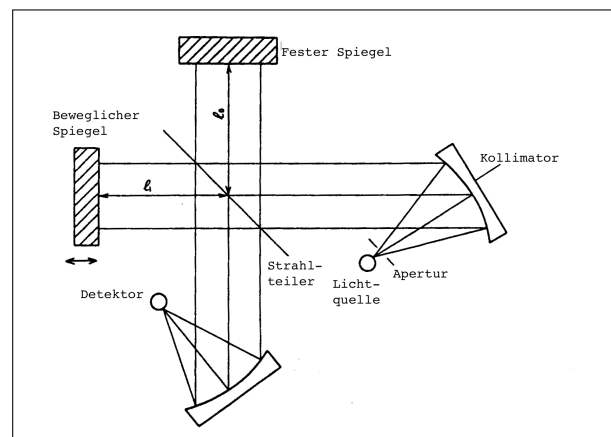


Abbildung 2: Aufbau eines Michelson-Interferometers.

$$I(\chi) = B(\tilde{\nu}) \cdot \cos 2\pi\tilde{\nu}\chi. \quad (6)$$

Die Größe $B(\tilde{\nu})$ stellt die Intensität der Strahlung dar und enthält u.a. die Strahlungsenergie $S(\tilde{\nu})$ sowie die Reflektivität und Transmission des Strahlteilers, aber auch die Absorption durch Medien im Strahlengang.

Wird statt einer monochromatischen Lichtquelle eine Kontinuumsquelle verwendet, so muss an Stelle von Gl. 6 ein Integral verwendet werden:

$$I(\chi) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cdot \cos 2\pi\chi\tilde{\nu}d\tilde{\nu}. \quad (7)$$

$I(\chi)$ ist die Fourier-Transformation des Spektrums $B(\tilde{\nu})$. Die inverse Fourier-Transformation liefert demnach das Spektrum:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\chi) \cdot \cos 2\pi\chi\tilde{\nu}d\chi. \quad (8)$$

Während ein konventionelles dispersives Spektrometer die Intensität $B(\tilde{\nu})$ direkt misst, registriert der FTIR-Detektor ein Interferogramm, das vor der Auswertung fouriertransformiert werden muss.

3 Aufgaben zur Vorbereitung

Die Aufgaben können mit Hilfe der Datenanalyse-Software Igor Pro gelöst werden.

Das Spektrometer erzeugt Interferogramme mit einer Punktzahl von $2^{16} = 65536$. Dabei überstreicht der bewegliche Spiegel einen Gangunterschied von -2.07388 cm bis 2.07381 cm. Diese Situation soll simuliert werden.

3.1 Simulation des Interferogramms und der Fouriertransformation bei einer festen Wellenzahl

Für eine feste Wellenzahl (monochromatische Strahlung) soll das Interferogramm des Lichtes errechnet und in eine Igor-Wave geschrieben werden.

Die Gleichung zur Beschreibung des Interferogramms bei monochromatischer Strahlung lautet (siehe Anhang, Gl. 1-2)

$$I(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta).$$

$B(\tilde{\nu})$ ist die Lichtintensität bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die wir willkürlich gleich Eins

S3 Schwingungsspektroskopie in der Gasphase

setzen.

Beachten Sie, dass die üblicherweise mit $\tilde{\nu}$ bezeichnete Wellenzahl im Handbuch zum Spektrometer mit σ bezeichnet wird. Der Gangunterschied δ wird im Handbuch mit χ bezeichnet.

Wir öffnen das Igor-Procedure-Fenster (Igor → Windows → Procedure Windows → Procedure Window) und schreiben:

```
function interferogramm1(nuStart) // Kommentar
variable nuStart // genutzte Wellenzahl
make/o/N=(2^16) interfWave1 // Container des Interferogramms
setscale x, -2.07388, 2.07381, interfWave1 // Fahrweg
interfWave1 = cos(2*pi*nuStart*x) // Formel fuer Interferogramm
end
```

Wir rufen von der Igor-Kommandozeile das Kurzprogramm auf und übergeben als Wellenzahl der monochromatischen Strahlung: $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$. Danach stellen wir die Wave `interfWave1` graphisch dar:

```
interferogramm1(2000)
display interfWave1
```

Als Ergebnis erhalten Sie zunächst ein vollständig ausgefärbtes Bild, etwa so wie in der Abbildung 3:

Wenn wir einen winzigen Ausschnitt der x-Achse vergrößern, erkennen wir die Struktur des Interferogramms (siehe Abb. 4).

Die Fouriertransformation ist eine mathematische Operation, die das Interferogramm überführt in eine Darstellung der spektralen Komponenten, durch deren Interferenz das Interferogramm zustande kommt.

Die Transformation kann nur mit Computern durchgeführt werden. Hierzu gibt es geeignete Software. Für die Zwecke dieses Versuches genügt Igor Pro allen Anforderungen. Vor der Einführung von Computern in den Laboralltag konnte ein

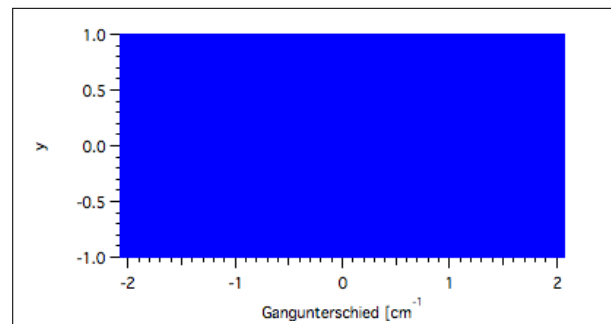


Abbildung 3: Graphische Darstellung des Interferogramms einer monochromatischen Lichtes der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ über den gesamten Bereich des Gangunterschiedes, der mit dem Spektrometer IRAffinity1 zugänglich ist. Da die Periode der eingetragenen Cosinusfunktion

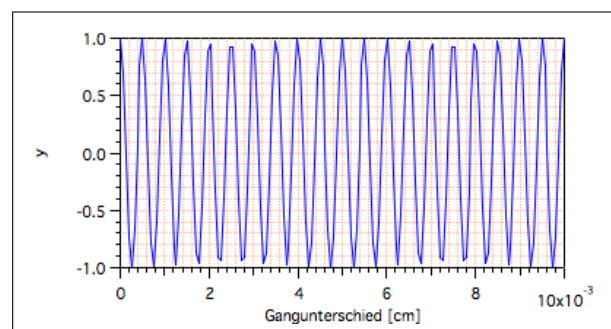


Abbildung 4: Graphische Darstellung des Interferogramms einer monochromatischen Lichtes der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ über den gesamten Bereich des Gangunterschiedes, der mit dem Spektrometer IRAffinity1 zugänglich ist. Da die Periode der eingetragenen Cosinusfunktion

S3 Schwingungsspektroskopie in der Gasphase

Michelson-Interferometer nicht bzw. nur unter größten Schwierigkeiten zur Spektroskopie genutzt werden.

Nun führen wir die Fourier-Transformation des Interferogramms durch: Igor → Analysis → Fourier Transforms...

Es erscheint das in der Abb. 5 gezeigte Fenster.

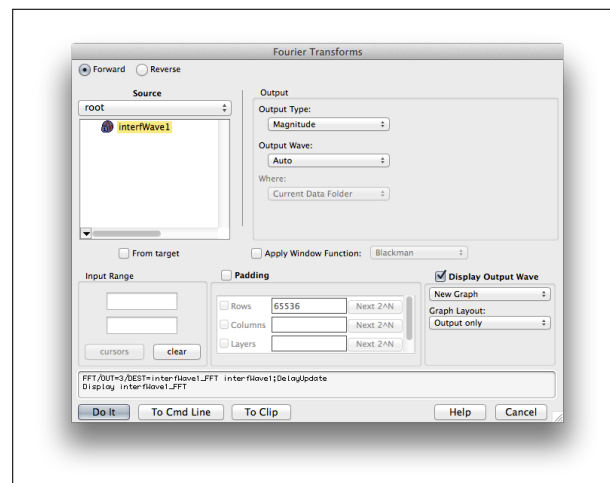


Abbildung 5: Dialogfenster in Igor Pro zur Berechnung einer Fouriertransformation.

Übernehmen Sie die dort eingetragenen Einstellungen. Achten Sie besonders darauf, dass bei „Output Type“ eingetragen : „Magnitude“.

Wenn Sie auf „Do it“ klicken, führt Igor den Befehl aus. Sie sollten eine neue Graphik erhalten, die etwa wie in der Abb. 6 aussehen sollte:

Die neue Graphik stellt die spektrale Intensitätsverteilung dar. Sie sehen im wesentlichen *eine* Linie genau bei 2000 cm^{-1} . Die Fourier-Transformation des Interferogramms hat genau die Spektrallinie geliefert, die für das Auftreten des Interferogramms verantwortlich ist.

Zoomen Sie in den Bereich um 2000 cm^{-1} .

```
SetAxis bottom 1950,2050
```

Jetzt erkennen Sie, dass die „Linie“ sich zum Fuß hin verbreitet. Ursache: wir ha-

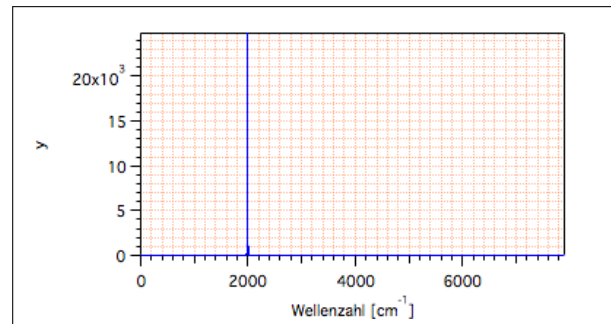


Abbildung 6: Graphische Darstellung der Fouriertransformierten des in Abb. 4 ausschnittsweise gezeigten Interferogramms monochromatischen Lichtes der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$. Die Absolutskala der Ordinate hat keine Bedeutung.

ben das Interferogramm nur in einem endlichen Bereich erzeugt, der dem Fahrweg des beweglichen Spiegels entspricht. Zur einer perfekten monochromatischen Linie würden wir erst gelangen, wenn unser Interferogramm den Bereich $-\infty \dots \infty$ umfassen würde, der Fahrweg des beweglichen Spiegels also unendlich lang wäre, was technisch unmöglich ist.

Zu einer teilweisen Korrektur gelangt man, indem man das Interferogramm vor der Fourier-Transformation mit einer „Fensterfunktion“ multipliziert. Dies nennt man auch *Apodisation*.

Duplizieren Sie das Interferogramm:

```
duplicate interfWave1 interfWave1a
```

Führen Sie die Fourier-Transformation mit `interfWave1a` aus. Klicken Sie im Dialogfenster zusätzlich an: „Apply Window Function:“ und wählen Sie „Blackmann“ aus.

Wenn man beide Fourier-Transformierte im selben Bild darstellt, ergibt sich die Darstellung in Abb. 7.

Beachten Sie, dass im Fußbereich die Intensitätsverteilung nunmehr wesentlich schmaler geworden ist.

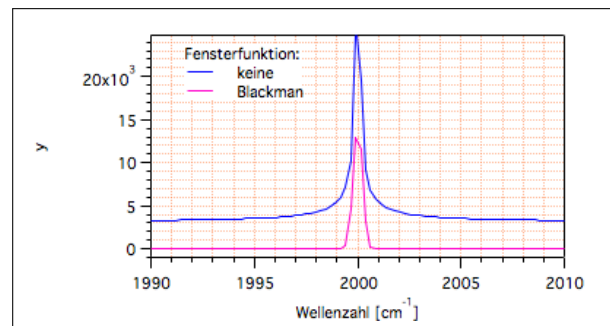


Abbildung 7: Graphische Darstellung der Fouriertransformierten ohne (blau) und mit (pink) Apodisation

3.2 Interferogramm und zugehörige Fouriertransformation für ein Quasi-Kontinuum.

Wir erweitern unser Programm *interferogramm1* so, dass wir nicht mit monochromatischem Licht *einer* Wellenzahl arbeiten, sondern mit einer Vielzahl von Wellenzahlen, die sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Hierzu fügen wir unserem Programm eine Schleife ein, die in das Interferogramm bei jedem Durchlauf eine neue Komponente hinzufügt.

Schreiben Sie folgendes Programm in des *Procedure Window* von Igor Pro:

```
function interferogramm2(nuStart) // Kommentar
variable nuStart
make/o/N=(2^16) interfWave2
setscale x, -2.07388, 2.07381, interfWave2
variable j // Laufzahl für die Schleife
interfWave2 = 0 // zur Sicherheit
for(j=1; j<=1000; j+=1)
interfWave2 += cos(2*pi*nuStart*(1 + j/10000)*x)
endfor
end
```

interferogramm2 erzeugt 1000 Cosinus-Funktion im Bereich $\tilde{\nu}$ bis $1.1 \cdot \tilde{\nu}$. Da die Wave *interfWave2* $2^{16} = 65000$ Datenpunkte enthält, muss Igor insgesamt 65 Millio-

S3 Schwingungsspektroskopie in der Gasphase

nen Rechnungen durchführen, so dass die Ausführung des Programms einige Zeit dauert (etwa 10 Sekunden).

Rufen Sie das Programm aus der Igor-Kommandozeile auf:

```
interferogramm2 (2000)
```

Stellen Sie die erzeugte Wave *interfWave2* graphisch dar:

```
display interfWave2
```

Das Ergebnis ist in der Abb. 8 gezeigt:

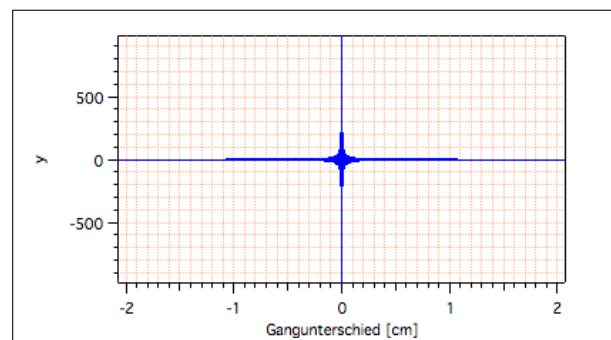


Abbildung 8: Graphische Darstellung des Interferogramms eines Quasi-Kontinuums $2000 \text{ cm}^{-1} \dots 2200 \text{ cm}^{-1}$ (Übersicht über den gesamten Gangunterschiedsbereich).

Ein winzig kleiner Ausschnitt sieht so aus, wie in der Abbildung 9 dargestellt:

Nun führen wir die Fouriertransformation *dieses* Interferogramms aus (zur Abwechslung und Beschleunigung an der Kommandozeile statt im Dialogfenster):

```
FFT/OUT=3/WINF=Blackman/DEST=interfWave2_FFT interfWave2
```

Ein Ausschnitt der Fouriertransformierten ist in der Abb. 10 gezeigt. Man erkennt, dass nunmehr das (Quasi-)Kontinuum dargestellt ist, also eine Lichtquelle, die

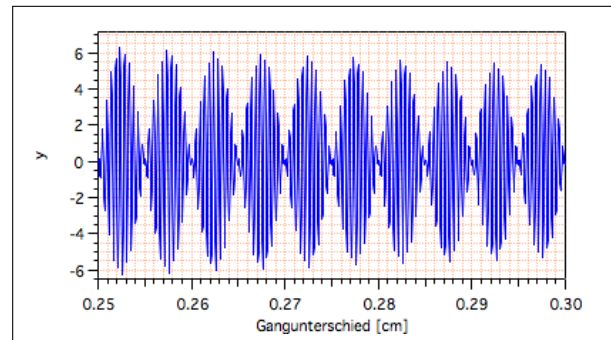


Abbildung 9: Graphische Darstellung eines Ausschnitts des in Abb. 8 dargestellten Interferogramms.

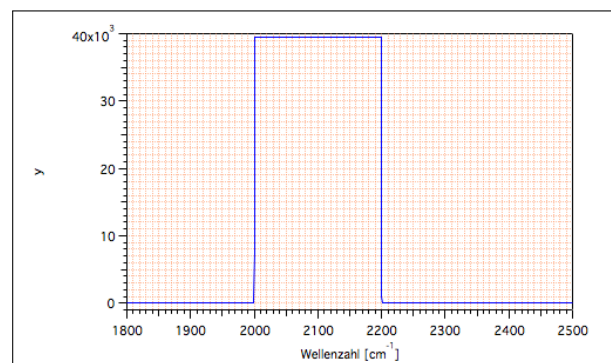


Abbildung 10: Graphische Darstellung der aus dem Interferogramm in Abb. 8 erzeugten Fouriertransformierten.

(quasi-)kontinuierlich zwischen 2000 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} Licht gleicher Intensität erzeugt.

Wenn durch Absorption seitens einer Substanz im Spektrometer Bereiche des Kontinuums fehlen, wird das Interferogramm nochmals komplizierter. Auch in diesem Fall liefert die Fouriertransformierte die jeweilige Lichtintensität als Funktion der Wellenzahl.

4 Aufgaben zur Auswertung

1. Notieren Sie in einer Tabelle die Absorptionsmaxima für CO im relevanten Wellenzahlbereich.
2. Tragen Sie in diese Tabelle in einer weiteren Spalte die den Übergängen zugeordneten Werte für die Laufzahl m ein.
3. Tragen Sie in diese Tabelle in einer weiteren Spalte die den Übergängen zugeordneten Werte für die Rotationsquantenzahl J ein.
4. Ermitteln Sie durch eine quadratische Kurvenanpassung (Polynomfit) die Rotationskonstanten B_0 und B_1 . Hinweis für IGOR-Nutzer: Stellen Sie die Wellenzahlen der Übergänge über m dar und führen Sie den Polynomfit durch. Sie können das Quickfit-Menü in IGOR nutzen. Ein quadratisches Polynom ist ein Polynom *dritten* Grades! Zeigen Sie das Ergebnis in einer geeigneten graphischen Darstellung.
5. Ermitteln Sie aus dem Polynomfit die Position der Nulllinie ν_0 .
6. Ermitteln Sie aus der Differenz der Rotationskonstanten B_1 und B_0 die Konstante α und hieraus die Rotationskonstante im Minimum der Potentialkurve!
7. Bestimmen Sie aus den Rotationskonstanten B_e , B_0 und B_1 die Abstände r_e , r_0 und r_1 .
8. Stellen Sie tabellarisch eine Liste zusammen, die die Werte für B_e , B_0 , B_1 , α_e , ν_0 , r_e , r_0 und r_1 zusammenfassend darstellt. Vergleichen Sie die gefundenen Werte mit Literaturwerten (Literaturwerte für B_0 und B_1 sowie für r_0 und r_1 können Sie aus den in der Literatur angegebenen molekularen Konstanten berechnen.)
9. Im Teilversuch „Molekülspektroskopie auf dem Rechner“ werden zur Berechnung der Zweige einer Rotationsschwingungsbande andere (einfachere)

Gleichungen verwendet.

- a) Welche Vereinfachung ist dort vorgenommen?
 - b) Worin äußert sich dies im prognostizierten Rotationsschwingungsspektrum der betrachteten Molekel?
 - c) Welche molekularen Konstanten können Sie im Rahmen der dort gemachten Näherung nicht ermitteln?
-

5 Literaturhinweise:

1. Fouriertransformation:

H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, VCH, Weinheim 1972;

H. Krenn, *Diskrete Physik und schnelle Transformationen*, Physik in unserer Zeit 43, 236 (2012).

2. Konstanten zu Kohlenmonoxid finden Sie unter

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=CO&NoIon=on&Units=SI&cDI=on#Diatomic>

3. Rotationsschwingungsspektroskopie: J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley, New York 1987.

Version:

Fri Jun 6 10:16:18 CEST 2014

R. Flesch

6 Anhang

In den nachfolgenden Seiten wird ein Auszug aus dem Handbuch des verwendeten Spektrometers gezeigt.

The Fourier Transform InfraRed spectrophotometer measures an infrared spectrum by Fourier-transform of an interferogram.

The Physics of Fourier Transform Spectrophotometry

An FTIR uses one of several optical systems; the IRAffinity-1 relies on a Michelson interferometer (Fig. 1.1). After passing through the aperture, light is turned into a parallel beam by the collimator mirror and enters the beam splitter. A germanium film, deposited on a potassium bromide substrate via evaporation, comprises the beam splitter; it splits the single beam into two, reflecting one to the fixed mirror and transmitting the other to the moving mirror. Both mirrors reflect their beams back to the beam splitter; part of each returning beam is reflected and transmitted. The transmitted light from the fixed mirror and the reflected light from the moving mirror recombine and interfere with each other as they travel towards the collecting mirror. The interference is either constructive or destructive.

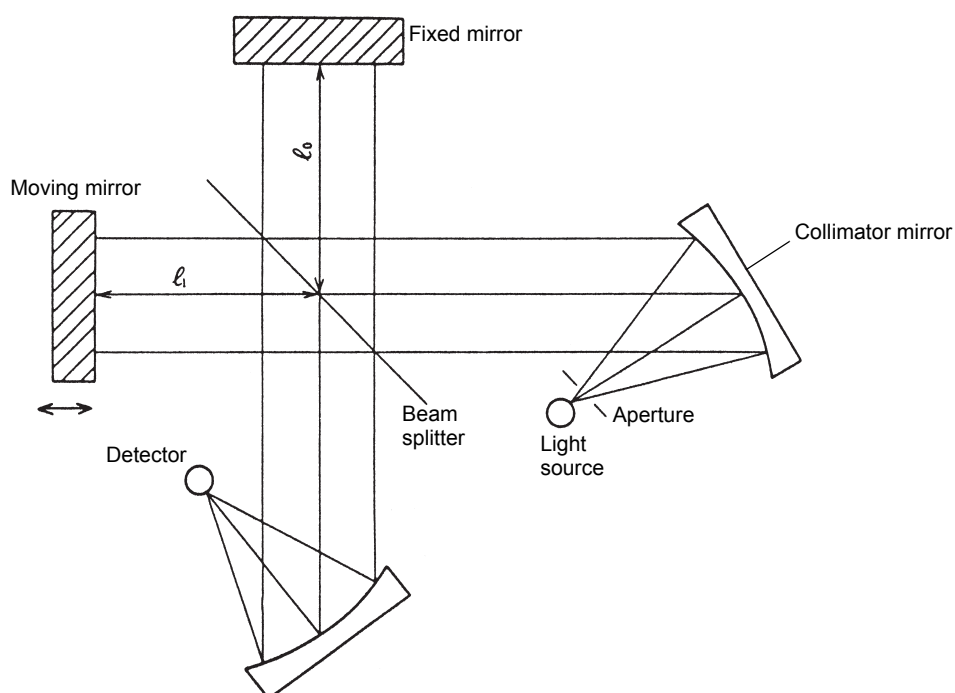


Fig. 1.1 Michelson Interferometer

Assume that the light source emits monochromatic light of wavelength λ (cm). When the distance l_1 between the fixed mirror and the beam splitter is equal to the distance l_2 between the moving mirror and the beam splitter, the optical path difference between the two beams, $\chi = 2(l_1 - l_2)$, is equal to zero, and the beams are in phase. While in phase, the beams interfere constructively with each other (Fig. 1.2 A, B). As the moving mirror is displaced $\lambda/4$ cm, the optical path difference becomes $\lambda/2$ cm, and the two beams are out of phase, interfering destructively (Fig. 1.2 A, C). Thus, the two beams interfere constructively with each other when $\chi = n\lambda$ and destructively when $\chi = (n + 1/2)\lambda$ where n is an integer.

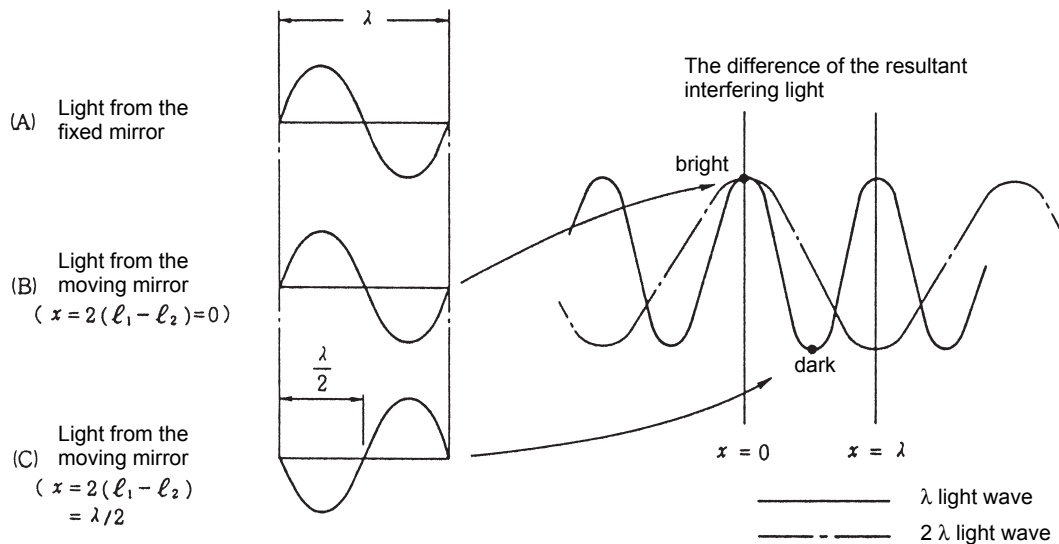


Fig. 1.2 Interference

Equation 1.1, extrapolated from the above principles, calculates the intensity $I^*(\chi)$ of light (wavelength λ) incident to the detector.

$$I^*(\chi) = 4RTS(\lambda) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\pi \frac{\chi}{\lambda} \right] \dots\dots\dots (1.1)$$

- where R: energy reflected by the beam splitter
- T: energy transmitted by the beam splitter
- S (λ): radiation energy from the light source

The intensity of the light observed by the detector is a function of Equation 1.1. $I(\chi)$ denotes the light intensity, and the wavenumber σ (cm^{-1}) replaces the wavelength λ .

$$I(\chi) = 4RTS(\lambda) \cdot \frac{1}{2} \cos 2\pi \sigma \chi$$

$$= B(\sigma) \cos 2\pi \sigma \chi \dots\dots\dots (1.2)$$

where $B(\sigma) = 4RTS(\lambda) \cdot 1/2$

The signal $I(\chi)$ observed by the detector is called an interferogram, and $4RT$ is labeled beam splitter efficiency. If polychromatic light is emitted instead of monochromatic light, $I(\chi)$ is given by the integration of 1.2 with respect to wavenumber.

$$I(\chi) = \int_0^\infty B(\sigma) \cos 2\pi \sigma \chi \delta \sigma \dots\dots\dots (1.3)$$

Equation 1.3 demonstrates that $I(\chi)$ is a Fourier cosine transform of spectrum $B(\sigma)$. Thus, an inverse Fourier cosine transform of $I(\chi)$ recovers the original spectrum $B(\sigma)$.

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\chi) \cos 2\pi\sigma\chi \delta\chi \dots\dots\dots (1.4)$$

While the conventional dispersive spectrometer directly determines the intensity of $B(\sigma)$ at certain wavenumbers, the FTIR detector observes the interferogram $I(\chi)$ which must be Fourier transformed to obtain the spectrum.

Although Equation 1.4 maintains that the interferogram should be recorded from $-\infty$ to $+\infty$, such limits are impractical. In reality, the integration is limited to an optical path difference L , determined by the range of the moving mirror. The experimental spectrum $B'(\sigma)$ differs from the theoretical spectrum $B(\sigma)$ accordingly.

$$B'(\sigma) = \int_{-L}^L I(\chi) \cos 2\pi\sigma\chi d\chi$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} A(\chi) I(\chi) \cos 2\pi\sigma\chi d\chi \dots\dots\dots (1.5)$$

where $A(\chi) = \begin{cases} 1 & \text{if } |\chi| \leq L \\ 0 & \text{if } |\chi| > L \end{cases} \dots\dots\dots (1.6)$

According to Convolution Theory,

$$B'(\sigma) = B(\sigma) * F(\sigma) \dots\dots\dots (1.7)$$

Where $F(\sigma)$ is a Fourier transform of the function $A(\chi)$ in Equation 1.6.

$$F(\sigma) = 2L \sin(2\pi\sigma L) / (2\pi\sigma L)$$

$$= 2L \text{sinc}(2\sigma L) \dots\dots\dots (1.8)$$

The measured spectrum $B'(\sigma)$ is a convolution of theoretical spectrum $B(\sigma)$ with $F(\sigma)$. $F(\sigma)$, a Fourier transform of $A(\chi)$, is called instrument function or instrumental line shape ILS.

Functions $A(\chi)$ and $F(\sigma)$, represented by Equations 1.6 and 1.8 respectively, are given in Fig. 1.3 (a). The function $F(\sigma)$, as defined by Equation 1.8, first becomes zero at $(= \pm (1/2L))$, where the half-width value is $0.605/L$. The greater the optical path difference L , the smaller the half-value width; when the moving mirror is driven further, the resolution improves.

The instrument function $F(\sigma)$ involves marked submaxima, called side-lobes [Fig. 1.3 (a)]. If $A(\chi)$, as defined by 1.6, is replaced by the triangular function defined by 1.9, Equation 1.10 gives its Fourier transform.

$$A(\chi) = \begin{cases} 1 - |\chi|/L & \text{for } |\chi| \leq L \\ 0 & \text{for } |\chi| > L \end{cases} \dots\dots\dots (1.9)$$

$$F(\sigma) = L \sin^2(\pi\sigma L) / (\pi\sigma L)^2 = L \text{sinc}^2(\sigma L) \dots\dots\dots (1.10)$$

Fig. 1.3 (b) illustrates that the instrument function defined by 1.10 has worse separation, but smaller submaxima, than that defined by 1.8. Using $A(\chi)$ to reduce the instrument function submaxima called apodization; $A(\chi)$ is called the apodization function.

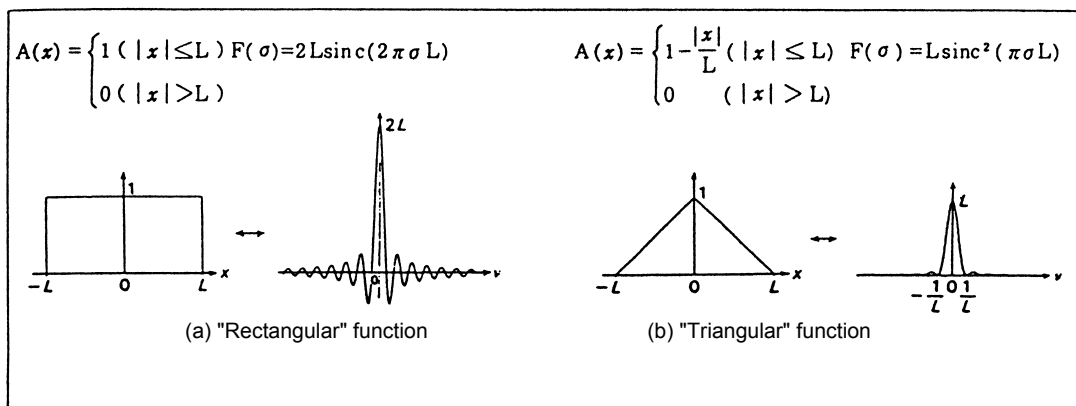


Fig. 1.3 Apodization with "Rectangular" and "Triangular" Functions

Table 1.1 lists the IRAffinity-1 apodization parameters and their characteristics.

Table 1.1 Apodization Function

Parameter	Apodization Function	Instrument Function	Half-width value	Submaxima residue
None, Box Car	$A(\chi) = 1$	$2L \operatorname{sinc}(2\pi\sigma L)$	0.605/L	-21%
Triang	$A(\chi) = 1 - \frac{ \chi }{L}$	$L \operatorname{sinc}^2(\pi\sigma L)$	0.88/L	+4.5%
Sqr. Triang	$A(\chi) = \left(1 - \frac{ \chi }{L}\right)^2$	$\left\{\frac{4L}{(2\pi\sigma L)^2}\right\} 1 - \operatorname{sinc}(2\pi\sigma L)$	1.18/L	0.7%
Bessel	$A(\chi) = \left\{1 - \left(\frac{\chi}{L}\right)^2\right\}^2$	$L(2\pi \times \sigma)^{5/2} J_{5/2}(2\pi \times \sigma)$	0.952/L	-4.1%
Cos	$A(\chi) = \frac{1}{2} \left\{1 + \cos\left(\frac{\pi \cdot \chi}{L}\right)\right\}$	$\frac{\operatorname{sinc}(2\pi\sigma L)}{2\pi\sigma(1 - 4L^2\sigma^2)}$	1.00/L	-2.7%
Happ	$A(\chi) = 0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\chi}{L}\right)$	$\left\{\frac{0.54}{\pi\sigma} + \frac{(0.46) \cdot 4\pi\sigma L^2}{\pi^2 - (2\pi\sigma L)^2}\right\} \operatorname{sinc}(2\pi\sigma L)$	0.91/L	-0.6%

Notes: (a) $A(\chi) = 0$ ($|\chi| > L$)

(b) Ratio of the maximum submaxima peak size to the center peak size (shown in %).

The information in Table 1.1 supports using the "None" or "Box Car" ("Rectangular" Function) parameter for samples requiring high resolution, such as gas, and the "Happ" ("Happ-Genzel" Function) or "Sqr. Triang" ("Sqr-Triang" Function) parameter, which has fewer submaxima peaks, when high resolution is unnecessary.