

Fragenkatalog – AC III

IR – Teil 1 (Lendl)

1) II Erläutern sie das Prinzip der ATR Technik (Eindringtiefe? Wovon hängt diese ab? Wie unterscheiden sich Absorptionsspektren einer Probe wenn diese mit der ATR Technik bzw. in Transmission aufgenommen wurden?)

Die ATR(=abgeschwächte Totalreflexion)-Technik wird vor allem für schwer handzuhabende Proben, Feststoffe und undurchsichtige Oberflächen verwendet, außerdem können auch Proben vermessen werden, die zu stark absorbierend für das Transmission-Verfahren sind.

Beim Übergang eines Lichtstrahls von einem Medium mit höherem Brechungsindex in ein Medium mit niedrigerem Brechungsindex tritt Brechung und Reflexion auf, um Totalreflexion zu erhalten muss der Einfallswinkel der Strahlung größer als der kritische Winkel sein. Doch der totalreflektierte Strahl dringt ein Stück in das optisch dünnere Medium ein (Evaneszenz) wo ein bestimmter Frequenzbereich von der Probe absorbiert wird. In diesem Wellenzahl-Bereich erhält man Absorptionspeaks, deren Intensität mit abnehmender Intensität des total-reflektierten Strahls steigt. Es tritt sogenannte abgeschwächte Totalreflexion auf. Die Eindringtiefe hängt von der Wellenlänge, den Brechungsindices und dem Einfallswinkel ab. Sie ist definiert als jene Tiefe, in der der Strahl nur noch ein e-tel an Intensität hat.

Da Strahlung mit größerer Wellenlänge tiefer in die Probe eindringt, sind die ATR-Spektren-Banden bei größeren Wellenlängen intensiver als bei Transmissionsspektren.

2) II Mit welcher Gleichung (Formel) kann man abschätzen, wo die Streckschwingung einer kovalenten Bindung im MIR Spektrum zu erwarten ist? Wird die C=O oder die C-O Bindung bei einer größeren Wellenzahl zu erwarten sein? Begründen Sie Ihre Überlegung und geben Sie die zu erwartenden Bereiche für die C=O und die C-O Schwingung an.

In anorganischen und organischen Substanzen treten bei Absorption von Strahlung aus dem infraroten Bereich mechanische Schwingungen auf. Es können drei verschiedene Arten von Schwingungen unterschieden werden:

a) Valenzschwingungen (Streckschwingungen):

Schwingungen entlang der Bindungsachse zweier Atome oder Molekülteile durch eine Dehnung oder Stauchung der Bindung. Die Energie welche dafür nötig ist, wird meistens durch Strahlung zwischen $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ übertragen.

b) Deformationsschwingungen in der Ebene (Biege-/Beugeschwingungen)
Schwingungen unter der Deformation des Bindungswinkels

c) Deformationsschwingungen außerhalb der Ebene (Dreh-/Kippschwingungen)
Schwingungen unter der Deformation des Bindungswinkels senkrecht zur
Bindungsebene

Die MIR-Spektroskopie wird zur Messung von Grundschiwingung verwendet und ist
die populärste IR-Spektroskopie.

Für die Frequenz eine Schwingung gilt in Abhängigkeit von k , der Kraftkonstante und
den beiden Massen:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

Wobei m_r die reduzierte Masse ist, für die gilt:

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Die Frequenz der obigen Gleichung entspricht genau der Anregungsfrequenz des
Schwingungsüberganges $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ wie man bei der Behandlung des harmonischen
Oszillators sehen kann.

Aus der Proportionalität erkennen wir, dass stärkere Bindungen mit einer höheren
Frequenz schwingen und somit energiereicher sind. Daher müsste die C=O-
Streckschwingung bei höheren Wellenzahlen im Spektrum erscheinen als eine C-O-
Streckschwingung. Außerdem müsste ein schwereres Molekül mit einer kleineren
Frequenz schwingen und somit bei geringeren Wellenzahlen erscheinen,

$$u = 1,66 * 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k_{\text{C=O}} = 1,2 * 10^3$$

$$k_{\text{C-O}} = 5 * 10^2$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

$$\rightarrow \text{C=O: } 1723 \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{C-O: } 1112 \text{ cm}^{-1}$$

3) III Beschreiben Sie kurz (Stichworte) Ihnen bekannte Techniken (zumindest drei)
um IR Spektren von Feststoffen aufnehmen zu können. Nennen Sie Vor und
Nachteile dieser Techniken.

Transmissionsmessung:

a) KBr-Presslinge:

Diese Methode eignet sich besonders gut für die qualitative Messung von spröden,
pulverisierbaren Feststoffen. Ca. 1 mg Substanz wird gemahlen und mit 200 bis 300
mg KBr-Pulver gut vermischt und in die offene Presse eingeführt. Mit einem Druck
von etwa 0,75 GPa für eine Dauer von 2 min wird der Pressling hergestellt, zusätzlich
ist während des Vorgangs noch eine Vakuumpumpe angeschlossen um vorzeitiges
Rekristallisieren zu verhindern.

Nachteile:

Für quantitative Analysen ist die Methode nur schlecht geeignet (möglicher Substanzverlust im Presswerkzeug, KBr ist stark hygroskopisch)
Streueffekte

b) Suspension in Paraffinöl (Nujol)

Diese besonders schonende Probenvorbereitung eignet sich vor allem für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. Zur Herstellung der Suspension der feingemahlene Substanz in Paraffinöl (Nujol), benötigt man zwei mattierte Glasplatten. Auf die Platten wird ein Tropfen Öl und 5 bis 7 mg der zu untersuchende Substanz gegeben und miteinander verrieben. Anschließend wird die klare Suspension auf das Fenster eine Küvette überführt.

Nachteile:

Auftreten von Absorptionsbanden des Öls (kann jedoch mit der Wahl einer geeigneten flüssigen Phase vermieden werden)
Streueffekte

Abgeschwächte Totalreflexion (ATR):

Diese zerstörungsfreie Messtechnik liefert das IR-Spektrum der Oberfläche einer Substanz. Es können auch sehr dicke oder stark absorbierende Materialien vermessen werden. Die Probe wird dazu in engen Kontakt mit dem ATR-Kristall gebracht, ein Material mit einem sehr hohen Brechungsindex (zB. Diamant, Silizium, Germanium). Fällt nun ein Lichtstrahl durch den Kristall, dringt er vor der Totalreflexion an der Grenzfläche der beiden Materialien einige Wellenlängen tief in die Probe ein (Eindringtiefe d_p), wo ein Teil von der Strahlung absorbiert werden kann. Es wird eine Abschwächung des totalreflektierten Strahls gemessen.

Nachteile:

Nur die Oberfläche wird vermessen
Eventuelle Kontamination der Probe durch Kontakt mit dem ATR-Kristall
Kostenfaktor bei Diamantzellen

4) II Vergleichen Sie Funktionsprinzip von Ihnen bekannte Detektoren, welche in der IR Spektroskopie Anwendung finden. Skizzieren und erläutern sie die Abhängigkeit der „Response“ von der Wellenlänge. Bei Verwendung von Welchem Detektortyp kann rascher gescannt werden?

Detektoren

Photonendetektoren: Kühlung notwendig wegen thermischen Rauschen
photoconductive: Messung des Widerstandes; Material wird besser leitend bei Bestrahlung
photovoltaic: Messung des ausgelösten Stroms; p- und n-Halbleiter induzieren Strom bei Bestrahlung

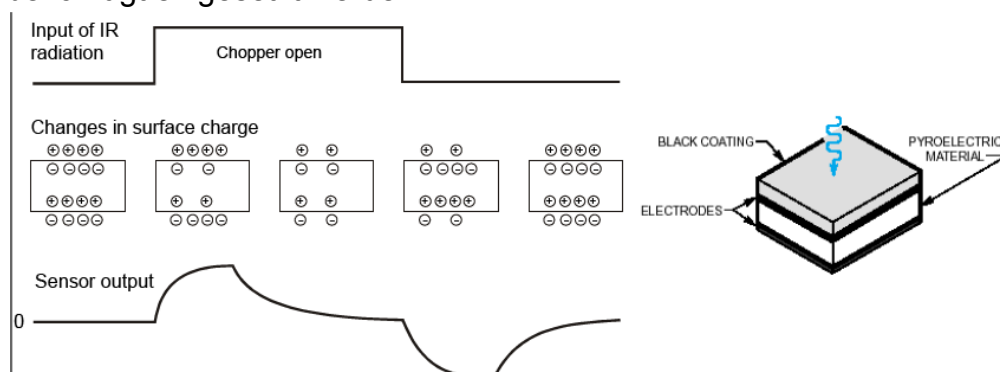
thermische Detektoren: können auch bei RT betrieben werden
 Thermoelement (engl: thermocouple), thermopile:
 Temperaturunterschied führt zu Spannung
 Bolometer: Änderung des Widerstandes durch Erwärmung wird
 gemessen
 pyroelektrischer Detektoren (in Spektroskopen dominierend)

Thermische Detektoren – Funktionsweise:

Einfallende IR-Strahlung führt zu einer Erwärmung. Die Temperaturänderung ist proportional zur einfallenden Intensität und kann mittels Thermoelement über die Spannung, mittels Bolometer über den Widerstand oder mittels pyroelektrischem Detektor über den Strom gemessen werden. Thermische Detektoren weisen über den gesamten IR-Bereich eine konstante Empfindlichkeit auf.

Beispiel: pyroelektrischer Detektor

Pyroelektrische Kristalle (zB. DTGS – deuteriertes Triglycinsulfat) werden wie alle Dielektrika im elektrischen Feld polarisiert. Im Unterschied zu gewöhnlichen Dielektrika bleibt die Polarisierung aber nach Entfernen des elektrischen Feldes erhalten und ist temperaturabhängig. Mit zwei Elektroden erhält man einen temperaturabhängigen Kondensator. Einfallende IR-Strahlung verändert die Temperatur und somit die Ladungsverteilung, die als Strom gemessen werden kann. Diese Detektoren müssen unter die Curie-Temperatur gekühlt werden (DTGS: 47°C). Da sich die Ladungsverteilung nur bei Temperaturänderung ändert, erhält man bei gleichbleibender Strahlung kein Signal, man benötigt daher eine modulierte Strahlung (Chopper). Dieser Detektortyp hat zwar eine gewissen Ansprechzeit, diese ist aber ausreichend schnell, sodass diese Detektoren in FTIR-Spektrometern bevorzugt eingesetzt werden.



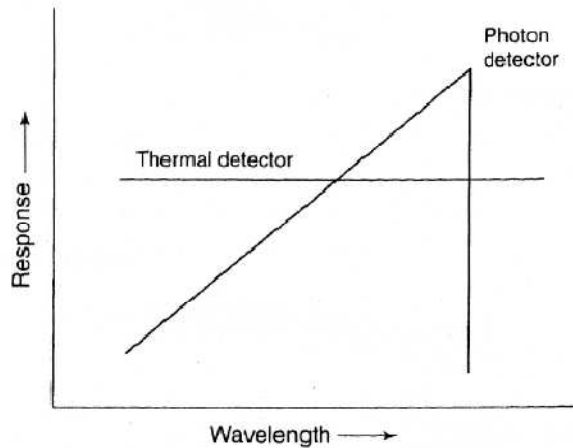
Photonendetektoren – Funktionsweise

Bei Photonendetektoren beeinflussen einfallende Photonen das elektrische Verhalten der Detektoren.

Beispiel – Halbleiterdetektor (photovoltaic)

Diese Detektoren müssen auf konstante Temperatur gekühlt werden, um das Rauschen zu minimieren und um den Elektronen nicht genug Energie zu geben, um aus dem Valenzband in das Leitungsband zu gelangen. Durch einfallende IR-Strahlung können nicht leitende Elektronen in einen energiereicheren leitenden Zustand gehoben werden. Die Lichtstärke kann als Abnahme des Widerstandes oder als Stromfluss gemessen werden. Ab einer gewissen Wellenlänge wird durch die Photonen zu wenig Energie übertragen, sodass die Empfindlichkeit dieser Detektoren schlagartig auf 0 fällt. Generell besitzen Photonendetektoren über den Wellenlängenbereich unterschiedliche Empfindlichkeit. Häufig verwendet werden MCT-Detektoren (=Mercury-Cadmium-Telluride). $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Photonendetektoren haben eine schnellere Ansprechzeit als thermische Detektoren, mit ihnen kann schneller gescannt werden.

Abhängigkeit des Response von der Wellenlänge:



5) Nennen Sie die Voraussetzungen welche erfüllt werden müssen damit es zur Anregung einer Schwingung in einem Molekül kommt. Welche Arten von Schwingungen sind in einem Mid-IR Spektrum einer organischen Substanz zu erwarten? Nennen Sie Beispiele.

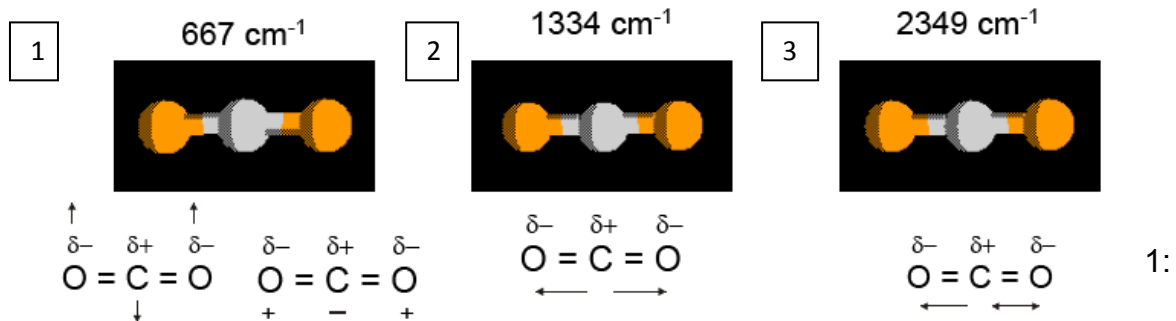
Damit es zur Anregung einer Schwingung kommt, muss die Resonanzbedingung $\Delta E = h\nu$ erfüllt sein, d. h. die einfallenden Photonen müssen genau jene Energie aufweisen, die benötigt wird, um ein Molekül vom unteren in den oberen Schwingungszustand anzuregen $\nu_0 \rightarrow \nu_1$. Die Energie dieses Überganges, der der Auswahlregeln folgt, wird als Grundton bezeichnet. Diese Grundschwingungen treten im Mid-IR auf. Im NIR können auch Obertöne angeregt werden, die ein ganzzahliges Vielfaches dieser Energie benötigen. Neben der Resonanzbedingung muss sich auch das Dipolmoment des Moleküls verändern, lineare symmetrische Schwingungen sind daher IR-inaktiv (zB. symmetrische CO_2 -Streckschwingung)

Anzahl der Schwingungen:

Theoretisch gibt es für lineare Moleküle $3N - 5$ Schwingungen und für gewinkelte Moleküle $3N - 6$ Schwingungen. Bei komplizierten Molekülen mit vielen Atomen kommt es aber zu einem komplizierten Schwingungsverhalten. Grund dafür ist das

Auftreten von Kombinationsschwingungen, IR-inaktiven Schwingungen und entarteten Schwingungen.

Arten von Schwingungen:



Deformationsschwingungen (Bindungswinkel ändert sich)

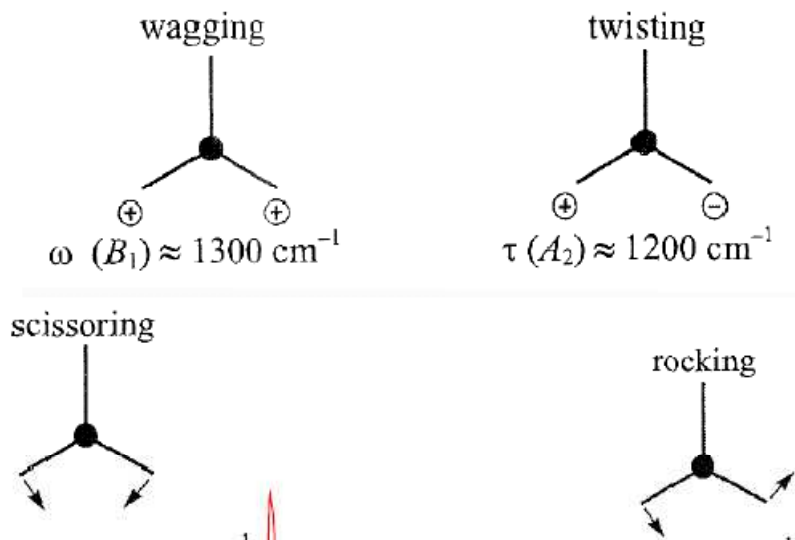
2: symmetrische Streckschwingung (IR-inaktiv)

sym. Streckschwingungen sind nur für lineare Moleküle IR-inaktiv, bei gewinkelten Molekülen kommt es sehr wohl zu einer Änderung des Dipolmoments.

3: asymmetrische Streckschwingung

Bei den Deformationsschwingungen gewinkelter Moleküle unterscheidet man:

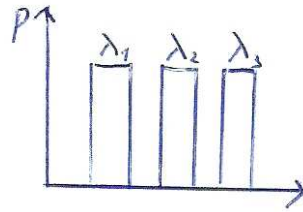
- wagging
- twisting
- scissoring
- rocking



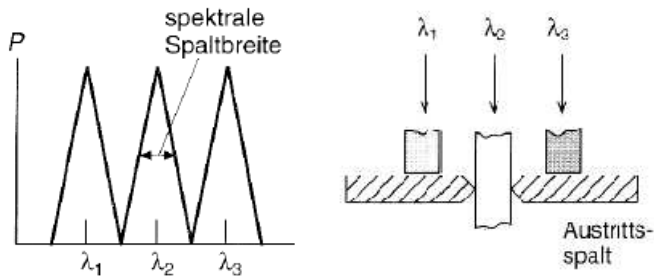
6) Was muss man experimentell tun, um die spektrale Auflösung bei a) einem Gitterspektrometer und b) bei einem FT-Spektrometer zu vergrößern?

a) Beim Gitterspektrometer wird die IR-Strahlung am Gitter monochromatisiert. Dabei werden ein Großteil der Wellenlänge durch einen Spalt ausgeblendet. Durch Verschieben des Gitters wird der Wellenlängenbereich abgescannt. Dadurch wandert die Strahlung beim Scannen normal am Spalt vorbei und dadurch werden die eigentlich parallelen Strahlenbündel als spitze Peaks detektiert.

Reale Strahlung:

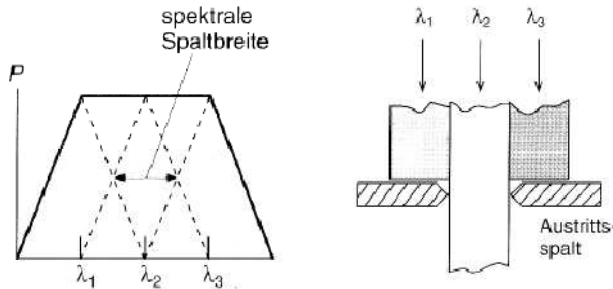


Strahlung, wie sie am Detektor nach Passieren des Spalts aufgezeichnet wird:



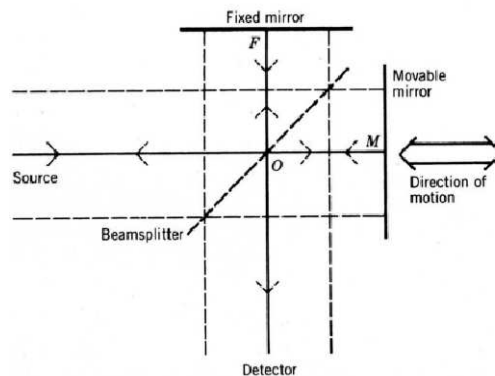
Diese Funktion bezeichnet man als Apparatefunktion, sie zeigt, wie ein idealer Strahl durch die Messung aufgezeichnet wird.

Die Halbwertsbreite der Peaks entspricht der spektralen Spaltbreite, ist diese zu groß, erhält man eine sehr schlechte Auflösung:



Man kann daher die Auflösung verbessern, indem man die Spaltbreite verkleinert. Dies ist jedoch limitiert, da es bei zu kleinen Spaltbreiten zur Beugung kommen kann. Da die Lichtintensität mit der Spaltbreite linear zunimmt, das Rauschen jedoch quadratisch steigt, erzielt man mit kleineren Spaltbreiten auch ein besseres S/N-Verhältnis.

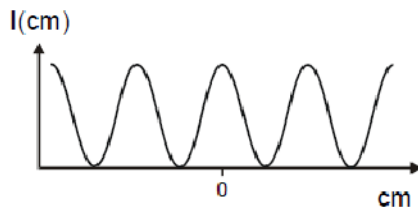
b) Bei einem FT-Spektrometer wird das gesamte Spektrum gleichzeitig auf die Probe gestrahlt. Bevor die Strahlung jedoch durch die Probe geht, wird sie durch ein Interferometer geschickt.



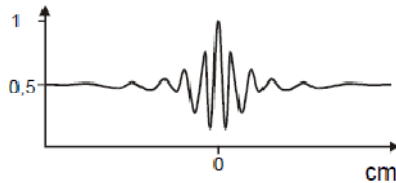
Dabei wird durch Bewegung des Spiegels konstruktive und destruktive Interferenz beobachtet. Man erhält ein Interferogramm:

monochromatisch:

IR Interferogramm

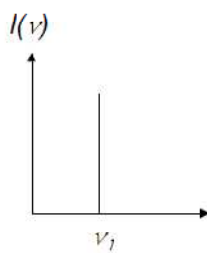


polychromatisch:

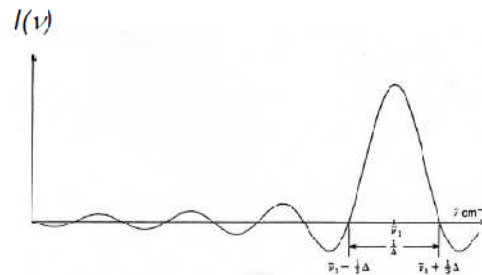


Ein ideales Interferogramm erhält man, wenn man den Spiegel unendlich weit auslenken kann, was aber natürlich nicht möglich ist, daher entstehen Interferogramme, die durch FT-Transformation nicht in Linien sondern in etwas breitere Peaks mit Nebenmaxima und –minima entwickelt werden:

Spektrum einer „ideal“
scharfen Linie, z.B perfekter Laser



Messergebnis bei Verwendung einer endlichen
Auslenkung (D) des beweglichen Spiegels

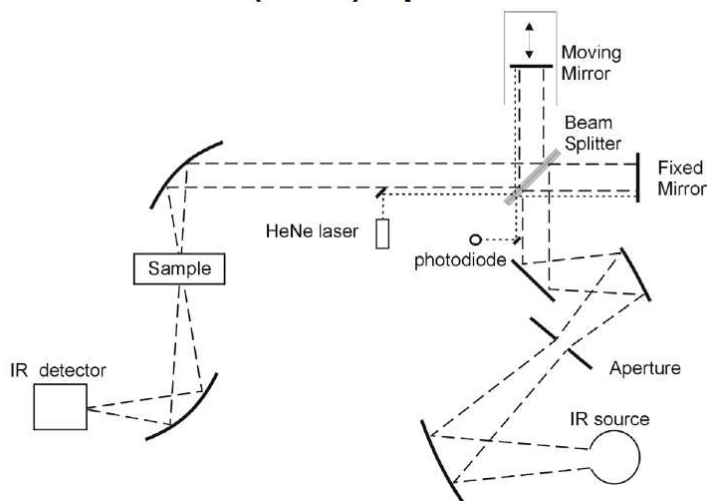


Man kann die Auflösung erhöhen, indem man den Spiegel weiter auslenkt. Mathematisch kann man die Auflösung erhöhen, indem man auf das Interferogramm eine Boxcar-Funktion anwendet. Diese definiert einen rechteckigen Bereich, dessen Funktionswerte erhalten bleiben. Die Werte außerhalb werden alle 0.

7) Erklären Sie die Funktionsweise eines Interferometers und nennen Sie Gründe warum diese in modernen IR Spektrometern bevorzugt (im Vergleich zu Gittern) zur Anwendung kommen (inkl.: Skizze, Erklärung des Interferogramms, welches erhalten wird wenn eine monochromatische Lichtquelle in das Interferometer eingestrahlt wird. Wie sieht die Apparatefunktion eines Spektrometers auf Interferometerbasis aus? Wie kann die spektrale Auflösung erhöht werden?)

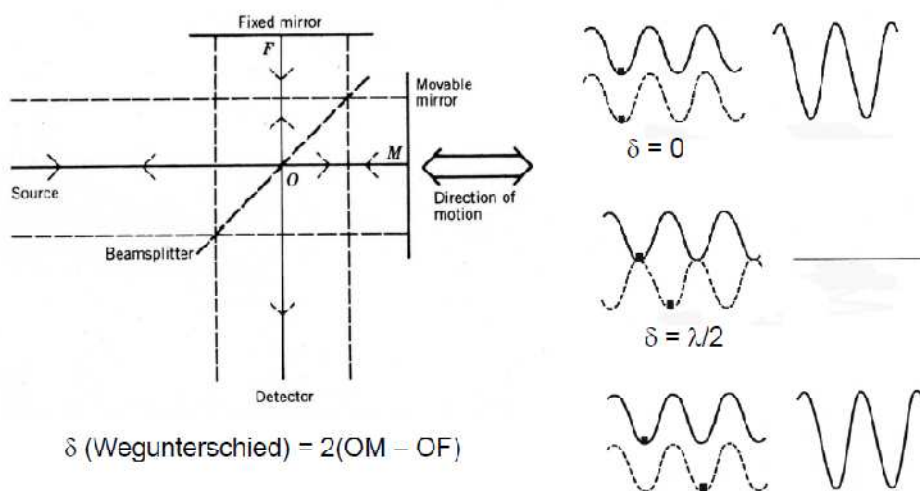
Ähnlich Frage 6).

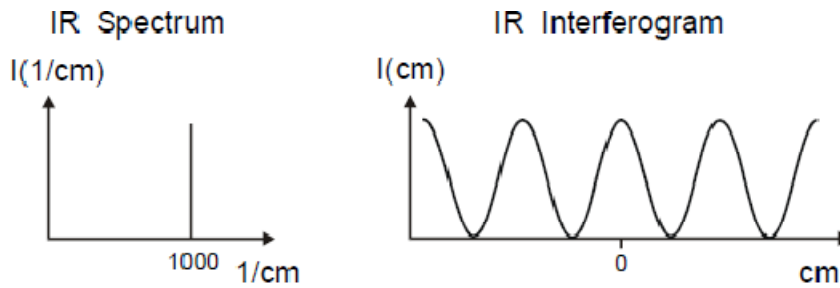
Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) Spektrometers



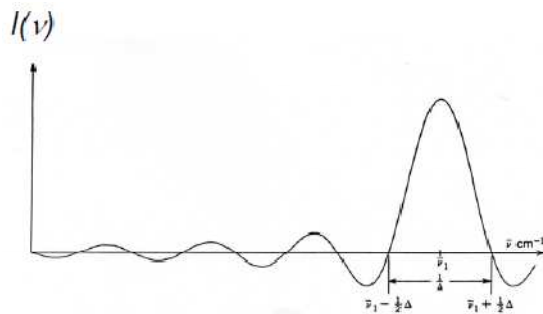
In Interferometer werden 50% der Strahlung zur Probe durchgelassen. Ein HeNe-Laser wird zusätzlich in das Interferometer eingestrahlt und mit einem eigenen Detektor detektiert. Der Laser dient zur Messung der Auslenkung des Spiegels und kann daher zur Kalibrierung der Wellenzahl-Achse genutzt werden.

In modernen IR-Spektrometern wird hauptsächlich die FT-Technik genutzt. Sie erlaubt einen höheren Energiedurchsatz (50%), schnellere Scanrate und ein geringeres S/N-Verhältnis.





Apparatefunktion:



8) Welche Information kann aus Infrarotspektren gewonnen werden? Nennen Sie Beispiele.

Charakteristische Banden in Spektrum können funktionellen Gruppen zugeordnet werden, wodurch die IR-Spektren einen Beitrag zur Strukturaufklärung liefern. Durch Vergleich des Fingerprint-Bereiches mit Datenbanken können gemessene Proben qualitativ identifiziert werden. Auch die simultane Messung von mehreren Analyten ist möglich. Quantifizierung über Lambert-Beer'sches Gesetz möglich:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd$$

Beispiel: C=O-Streckschwingung: $1400-1900 \text{ cm}^{-1}$, abhängig von Substituenten. Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen können detektiert werden, wie etwa H-Brücken.

Beispiel: Sekundärstruktur von Proteinen (Anteile an α -Helices, β -Sheets, random coils)

Es können außerdem Informationen über latente Variablen (= nicht direkt beobachtbare Variablen) gewonnen werden.

Beispiel: Klassifizierung von Weinen

9) Nennen und erläutern Sie die Vorteile eines FT IR Spektrometers im Vergleich zu einem konventionellen (Gitter oder Prisma) IR Spektrometers.

Die 3 großen Vorteile wurden nach Physikern benannt, die sie als erstes beschrieben.

Fellgett-Vorteil

Bei Verwendung eines Gitters oder Prismas wird das Spektrum kontinuierlich gemessen (alle auswählbaren Wellenlängen werden nacheinander durchlaufen). Bei Verwendung eines Interferometers werden alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen. Dadurch kommt es zu einem höheren Energiedurchsatz. Bei der FT-Technik werden 50% durchgelassen, bei Gittern und Prismen nur ein sehr kleiner Teil der Strahlung, der Rest wird durch die Monochromatisierung ausgeblendet. Somit erhöht sich das Signal-Rausch-Verhältnis.

Jacquinot-Vorteil

Weil man kein Gitter oder Prisma benötigt, braucht man auch keinen Spalt, es können Lochblenden verwendet werden und der Lichtstrahl behält seine runde Form (größerer Querschnitt), wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird.

Connes-Vorteil

Durch den eingebauten HeNe-Laser hat man einen Wellenlängenstandard, wodurch man nicht mit einem anderen Standard das Spektroskop auf die Wellenzahl kalibrieren muss. Der Laser ist ein Maßband und bestimmt zu jedem Zeitpunkt die Auslenkung des beweglichen Spiegels.