

EINIGE ERGEBNISSE VON MESSUNGEN IM INFRAROT MIT EINEM NEUEN GERÄT HÖCHSTER AUFLÖSUNG

G. RATH

Beckman Instruments GmbH, München, Deutschland

Der Elektronengrundzustand von Molekülen umfaßt eine Vielfalt energetisch eng benachbarter Terme, deren Kombinationen zu Frequenzen entsprechend den molekularen Oszillations- und Rotations-Freiheitsgraden führen. Absorptionen gas- bzw. dampfförmiger Substanzen im mittleren IR-Bereich erscheinen bekanntlich als Rotationsschwingungsspektren mit ausgeprägter Feinstruktur, wobei die Linienbreiten um 2 cm^{-1} durch Druckverringerung vielfach noch auf $0,5\text{ cm}^{-1}$ und weniger reduziert werden können. Dies ergibt hohe Anforderungen an die optische Qualität der Meßapparatur und liefert somit ein gutes Kriterium für ihr Auflösungsvermögen.

Die Messung solcher detaillierter IR-Spektren ist prinzipiell schon lange möglich und hat bereits vor Jahrzehnten fundamentale Aussagen über Symmetrie und Bindungseigenschaften einfacher Gasmolekeln ergeben (siehe z. B., G. Herzberg¹). Doch blieb ihre sehr zeitraubende experimentelle Methodik meist auf spezielle Anwendungsfälle beschränkt, war subjektiv mühsam und objektiv ungenau. Nachdem in neuerer Zeit mit der Entwicklung registrierender Spektrofotometer allgemein zugängliche IR-Methoden für Analyse und Konstitutionsforschung geschaffen wurden, hat man sich im kommerziellen Gerätebau nunmehr auch einer Steigerung der spektralen Auflösung angenommen. Hierbei konnte einerseits auf Erfahrungen einzelner Labors mit ihren hochgezüchteten Spezialanlagen aufgebaut werden, zum anderen wurden bewährte Prinzipien der bisherigen Serieninstrumente übernommen.

Das Echelette-Gitter als hochdispersives Element findet schon länger Anwendung jenseits der Durchlässigkeitsgrenze von CsJ-Prismen, d. h. im langwelligen IR. Mit entsprechend kleinerer Gitterkonstante wird es auch im NaCl- oder KBr-Bereich ($2\text{--}16\ \mu\text{m}$ bzw. $10\text{--}25\ \mu\text{m}$) eingesetzt. Um Koinzidenz von Wellenlängen aus verschiedenen Ordnungen zu vermeiden, ist eine „Vorsortierung“ durch Filter oder Prisma erforderlich.

Beim Beckman Spektrofotometer IR-7 bilden NaCl-Vorzerlegungsprisma und Beugungsgitter mit Zwischenspalt ein echtes Doppelmonochro-

¹ G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New York, 1954.

mator-System. Dies bedeutet die gleiche Streulichtfreiheit, dazu aber in allen vier Beugungsordnungen höhere Auflösung und Energiereserve als bei einer konventionellen Zweiprismen-Optik (z. B. IR-4). Das theoretische Auflösungsvermögen („resolving power“) $\nu/\Delta\nu_{\min}$ des IR-7, bestimmt durch Prismenbasis und Materialdispersion sowie Gitterstrichzahl, beträgt bei $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (1. Ordnung) 3300; demnach könnte ein Frequenzabstand von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ nach der Abbe'schen Theorie noch einwandfrei getrennt werden. Bei endlichen Spaltbreiten in der Praxis ergeben sich Werte $\nu/\Delta\nu_{\min} < 3300$, die aber meist noch besser als die theoretische Zahl 1000 des IR-4 liegen.

Vor allem im Gebiet der CH-Valenzschwingungen um $3 \mu\text{m}$ kommt die Überlegenheit der Prisma-Gitter-Kombination voll zur Geltung. Wie an der bekannt komplexen Polystyrol-Bande bei $3,3 \mu\text{m}$ (3000 cm^{-1}) leicht zu demonstrieren, wird deren Struktur ebenso gut aufgelöst wie mit der kostspieligen LiF-Austauschoptik reiner Prismengeräte, die wegen der starken Absorption höchstens bis $6 \mu\text{m}$ verwendbar ist. Mit dem gleichfalls gebräuchlichen Prinzip, das Gitter als Littrow-Spiegel zu verwenden, wird ebenfalls nur im $3 \mu\text{m}$ -Gebiet eine vergleichbar hohe Auflösung erzielt; bei größeren Wellenlängen wirkt das Gitter nicht als zusätzliches dispersives Element, sondern als zwangsläufig etwas mangelhafter Spiegel.

Die Prisma-Gitter-Kombination des IR-7 liefert auch hinsichtlich der bekannten Korrelation von Bandenintensität (Verstärkung, Signalrauschen!), Auflösung (Spaltbreite!) und Registriergeschwindigkeit (Zeitkonstante!) eine entscheidende Verbesserung. Nachdem hiermit auch Spektren hoher Auflösungsansprüche in relativ kurzer Zeit mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis registrierbar sind, ist es heute im Routinebetrieb möglich, Rotationsschwingungsspektren für Aufgaben der Gasanalyse und Strukturbestimmung heranzuziehen.

So wurden die hier untersuchten Proben mit einem IR-7 registriert: Atmosphärischer Wasserdampf im Einstrahlmeßverfahren allein, technisches Acetylen und Stadtgas (Methan, CO) in einer 10 cm Gasküvette bei Drucken von $0,1\text{--}1 \text{ at}$, Zweistrahlbetrieb ohne Referenzzelle. Eine 10 m Gaszelle, auf deren Vorteile noch eingegangen wird, stand nicht zur Verfügung. Durchschnittliche Aufnahmezeit $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde pro 100 cm^{-1} , Dämpfung $8\text{--}32 \text{ sec}$. Es waren keine grundlegend neuen Ergebnisse zu erwarten, doch gelang es mit wenig Zeitaufwand und hoher dokumentarischer Genauigkeit, viele physikalische Details zu verifizieren. Zur Auswahl der Substanzen ist folgendes zu bemerken.

Symmetrische zweiatomige Moleküle, wie H_2 , N_2 , O_2 , sind bekanntlich Ir-inaktiv, so daß ihr Rotationsschwingungsspektrum nur als Feinstruktur von Absorptionsbanden der Elektronenhülle beobachtbar ist. Deren hohe Energiedifferenz bedingt meist eine Lage im Schumann-UV, wo die gute

Dispersion von Quarz, CaF_2 oder LiF ebenfalls einer Auflösung der Rotationslinien zustatten kommt. Dagegen erscheint die Oszillationsfrequenz zweiatomiger Dipolmolekeln, wie CO , NO , HCl , in IR-Absorption und zeigt übersichtliche Rotationsstruktur — annähernd äquidistante Linien im *P*- und *R*-Zweig beiderseits der nicht auftretenden Nulllinie *Q*.

Mehratomige Moleküle bedingen je nach Symmetrie-Eigenschaft verschiedenartige Bandenstrukturtypen im Rotationsschwingungsspektrum. Man unterscheidet: Linear symmetrische (CO_2 , C_2H_2), linear unsymmetrische (N_2O), die beide nur zwei mögliche Rotationsachsen senkrecht zur Molekülachse aufweisen. Ferner gibt es bei Kreiselmolekülen mit drei Rotationsachsen (Trägheitsellipsoid): Kugelkreisel mit drei gleichen (CH_4 , CCl_4), symmetrische Kreisel mit zwei gleichen (NH_3) und unsymmetrische Kreisel mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten. Letztere Art von Molekülen liefert statt der üblichen *PQR*- bzw. *P-R*-Struktur sogenannte *A*-, *B*- und *C*-Bandentypen von komplizierterer Gestalt.

Außer einer rein dynamischen Störung der regelmäßigen Termfolge durch Zentrifugal- und Corioliskräfte, vor allem bei polyatomigen Molekülen, sind auch symmetriebedingte Komplikationen bekannt. So beruht die Feinstruktur des Ammoniakspektrums, die mit dem IR-7 in bisher unerreichter Weise aufgelöst wird, unter anderem auf der sogenannten Inversionsaufspaltung der Schwingungsterme samt ihrer zugehörigen Rotationsniveaus. Inversion bedeutet hier die Möglichkeit des N-Atoms an der Pyramidenspitze, durch die H_3 -Ebene in die spiegelbildliche Lage zu schwingen, wodurch sich eine Potentialkurve mit zwei Minima und der genannten Aufspaltung durch Wechselwirkung ergibt (technische Anwendung der NH_3 -Inversion als Frequenznormal). Im Spektrum leicht zu verfolgen ist der Isotopeneffekt beim HCl , der eine eindeutige Verdopplung aller Rotationsschwingungslinien hervorruft und relativ gut auflösbar ist ($\Delta\nu = 1-2 \text{ cm}^{-1}$).

Die in Bild 1-7 gezeigten IR-Spektren lassen unter anderem erkennen.

Kohlenmonoxyd CO (unsymmetrisch zweiatomig), Bild 1

Aus dem Rotationslinienabstand im *P*- und *R*-Zweig — Nulllinie bei $\sim 2140 \text{ cm}^{-1}$ fällt aus — ist das Trägheitsmoment in einfacher Weise erchenbar. (Linienabstand in der Nähe des Bandenzentrums exakt gleich $2 B$, daraus „Rotationskonstante“ B in cm^{-1} , und schließlich nach der Formel

$$B = h/8\pi^2 c I = (28 \cdot 10^{-40})/I$$

das Trägheitsmoment I . Weiterhin ist die Ermittlung des CO -Kernabstandes r nach der Beziehung $I = \mu r^2$ aus I und der „reduzierten Masse“ μ möglich).

Da I unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft größer wird, macht sich

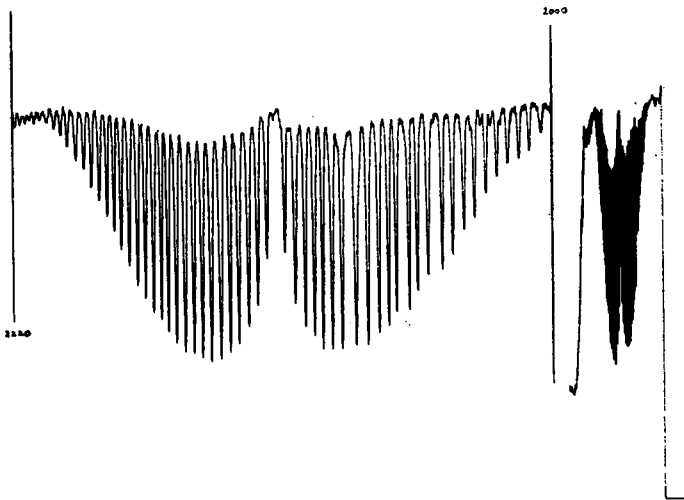


Bild 1.—Kohlenmonoxyd-Bande $\nu = 2140 \text{ cm}^{-1}$, rechts mit Abszissenkontraktion.

im *R*-Zweig bei den äußeren Rotationslinien mit hoher Quantenzahl ein Frequenzrückgang bemerkbar. Die thermische Besetzung der Rotationsniveaus nach einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung verursacht die typische Gestalt der Banden-Einhüllenden, so daß die Frequenzdifferenz der beiden Scheitelpunkte des *P*- und *R*-Zweiges eine Berechnung der Gastemperatur *T* gestattet. Aus der Formel

$$\Delta \nu_{P-R} = 2,358 \sqrt{BT}$$

ergibt sich $T = 331^\circ\text{K}$, $t = 58^\circ\text{C}$ ($\pm 3^\circ$) unter Verwendung des Rotationslinienabstandes $2B = 3,75 \text{ cm}^{-1}$ und des Scheitelabstandes $\Delta \nu_{P-R} = 58,9 \text{ cm}^{-1}$ aus dem Spektrum.

Methan CH_4 (Kugelkreisel), Bild 2

Die beiden IR-aktiven Grundschwingungen $\nu_4 = 1306 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3 = 3018 \text{ cm}^{-1}$, jeweils dreifach entartet, erscheinen als *PQR*-Bandentyp mit gut getrennten Rotationslinien. Durch die sogenannte Coriolis-Aufspaltung entarteter Niveaus (hier infolge Wechselwirkung mit der inaktiven Frequenz ν_2) wird die äquidistante Linienfolge von ν_4 stark gestört. Bei der im Bild gezeigten Bande ν_3 ist der Effekt weniger ausgeprägt, so daß ihre Regelmäßigkeit trotz einiger Störlinien gewahrt bleibt.

Acetylen C_2H_2 (linear symmetrisch), Bild 3, 4, 5

Von den starken Absorptionsbanden zeigt $\nu_5 = 729 \text{ cm}^{-1}$ alle drei Zweige, gehört also einer Deformationsschwingung senkrecht zur Molekülachse an.

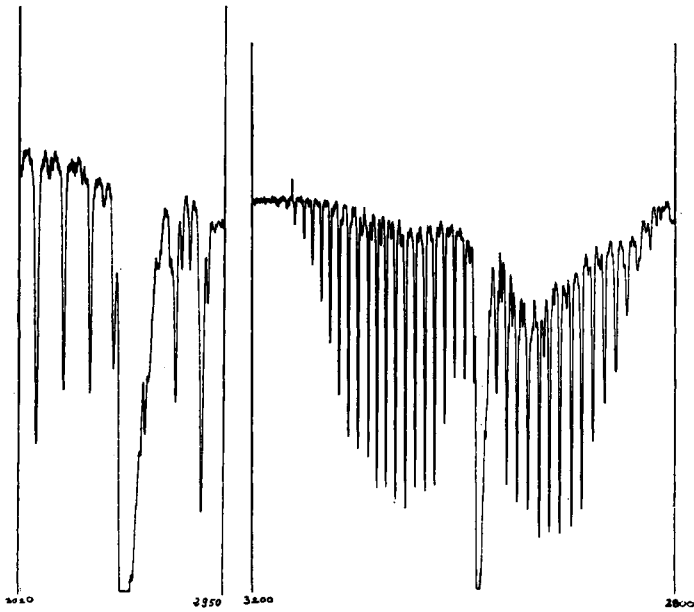


Bild 2.—Methan-Bande $\nu_3 = 3018 \text{ cm}^{-1}$, links Abszissendehnung.

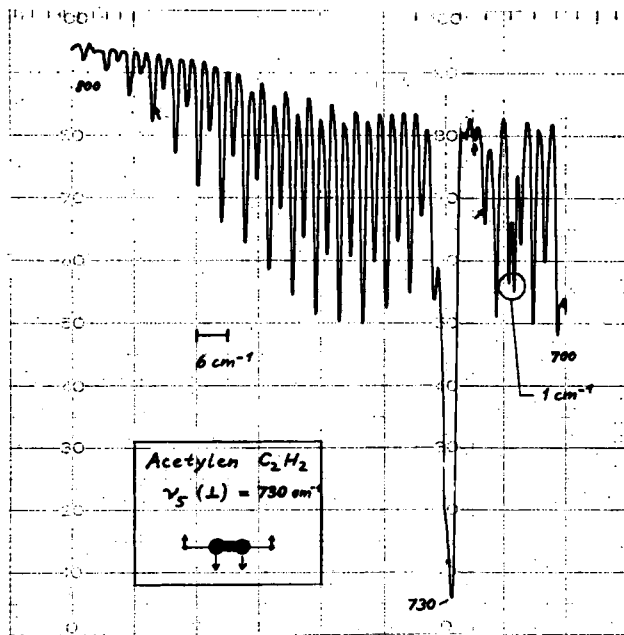


Bild 3.—Acetylen-Bande $\nu_5 = 730 \text{ cm}^{-1}$, Deformationsschwingung.

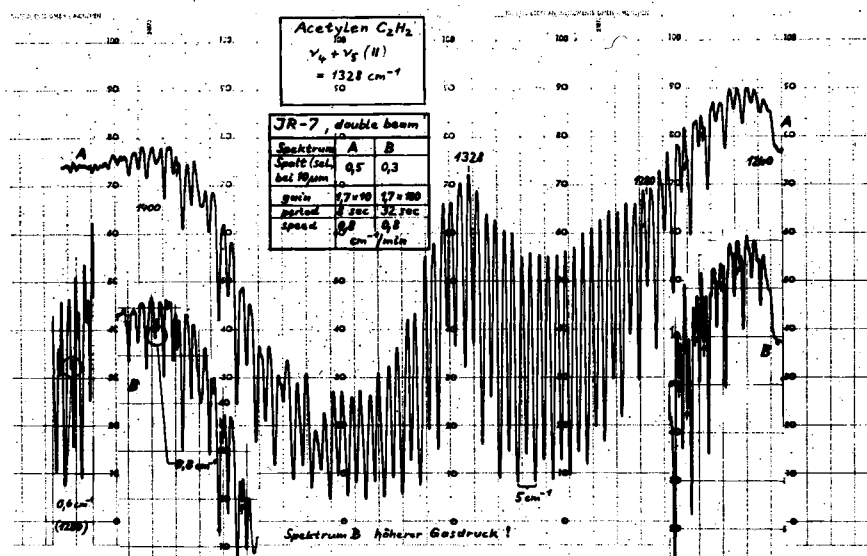


Bild 4.—Acetylen-Bande 1328 cm^{-1} , Kombinationsfrequenz, Ausschnitte B mit höherer Auflösung.

Dagegen beweist die *P-R*-Struktur der Kombinationsbande $\nu_4 + \nu_5 = 1328 \text{ cm}^{-1}$ (die Komponente $\nu_4 = 612$ ist nur im Ramanspektrum aktiv) und der Bande $\nu_3 = 3287 \text{ cm}^{-1}$ deren Paralleltyp als antisymmetrische Valenzschwingungen. Man erkennt deutlich den von der Theorie für linear symmetrische Moleküle geforderten Intensitätswechsel der Rotationslinien, bedingt durch Kernspin und unterschiedliches statistisches Gewicht gerad- und ungeradzahligter Rotationsterme. Die im technischen Acetylen enthaltenen Verunreinigungen weisen zwei starke, nicht störende, und mehrere schwache IR-Banden auf Aceton.

Wasserdampf H_2O (unsymmetrischer Kreisel), Bild 6, 7

Die gezeigte Deformationsschwingungsbande $\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ weicht wegen der drei verschiedenen Trägheitsmomente des Moleküls von den bisher betrachteten *P-R*- und *PQR*-Strukturen ab. Bei kritischer Prüfung läßt sich jedoch ihre Zugehörigkeit zum sogenannten *B*-Bandentyp angeben, da im Bandenzentrum eine deutliche Lücke auftritt („water gap“). Andererseits dürften für die sehr unregelmäßige Termfolge wiederum auch Coriolis- und Zentrifugaleinflüsse verantwortlich sein. Spreizung eines Diagrammausschnittes veranschaulicht Linienreichtum und Auflösungsvermögen (Bild 7).

Bei Benzol und Tetrachlorkohlenstoff konnten nur die Einhüllenden der *P*-, *Q*- und *R*-Bandenzweige aufgelöst werden, von den einzelnen

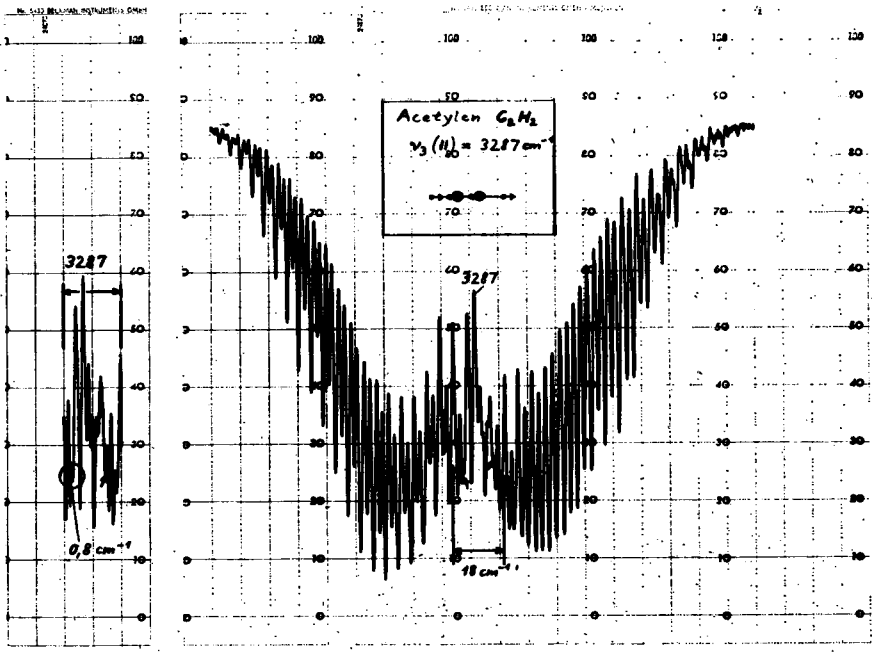


Bild 5.—Acetylen-Bande $\nu_3 = 3287\text{ cm}^{-1}$, antisymmetrische Valenzschwingung, Ausschnitt mit höherer Auflösung.

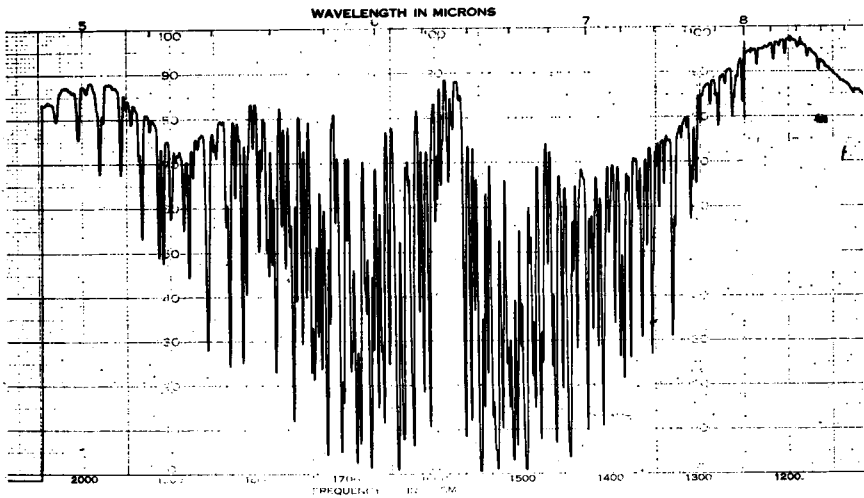


Bild 6.—Wasserdampf-Bande $\nu_2 = 1595\text{ cm}^{-1}$, Deformationsschwingung.

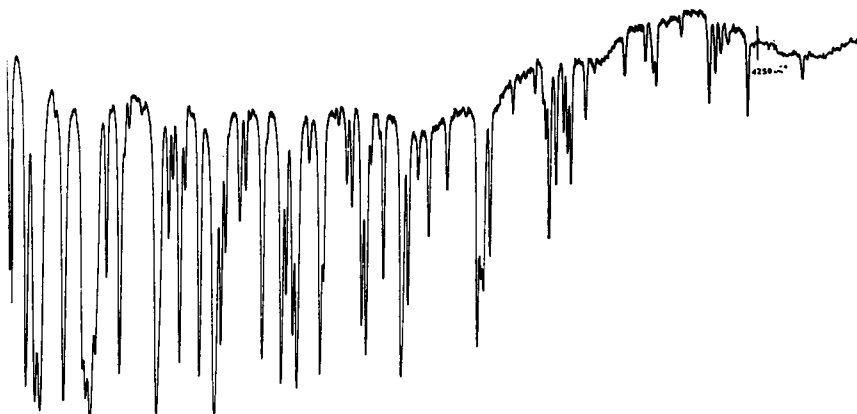


Bild 7.—Ausschnitt aus Spektrum Bild 6 mit höherer Auflösung und Abszissendehnung.

Rotationslinien wurden nur Andeutungen erhalten. Dies ist prinzipiell durch die hohen Trägheitsmomente bedingt, denn nach der Formel

$$E_{\text{rot}} = (h^2/8\pi^2 I)j \cdot (j + 1)$$

wird der Rotationstermabstand umgekehrt proportional dem Trägheitsmoment I (j = Rotationsquantenzahl). Während das IR-7 theoretisch noch $0,3 \text{ cm}^{-1}$ trennen würde, stört speziell in solchen Fällen die Druckverbreiterung der Terme. Mit einer 10 m Gaszelle ließe sich bei stark vermindertem Probedruck das Spektrum der Auflösung des Gerätes besser anpassen.

Hohe Auflösung ermöglicht außer reinen Strukturbetrachtungen auch analytische Nutzenanwendung. So liegt zwar die CH-Valenzschwingung aller gesättigten Kohlenwasserstoffe im Gebiet um $3 \mu\text{m}$, doch zeigt sie nur für Methan als erstes Glied der Paraffinreihe die charakteristische *PQR*-Struktur sphärischer Kreiselmoleküle. Demnach beziehen moderne Hochleistungsgeräte das Rotationsschwingungsspektrum als zusätzliches Analysekriterium mit ein.

Mit der hervorragenden Trennbarkeit eng benachbarter Banden erreicht man schließlich auch eine genauere Intensitätsmessung. Die unvermeidlichen Überlappungsfehler werden nämlich tragbar klein, wenn die spektrale Spaltbreite als Grenzfaktor der praktischen Auflösung auf etwa $\frac{1}{3}$ der natürlichen Absorptionsbandenbreite verringert werden kann. Eine durchschnittliche Flüssigkeitsbande von 5 cm^{-1} Halbwertsbreite läßt sich also erst mit einer Auflösung besser als $0,6 \text{ cm}^{-1}$ mit $\pm 1\%$ Intensitätsgenauigkeit messen. Somit erfordert eine vernünftige quantitative Intensitätsbestimmung auf der Grundlage des Beer'schen Gesetzes in erster Linie eine hoch auflösende Apparatur.

Die erkennbaren feinsten Details der Spektren beruhen zum Teil auf Isotopieeinflüssen, vor allem von ^{13}C -Atomen. Eine IR-analytische Bestimmung von Isotopenanteilen mittels modernster Spektrofotometer ist aus nachstehenden Gründen erfolgsversprechend: Auflösung auch geringfügig verschobener isotoper Gerüstfrequenzen möglich, daher keine Beschränkung auf funktionelle Gruppen. Trotzdem noch niedriger Rauschpegel, so daß Anreicherung über 1 % kaum erforderlich (Spurenanalyse durch Nullpunktsunterdrückung erleichtert). Allerdings erscheint ein Arbeiten mit Eichgemischen geboten, da außer dem reinen Masseneffekt eine geringe Beeinflussung elektronischer Ladungsverteilungen und damit auch der Bandenintensitäten möglich ist.

Das große Potential des IR-7, kombiniert mit der bereits genannten 10 m Gaszelle, bietet ungeahnte experimentelle Möglichkeiten. So gelingt z. B. mit 10 at Gasdruck und 25facher Ordinatenvergrößerung ein Nachweis von nur 0,008 ppm Acetylen in Sauerstoff. Dies stellt die bisher empfindlichste Kontrollmethode für die Atemluftversorgung von Flugzeugen dar.