

Infrarotspektroskopie an katalytisch aktiven Oberflächen

Wissenschaftliche Hausarbeit

im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien
im Fach Chemie

angefertigt am Physikalisch-Chemischen Institut
der Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Rolf Goldstein

Gießen, im Juli 2005

Gutachter:
Prof. Dr. H. Over
Dr. G. Mellau

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Grundlagen der IR-Spektroskopie	3
1.2.1	Molekülschwingungen	3
1.2.2	Dipolmoment	6
1.2.3	Auswahlregeln	8
1.3	FT-IR-Spektroskopie	9
1.3.1	IR-Spektrum	10
1.3.2	Aufbau eines FT-Spektrometers	10
1.3.3	Das Interferogramm	21
1.3.4	Die Fourier-Transformation	22
1.3.5	Die Messung	26
1.3.6	Vorteile der FT-IR-Spektroskopie	29
2	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS)	31
2.1	Reflexion, Transmission und Polarisation	32
2.1.1	Die elektromagnetischen Eigenschaften des Lichts	32
2.1.2	Polarisation des Lichts	33
2.1.3	Reflexion und Brechung an isotropen Medien	34
2.1.4	Reflexion an metallischen Oberflächen	36
2.2	Streifender Einfall der Strahlung	37
2.3	Auswahlregel an der Metalloberfläche	39
2.4	Polarisations-Modulations-IRAS, eine effektive Erweiterung	40
3	Ru(0001) als Beispiel einer katalytisch aktiven Oberfläche	42
3.1	Der Ruthenium-Kristall	42

3.2	Katalyse und Adsorption	43
3.3	Energetische Aspekte	45
3.4	Kinetische Aspekte	48
3.4.1	Die Langmuir-Isotherme	49
3.5	Adsorption von CO auf Ru(0001)	50
4	Experiment	53
4.1	Apparative Grundlagen	53
4.1.1	UHV-Apparatur	53
4.1.2	Der Probenhalter	54
4.2	Probenpräparation und Messungen	60
4.3	Ergebnisse	62
4.4	Diskussion	67
4.4.1	Die Ru-CO-Bindung	67
4.4.2	Bedeckungsgrad	68
4.4.3	Temperatur	71
4.5	Zusammenfassung	71
5	Zusammenfassung	73
6	Danksagung	75
	Literaturverzeichnis	76
	Abbildungsverzeichnis	80
	Tabellenverzeichnis	81
A	Messwerte	I
B	Literatur zur Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie	IV
B.1	Grundlagen	IV
B.2	Anwendungen	IV
B.3	Veröffentlichungen von Karl Jacobi	V
B.4	Veröffentlichungen von Peter Jakob	V
C	Skript für den Versuch F28 des Fortgeschrittenenpraktikums	VII

1 Einführung

1.1 Einleitung

Katalysatoren besitzen in der heutigen Zeit einen großen Stellenwert. Die Tatsache, dass bereits kleine Mengen große Wirkung erzielen, ist besonders für die Wertschöpfung in der chemischen Industrie von zentraler Bedeutung. Als Beispiel sei die Ammoniak-Synthese nach Haber und Bosch genannt, die ohne den Einsatz von Katalysatoren unwirtschaftlich wäre.

Bereits in der Antike wurde Katalyse betrieben, wenn auch nur rein empirisch, denn Reaktionsabläufe waren nicht bekannt. Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts begannen sich Wissenschaftler dafür zu interessieren, dass bei manchen Reaktionen ein zusätzlicher Stoff vorhanden war, ohne den die Reaktion nicht ablief, der sich aber selbst nicht zu verändern schien. Besonders Säuren, Metalle und Metalloxide wurden als Katalysatoren eingesetzt. Das hat sich bis heute nicht geändert. Die bereits erwähnte Ammoniak-Synthese wird durch Eisen katalysiert. Auch der Abgaskatalysator im Auto enthält auf Keramikträger aufgebrachte Metallpartikel, um zu gewährleisten, dass die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen quantitativ verläuft und der in Stickoxiden gebundene Sauerstoff auf Kohlenstoffmonooxid und auf noch nicht oxidierte Kohlenwasserstoffe übertragen wird. Nur noch Stickstoff und Kohlenstoffdioxid bleiben als ungefährliche Gase zurück. In Anbetracht der Tatsache, dass die Umweltverschmutzung ein zentrales Problem der heutigen Zeit ist, stellen die Umsetzung toxischer Gase in umweltverträgliche Stoffe einen wichtigen Lösungsansatz dar. Derartige Gasreaktionen finden an den katalytisch aktiven Oberflächen der Metalle statt. Daher ist es wichtig zu verstehen, was genau an der Metalloberfläche passiert. Unter realen Bedingungen gestaltet sich das jedoch schwierig, weil die Systeme zu komplex sind. Es wurden vereinfachte Modellsysteme geschaffen in Form von Einkristallen unter Ultrahoch-Vakuum-Bedingungen. Diese idealisierten Bedingungen ergaben "pressure gap" (Drucklücke) und "materials gap" (Materiallücke).

Mittels geeigneter Messmethoden, die auch bei höheren Drücken reproduzierbare Ergebnisse erzielen, konnte dieses Problem für manche Systeme gelöst werden. Die Infrarot-Reflexions-Adsorptions-Spektroskopie (IRAS) gehört zu den Messmethoden, mit deren Hilfe es möglich ist, die Reaktionsmechanismen an katalytisch aktiven Oberflächen zu untersuchen und die Drucklücke zu überwinden.

In diesem Kapitel werde ich zunächst auf die Grundlagen der Schwingungsspektroskopie und der Fourier-Transformation eingehen, bevor ich in Kapitel 2 die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie im Detail erläutere. Als Beispiel einer katalysierten Reaktion habe ich die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an Ruthenium ausgewählt, welches eingehend erforscht worden ist. Im praktischen Teil meiner Arbeit (Kapitel 4) werde ich die Adsorption von CO auf Ruthenium in Abhängigkeit von der Bedeckung untersuchen.

1.2 Grundlagen der IR-Spektroskopie

Die Atome in Molekülen sind in der Lage zu schwingen. Dabei ändern sich Bindungswinkel oder Bindungslängen. Bewegen sich alle Atome des Moleküls mit gleicher Frequenz, spricht man von Normalschwingungen.[2] Die Schwingungszustände eines Moleküls sind gequantelt, durch Lichtabsorption eines bestimmten Energiebetrages kann eine Schwingungsanregung erfolgen. Geeignete Energien besitzen elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich. Gleichzeitig zur Schwingungsanregung kommt es zur Rotationsanregung. Weil die Rotationsanregung nur in der Gasphase bei permanenten Dipolen auftreten kann und damit für die IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie zu vernachlässigen ist, werde ich die Molekülrotation nicht näher erläutern.

1.2.1 Molekülschwingungen

1.2.1.1 Freiheitsgrade

Bei Molekülen treten drei Bewegungsarten auf:

- Translation (Bewegung des gesamten Moleküls in drei Raumdimensionen)
- Rotation (Drehung des Moleküls um die drei Raumachsen)
- Schwingung (oszillierende Bewegung einzelner Atome oder Atomgruppen innerhalb des Moleküls relativ zueinander)

Aufschluss über die Bewegungsmöglichkeiten eines Moleküls geben die so genannten Freiheitsgrade. Ein Molekül mit N Atomen besitzt $3N$ Freiheitsgrade. So hat z.B. CO sechs Freiheitsgrade:

- 3 x Translation in alle drei Raumrichtungen
- 2 x Rotation um die beiden Querachsen
- 1 x Schwingung

Lineare Moleküle wie CO haben $3N-5$, nichtlineare Moleküle $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade.[1] Bei CO tritt nur eine *Valenzschwingung*¹ ν auf, bei der sich die Bindungslänge der Atome ändert. *Deformationsschwingungen* δ kommen durch Änderung der Bindungswinkel zustande, ohne dass sich dabei die Bindungslängen ändern. *Torsionsschwingungen* τ ergeben sich aus der Winkeländerung zwischen zwei Ebenen, die eine Bindung gemeinsam haben. Die genannten Schwingungsformen werden als Normalschwingungen zusammengefasst.[2]

1.2.1.2 Schwingungsfrequenz und potentielle Energie eines Moleküls

Die Eigenschwingung in einem Molekül kann durch die klassische Mechanik erklärt werden. Die Atome werden als Massepunkte angesehen, die nicht starr sondern über masselose Federn miteinander verbunden sind². Das Molekül ist im idealen Fall ein harmonischer Schwinger, für welchen das Hook'sche Gesetz gilt:

$$F = -k \cdot r \quad (1.1)$$

F = rücktreibende Kraft
 k = Federkonstante
 r = Auslenkung

Die Frequenz ν der Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls lässt sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (1.2)$$

λ = Wellenlänge
 m_1 = Masse von Atom 1
 m_2 = Masse von Atom 2

Die potentielle Energie E_{pot} eines Schwingers ist nach den Gesetzen der klassischen Mechanik definiert als

$$E_{pot} = \frac{1}{2} k \cdot r^2 \quad (1.3)$$

¹Die Valenzschwingung ist gleich zu setzen mit dem Ausdruck "Streckschwingung".

²Dieses Modell ist eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse innerhalb eines Moleküls.

E_{pot} kann unendlich viele Werte annehmen, doch in der Quantenmechanik gibt es diskrete Energieniveaus³. Für den Fall eines harmonischen Oszillators sind die Energieniveaus E_i im gleichen Abstand zueinander.

$$E_i = h \cdot \nu_s \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (1.4)$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum [$h = 6,62607 \cdot 10^{-34} Js$]

v_i = Schwingungsquantenzahl

ν_s = Schwingungsfrequenz

v_i ist die Schwingungsquantenzahl. Für Schwingungsübergänge gilt die Dipol-Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$. Im Fall eines anharmonischen Oszillators, wie es für Moleküle in der Realität zutrifft, sind die Abstände der Energieniveaus zueinander nicht mehr gleich groß. Nähern sich die Kerne eines zweiatomigen Moleküls, steigt die Abstoßung sehr stark an, entfernen sie sich voneinander, ist ein asymptotischer Kurvenverlauf zu beobachten. Die Abstände der Energieniveaus werden mit steigender potentieller Energie kleiner [3].

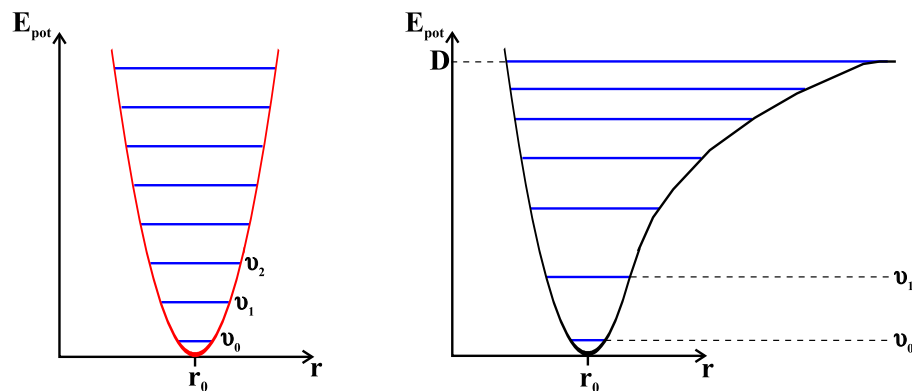


Abbildung 1.1: Energiediagramm eines harmonischen (links) und anharmonischen (rechts) Potentials. r stellt den Abstand der beiden Massen zueinander dar, r_0 ist der Gleichgewichtsabstand, D ist die Dissoziationsenergie des Moleküls.

1.2.1.3 Anregung einer Molekülschwingung

Ein Molekül befindet sich in einem Grundzustand. Das Energieniveau der Schwingung ist in diesem Fall v_0 . Nimmt das Molekül einen gewissen Energiebetrag auf,

³Die exakte Schwingungsgleichung wird von der Schrödinger-Gleichung abgeleitet, die im Falle eines harmonischen Oszillators nur für diskrete Energiewerte lösbar ist.

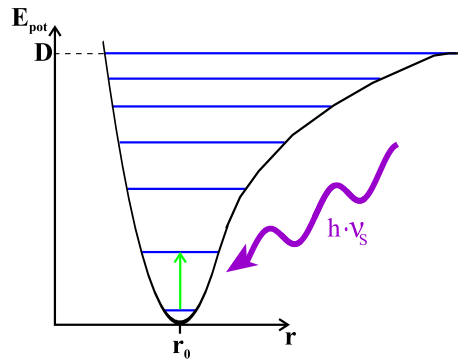


Abbildung 1.2: Anregung einer Grundschiwingung durch IR-Strahlung

kann es den angeregten Schwingungszustand ν_1 erreichen. Die Energiedifferenz kann durch Lichtquanten im Infrarotbereich überwunden werden. Die Schwingungsfrequenz ν_s ist charakteristisch für ein Molekül und ermöglicht die Identifizierung verschiedener chemischer Verbindungen mittels Infrarot-Spektroskopie. Die im gemessenen Spektrum auftretenden Absorptionsbanden hängen einerseits von den Quantenbedingungen eines Moleküls ab. Zum anderen ist die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feldvektor der elektromagnetischen Strahlung und dem Dipolmoment des Moleküls ausschlaggebend für das Auftreten und die Intensität der Banden. Nur eine Änderung des Dipolmoments führt zur Absorption. Die Absorptionsbanden der Schwingungen finden sich in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 4000cm^{-1} .

1.2.2 Dipolmoment

Wirkt eine Kraft auf einen Körper, so wird dieser geradlinig beschleunigt. Wird der Körper an einem Punkt festgehalten, resultiert eine Rotationsbewegung des Körpers um den Befestigungspunkt. Die Drehbewegung ist verursacht durch das Drehmoment D .

$$\vec{D} = \vec{r} \cdot \vec{F} \quad (1.5)$$

Analog zum Drehmoment in der Mechanik verhalten sich die elektrischen Kräfte an starr miteinander verbundenen ungleichnamigen Ladungen. Das Drehmoment kommt in diesem Fall durch zwei Kräfte zustande, die in entgegengesetzte Richtung wirken. Für das Drehmoment gilt allgemein:

$$D = \sum_i r_i \cdot F_i \cdot \sin\alpha_i \quad (1.6)$$

Die an den Ladungen angreifenden Kräfte ergeben sich jeweils aus dem Produkt der Ladung und der elektrischen Feldstärke.

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \quad (1.7)$$

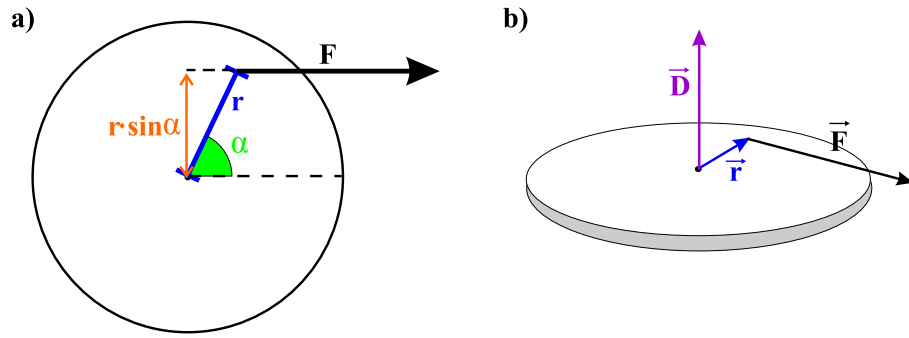


Abbildung 1.3: Zur Definition des Drehmoments. a) Aufsicht auf eine Kreisscheibe, b) Vektorcharakter des Drehmoments

Zwei entgegengesetzte Ladungen $q_1 = q$ und $q_2 = -q$ im Abstand r zueinander werden als Dipol bezeichnet. Wird Gl. (1.6) in Gl. (1.7) eingesetzt, erhalten wir unter der Berücksichtigung, dass die Kräfte senkrecht zur Ebene angreifen, in der die Ladungen liegen, d.h. der Hebelarm $\frac{r}{2} \cdot \sin 90^\circ = \frac{r}{2}$ ist, ein Drehmoment

$$\begin{aligned} D &= \frac{r}{2} \cdot (F_1 - F_2) \\ D &= \frac{r}{2} \cdot (q_1 E - q_2 E) \\ D &= \frac{r}{2} \cdot (qE - (-q)E) \end{aligned}$$

$$D = r \cdot q \cdot E \quad (1.8)$$

Das Produkt aus Ladung und Abstand der Kräfte zueinander wird als Dipolmoment bezeichnet und beschreibt die Stärke der Ladungstrennung in einem Molekül.

$$\mu = r \cdot q \quad (1.9)$$

Je größer die Ladung q bzw. je größer der Abstand r , desto höher ist auch das Dipolmoment. Gl. (1.8) in Gl. (1.9) eingesetzt ergibt

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{E} \quad (1.10)$$

Gl. (1.10) beschreibt die Wirkung eines elektrischen Feldes auf ein Dipol. Dipolare Moleküle, wie z.B. Wasser, besitzen aufgrund der ungleichen Verteilung der Ladung ein permanentes Dipolmoment. In einem elektrischen Feld führen frei bewegliche Moleküle Rotations- und gleichzeitig Schwingungsbewegungen aus. Die nötige Energie dazu entstammt dem elektrischen Feld. Wasser ist ein Dipol. Die Ladungsschwerpunkte fallen nicht zusammen. Sie sind in Abbildung 1.5 als die Ladungen q_1 und q_2

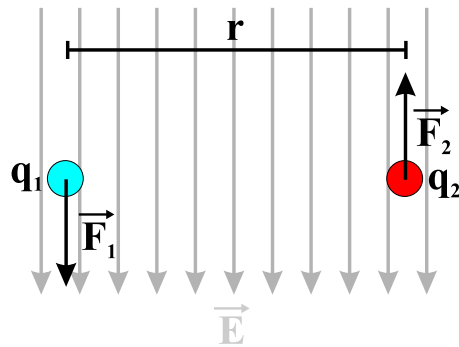


Abbildung 1.4: Einfluss eines E-Feldes auf das Drehmoment eines Moleküls.

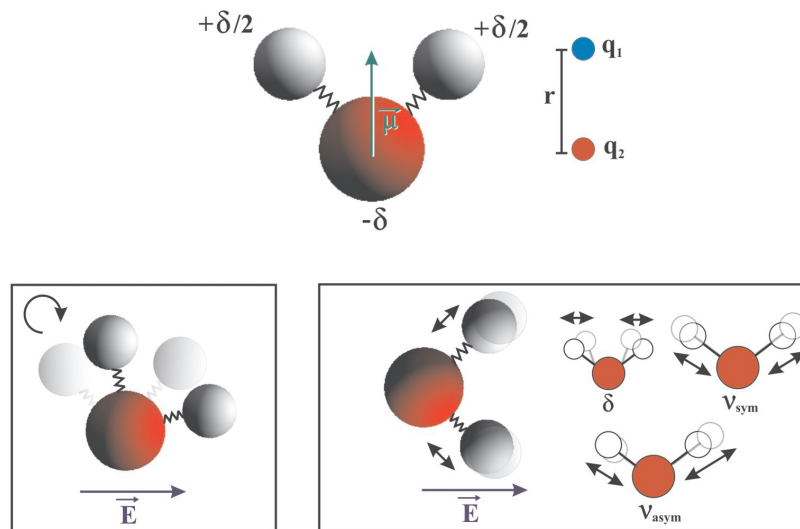


Abbildung 1.5: Wasser als permanentes Dipol. Bei Einwirkung eines elektrischen Feldes auf das Molekül kommt es zu Rotation und Schwingung.

dargestellt, die sich im Abstand r zueinander befinden. Bei Einwirkung eines elektrischen Feldes, welches zeitlich variiert, wird das Molekül in Rotation und Schwingung versetzt.

1.2.3 Auswahlregeln

Anhand von Auswahlregeln kann eine Vorhersage getroffen werden, welche Schwingungen IR-aktiv sind. Die allgemeine Auswahlregel besagt, dass Schwingungen IR-aktiv sind, wenn sich während der Anregung das Dipolmoment ändert. Das geht daraus hervor, dass elektromagnetische Strahlung nur mit einem oszillierenden Dipol wechselwirken kann. Bei oszillierenden Dipolen ändert sich das Dipolmoment zeitlich. Energieaustausch zwischen Strahlung und Materie erfolgt über den Vektor der elektrischen Feldstärke. Absorption von Strahlung durch Molekülschwingungen

und somit die Änderung des Dipolmoments kann verstanden werden als Energieaustausch zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Für die spezielle

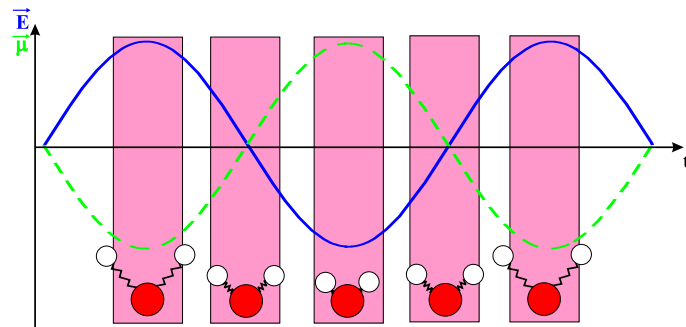


Abbildung 1.6: Wechselwirkung zwischen E-Vektor der einfallenden IR-Strahlung und Dipolmoment des Moleküls. Frequenz des E-Vektors und des Dipolmoments müssen übereinstimmen, um eine Anregung in einen höheren Schwingungszustand zu erreichen

Auswahlregel gilt:

$$\Delta v = \pm 1$$

Es gibt eine weitere Auswahlregel für Metalloberflächen, die in der IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie gilt. Auf diese werde ich im nächsten Kapitel eingehen.

1.3 FT-IR-Spektroskopie

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der FT-IR-Spektroskopie, einer Messmethode, welche der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) zugrunde liegt, grob erläutert werden. Ich habe auf Herleitungen und grundlegende mathematische Definitionen, die zum genauen Verständnis notwendig sind, verzichtet, da der Schwerpunkt meiner Arbeit auf der didaktischen Darstellung der FT-IR-Spektroskopie liegt und zu viele Gleichungen vom Wesentlichen ablenken. Die genannten Werte für Laser, Spiegelweg, Auflösung, sowie die Beispiele für Strahlungsquellen sind auf das Bruker IFS 120 HR bezogen. Die wichtigsten Einheiten eines FT-IR-Spektrometers stellen Strahlungsquelle, das Michelson-Interferometer, der Detektor und der Computer dar. Zur Analyse der Messsignale wird die Fourier-Transformation (FT) verwendet.

1.3.1 IR-Spektrum

Infrarot liegt im elektromagnetischen Spektrum im Wellenlängenbereich zwischen 1mm und 800nm . In der IR-Spektroskopie wird aber häufig eine andere Größe statt der Wellenlänge verwendet. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist definiert als:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (1.11)$$

Im langwelligen Bereich grenzt an das Spektrum des sichtbaren Lichts das nahe Infrarot, das ferne Infrarot geht in die Mikrowellenstrahlung über. Das mittlere Infrarot umfasst den wichtigsten Spektralbereich für die meisten Schwingungsabsorptionen. In Tabelle 1.1 sind die verschiedenen IR-Bereiche zusammengefasst.

Bereich	Wellenzahl [cm^{-1}]	Art der Anregung
nahes IR	12800-4000	Oberschwingungen
mittleres IR	4000-200	Normal-, Gruppenschwingungen
fernes IR	<200	Rotation

Tabelle 1.1: Einteilung der Infrarotstrahlung

1.3.2 Aufbau eines FT-Spektrometers

1.3.2.1 Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle werden thermische Strahler eingesetzt, welche entsprechend der Planckschen Strahlungsverteilung Hohlraumstrahlung im Infrarot- und sichtbaren Bereich emittieren. Die Intensitäten sind jedoch nicht so hoch wie im idealen Fall eines schwarzen Strahlers. Das Emissionsmaximum ist temperaturabhängig. Aus Abbildung 1.7 geht hervor, dass die Energiedichte in Richtung kurzwelliger, hochfrequenter Strahlung rasch, bei größeren Wellenlängen jedoch flacher abfällt. Das Bruker IFS 120 HR besitzt drei verschiedene Strahlungsquellen. Die Halogenlampe ist eine Quelle, bei der ein mit elektrischer Spannung belegter Wolframdraht in Schutzatmosphäre Strahlung im sichtbaren und mittleren Infrarotbereich emittiert. Der Globalar (von engl.: glow bar = Glühstab) besteht aus einem Stab oder einer Wendel aus Siliciumcarbid. Er wird für den mittleren IR-Bereich eingesetzt. Für das ferne Infrarot wird ein Quecksilber-Lichtbogen verwendet.

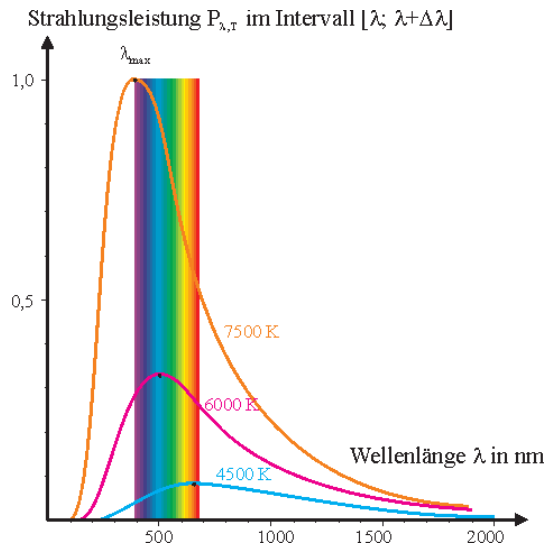


Abbildung 1.7: Spektrale Verteilung der Hohlraumstrahlung bei verschiedenen Temperaturen

1.3.2.2 Michelson-Interferometer

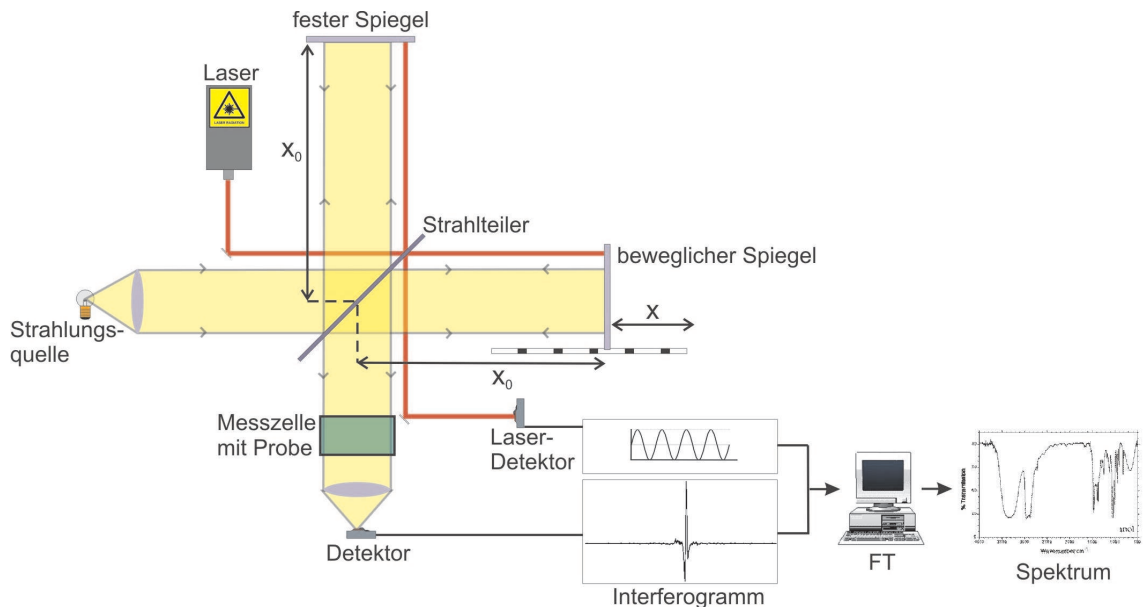


Abbildung 1.8: Aufbau eines FT-IR-Spektrometers

Bei den kommerziellen FT-IR-Spektrometern wie das Bruker IFS 120 HR schließt an die Strahlungsquelle das Michelson-Interferometer an, dessen Hauptkomponenten ein Strahlteiler, ein fixierter und ein verschiebbarer Spiegel sind. Der Strahlteiler ist ein teildurchlässiger Spiegel und hat im idealen Fall einen Transmissions- und Reflexionsgrad von jeweils 0.5, d.h. eine Hälfte der eintretenden Strahlung geht durch den Teiler, die andere Hälfte wird reflektiert. Um stets eine optimale Aufteilung des von der Strahlungsquelle kommenden Strahls zu erhalten, muss der Strahlteiler in seiner Materialwahl auf nahes, mittleres bzw. fernes Infrarot eingestellt sein.

Typ	$\tilde{\nu}_{max}$	$\tilde{\nu}_{min}$
SiO_2	15600	2700
CaF_2/Fe_2O_3	12000	1200
KBr/Ge	6500	450
CsI/Ge	7000	220

Tabelle 1.2: Nutzbare Spektralbereiche verschiedener Strahlteiler (in $[cm^{-1}]$)

In der Regel setzt sich der Strahlteiler aus 3 Schichten zusammen. Zwischen zwei IR-transparenten Substraten ist eine Reflexionsschicht aufgedampft. Neben dem Strahlteiler befinden sich im Michelson-Interferometer zwei Spiegel, einer davon ist fest installiert, der andere ist über einen präzisen Antrieb entlang des optischen Strahlungsweges verschiebbar. Die folgende Diskussion bezieht sich auf Abbildung 1.8. Trifft der IR-Strahl auf den Strahlteiler, wird er aufgeteilt. Ein Teilstrahl gelangt zum festen Spiegel und wird dort zum Strahlteiler zurückreflektiert, der andere Teilstrahl trifft auf den verschiebbaren Spiegel und wird ebenfalls zum Strahlteiler reflektiert. Die Wellen beider reflektierter Strahlen interferieren miteinander. Die Interferenz kann konstruktiv bzw. destruktiv sein. Dies hängt vom Gangunterschied der einzelnen Wellenlängen ab, der aus der Wegdifferenz Δx resultiert. Zwecks einer allgemeinen Erläuterung dieses Phänomens betrachte ich den monochromatischen Strahl des HeNe-Lasers, der sich im Interferometer befindet und die gleiche Weglängendifferenz der Teilstrahlen erfährt wie bei dem polychromatischen IR-Strahl. Der optische Weg vom Strahlteiler zum fixierten Spiegel sei definiert als x_0 . Für die Phasendifferenz zweier Punkte auf den Teilwellen, die um

$$\Delta x = 2x_0 - 2x \quad (1.12)$$

d.h. die Auslenkung des verschiebbaren Spiegels, voneinander entfernt sind, gilt

$$\varphi = 2\pi\Delta x/\lambda \quad (1.13)$$

Wenn sich beide Spiegel im Abstand x_0 vom Strahlteiler befinden, legen die geteilten monochromatischen Strahlen den gleichen Weg zurück, bevor sie am Strahlteiler

interferieren. Der Gangunterschied beträgt dann $\Delta x = 0$ und es kommt zu einer konstruktiven Interferenz. Nach Gl. (1.13) kann Δx auch ein Vielfaches der Wellenlänge sein.

$$\varphi = 0, 2\pi, 4\pi, 6\pi, \dots \quad \text{bzw.} \quad \Delta x = 0, \lambda, 2\lambda, 4\lambda, \dots \quad (1.14)$$

Anders verhält es sich bei einem Gangunterschied von einer halben Wellenlänge.

$$\varphi = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots \quad \text{bzw.} \quad \Delta x = \frac{\lambda}{2}, 3\frac{\lambda}{2}, 5\frac{\lambda}{2}, \dots \quad (1.15)$$

Die Teilwellen löschen sich aus und es kommt zu einer destruktiven Interferenz. Die konstruktive und destruktive Interferenz zweier Wellen gleicher Frequenz und Amplitude sei in Abbildung 1.9 zusammengefasst.

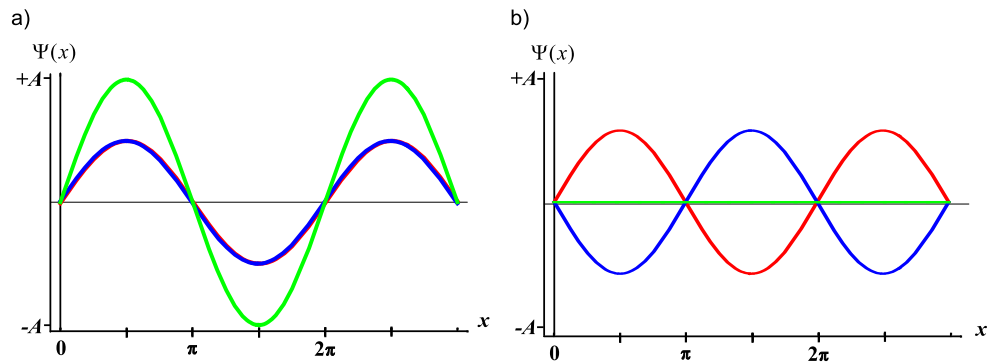


Abbildung 1.9: Interferenz zweier Teilbündel (rot/blau). a) konstruktive Interferenz aufgrund gleicher Phase, b) destruktive Interferenz wegen einer Phasendifferenz $\varphi = \lambda$

Der IR-Strahl ist allerdings polychromatisch, und besteht somit aus vielen Wellenlängen, die ein kontinuierliches Spektrum ergeben. Jede Wellenlänge erfährt für sich die oben beschriebene Interferenz analog zu der des Laserstrahls. Entsprechend überlagern sich die Interferenzen der einzelnen Wellenlängen zusätzlich. Eine solche Überlagerung als Summierung für drei verschiedene Wellenlängen ergibt den in Abb. 1.10 dargestellten Intensitätsverlauf als Funktion der Spiegelverschiebung. Der Nullpunkt des Spiegelwegs ($x = 0$) ist der Ort, an dem beide Interferometerarme gleich lang sind. Dort besitzen alle Wellen die Phasendifferenz Null und überlagern sich deshalb konstruktiv. Im Interferogramm ist ein scharfer Peak höchster Intensität

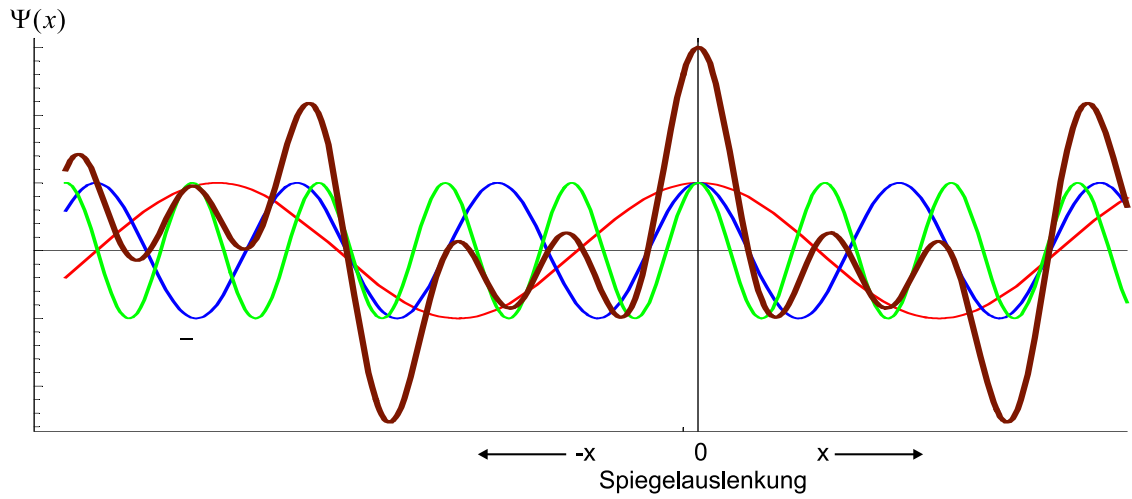


Abbildung 1.10: Resultierender Intensitätsverlauf (braun) für die Überlagerung der Interferenzmuster dreier Wellenlängen (grün, blau, rot) in Abhängigkeit der Retardierung des beweglichen Spiegels

zu erkennen. Mit zunehmendem Spiegelweg x ergeben sich um diesen Peak herum abgeschwächte Nebenmaxima. Im Interferogramm ist die Nullstellung des Spiegels als "Centerburst" (auch als **Zero Path Difference point ZPD** bezeichnet) zu erkennen. Die spektrale Information des Interferogramms befindet sich in den seitlichen Regionen.

1.3.2.3 Detektor

Detektoren sind Strahlungsempfänger, welche die eingehende Intensität der IR-Strahlung in elektrische Impulse umwandeln. Analog zu den Strahlungsquellen gibt es verschiedene Varianten, deren Auswahl sich nach dem aufzunehmenden Spektralbereich richtet. Es gibt für Detektoren eine charakteristische Kenngröße, die spezifische Detektivität D^* , welche definiert ist als

$$D^* = F_D^{1/2} / NEP \quad (1.16)$$

F_D = Detektoroberfläche in $[cm^2]$

NEP = rauschäquivalente Leistung in $[W \cdot Hz^{-1/2}]$

Für die rauschäquivalente Leistung NEP eines Detektors gilt

$$NEP = \Phi / (\Delta f^{1/2} \cdot S/N) \quad (1.17)$$

- Φ = Strahlungsleistung in [W]
 Δf = elektrische Bandbreite in [Hz]
 S/N = Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S=signal, N=noise)

Die rauschäquivalente Leistung NEP ist ein Maß dafür, welche minimale optische Leistung nachgewiesen werden kann. Sie ist in besonderem Maße von dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis abhängig. Es handelt sich um den Quotienten aus Amplitude des übertragenen Signals zur Rauschamplitude. Je größer das S/N ist, umso weniger wird das Nutzsignal vom Rauschen überlagert. Um das Eigenrauschen eines Detektors gering zu halten, werden manche Typen gekühlt, weil bei niedrigen Temperaturen entsprechend der Planck'schen Strahlungsverteilung die Intensität der Photonenemissionen eines Detektors sinkt. Für unsere Messungen wird ein Indium-

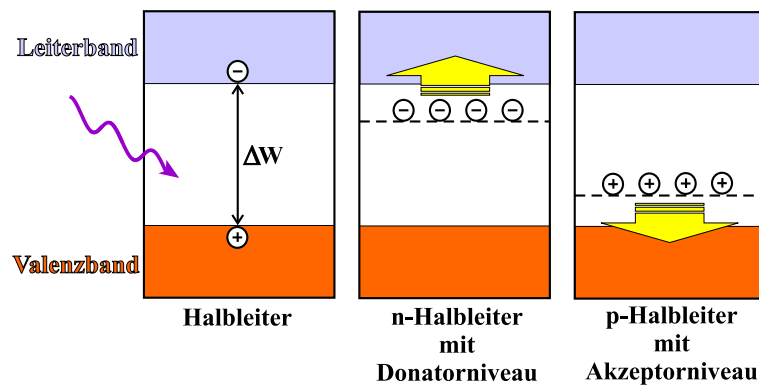


Abbildung 1.11: Bandschema eines herkömmlichen Halbleiters und den dotierten Varianten

Antimonit-Detektor (InSb-Detektor) verwendet, der zu den photovoltaischen Detektoren zählt. Der Detektor ist eine Photodiode und besteht aus zwei unterschiedlich dotierten Halbleiterschichten, die unmittelbar aneinander grenzen. Halbleiter besitzen ein Valenz- und ein unbesetztes Leitungsband. Dazwischen liegt eine verbotene Zone. Durch Anregung eines Photons, welches genau den Energiebetrag zum Überwinden der verbotenen Zone besitzt, wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Im Valenzband bleibt ein fehlendes Elektron, ein so genanntes Loch, zurück. Der Halbleiter besitzt nun Ladungsträger, die den elektrischen Strom leiten. Bei einem n-Halbleiter stellen die Donatorniveaus bereits Elektronen zur Verfügung, die einen wesentlich geringeren Energiebetrag benötigen, um in das Leitungsband zu gelangen. p-Halbleiter besitzen ein Akzeptorniveau mit positiven Löchern. Bei Anregung werden Elektronen aus dem Valenzband auf dieses Niveau gehoben, wodurch die Löcher in das Valenzband wandern.

Eine Photodiode setzt sich aus p- und n-dotierten Halbleiterschichten zusammen, die einen p/n-Übergang bilden. Im Grenzgebiet diffundieren Elektronen aus dem n-Leiter und rekombinieren mit Löchern im p-Leiter, bis sich ein Kontaktpotential aufgebaut hat, welches die weitere Diffusion der Elektronen verhindert. Trifft ein

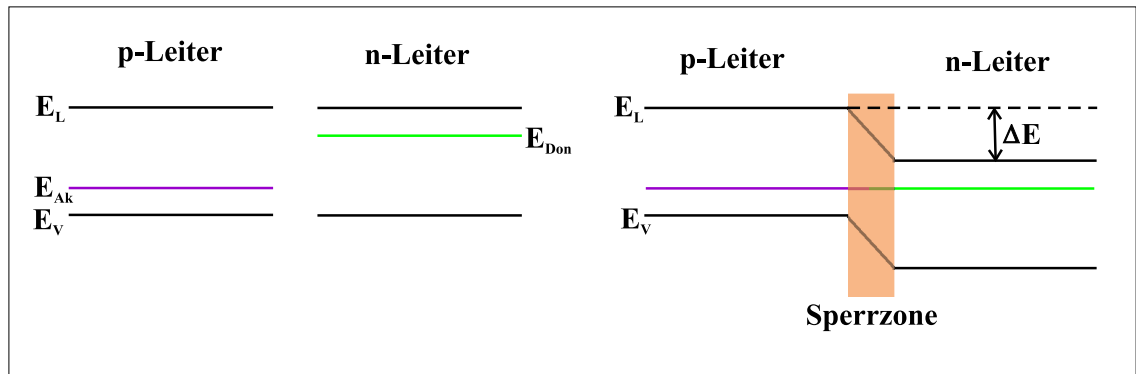


Abbildung 1.12: Entstehung eines Kontaktpotentials ΔE im p/n-Übergang. Links sind die Bändermodelle beider Halbleitervarianten dargestellt, rechts das Bandschema nach Kontakt der p- und n-dotierten Schicht

Lichtquant auf die dotierten Halbleiterschichten, dessen Energie groß genug ist den Bandabstand ΔW zu überwinden, kann ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband wechseln. Dadurch kommt es zur Erzeugung von einem Elektronen-Loch-Paar. Infolge des Kontaktpotentials wandern die Elektronen im Raumladungsfeld in das n-Gebiet und die Löcher in das p-Gebiet. Dieses Phänomen wird als innerer Photoeffekt bezeichnet. Werden p- und n-Schicht über einen äußeren Leiter miteinander verbunden, fließt ein messbarer Photostrom. Um Infrarotstrahlung zu detektieren,

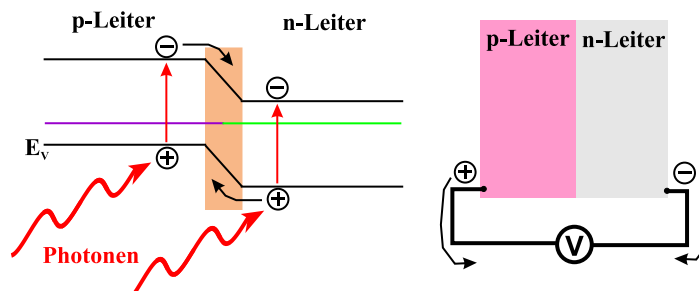


Abbildung 1.13: Detektion von Photonen in einer Photodiode. Es entstehen Elektronen-Loch-Paare. Durch das Kontaktpotential werden Elektronen zum n-Leiter beschleunigt, Löcher zum p-Leiter.

bedarf es einer zu überwindenden Bandlücke $\ll 1\text{eV}$. Der InSb-Detektor besitzt bei

77K einen Bandabstand $\Delta W = 0,23\text{eV}$. Nach der Gleichung

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} \quad (1.18)$$

- λ_0 = Grenzwellenlänge für den Photoeffekt
- h = Planck'sches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}\text{Js}$)
- E_g = Energielücke in [eV] ($1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{J}$)

ergibt sich eine Grenzwellenlänge $\lambda_0 = 5,4\mu\text{m}$ bzw. eine Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1850\text{cm}^{-1}$. Der InSb-Detektor ist einsetzbar bis zu einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 9200\text{cm}^{-1}$.

1.3.2.4 Optische Filter

Optische Filter stellen eine wichtige Komponente in der Spektroskopie dar. Sie verbessern das Signal/Rausch-Verhältnis, weil mit deren Hilfe Signale außerhalb des Messbereichs stark gedämpft werden können. Filter beeinflussen Amplitude und Phase des Lichts. Es werden zwei wesentliche Typen von Filtern unterschieden. Das Bandpassfilter besitzt ein breites Durchlassband, welches beiderseits durch Sperrbereiche abgegrenzt ist. Zu den Kantenfiltern gehören Langpass- und Kurzpassfilter. Hier schließt sich an einen Durchlassbereich ein Sperrbereich an oder umgekehrt.

Entscheidend für einen Filter ist der Verlauf der Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Viele Firmen bieten die Möglichkeit, kundenspezifische Filter herzustellen. Um die Anforderungen eines Filters zu definieren, bedient man sich bestimmter Kenngrößen. Für alle hier genannten Filtertypen gibt es so genannte Cut-on- und Cut-off-Werte, die durch den Maximalwert der Transmission in Prozent ergänzt werden. 50 % Cut-on = 900nm bedeutet z.B., dass das Filter bei einer Wellenlänge von 900nm eine Transmission von 50 % hat, die mit der Wellenlänge noch wächst. Analog gilt für ein Filter, bei dem die Transmission bei einer Wellenlänge von 3000nm auf 50 % gefallen ist, 50 % Cut-off = 3000nm. Für einen Bandpassfilter gibt es zwei weitere Kenngrößen. HWB bezeichnet die Halbwertsbreite bzw. das Durchlassband, welches sich innerhalb der Grenzen 50 % Cut-on und 50 % Cut-off befindet. Das arithmetische Mittel der Grenzwellenlängen bei 50 % Transmission ergibt die Mittelwellenlänge des Bandpasses, auch CWL genannt (engl.: Central Wave Length). Für die Verwendung eines Filters ist auch die Kurvenform bzw. Kantenteilheit wichtig. Sie wird als **SLOPE** bezeichnet und ergibt sich aus

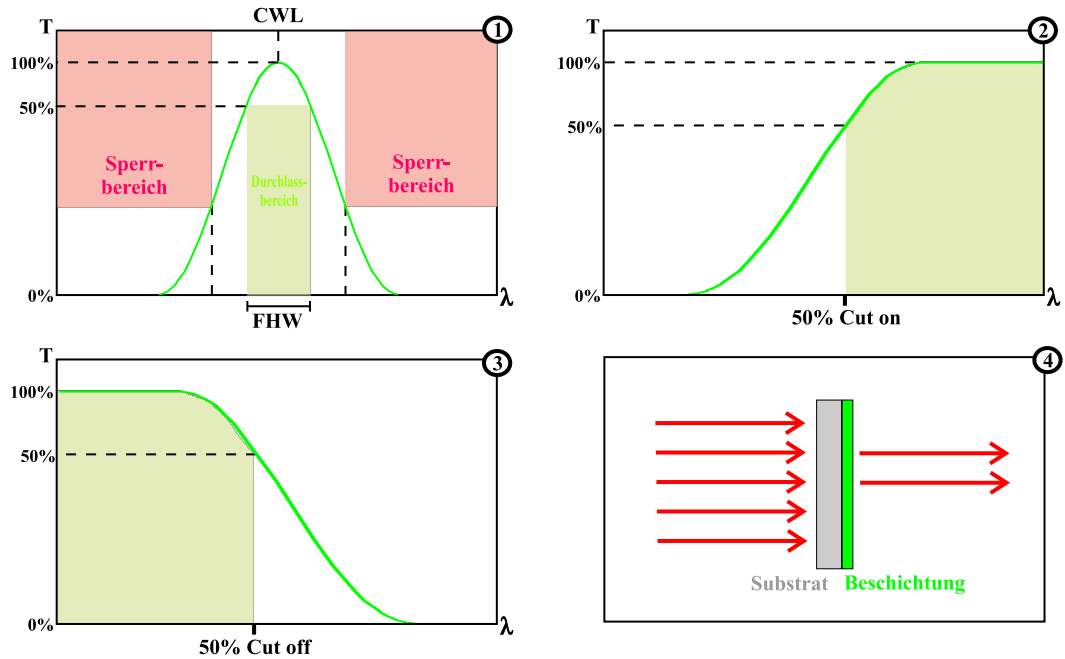


Abbildung 1.14: Transmissionskurven eines (1) Bandpass-, (2) Langpass- und (3) Kurzpassfilters; (4) Skizze über Aufbau und Funktion eines Filters.

$$\%SLOPE = \frac{\lambda(80\%T_{max}) - \lambda(5\%T_{abs})}{\lambda(5\%T_{abs})} \cdot 100\% \quad (1.19)$$

$\lambda(80\%T_{max})$ = Wellenlänge bei 80% der maximalen Transmission T_{max}

$\lambda(5\%T_{abs})$ = Wellenlänge bei 5% der absoluten Transmission T_{abs}

Das Profil eines Filters erhält man über die Transmissionskurve. Dabei wird die Transmission T als logarithmische ($\log T$) oder diabatische ($1 - \log(\log \frac{1}{T})$) Koordinate angegeben, die Wellenlänge wird immer linear aufgetragen. Der Vorteil dieser Darstellung liegt in der Spreizung kleiner und großer Transmissionswerte.

Das Vermögen eines Filters bestimmte Wellenlängen nicht durch zu lassen, beruht auf Absorption, Reflexion und Interferenz. Durch den Einsatz bestimmter Materialien können individuelle Filter hergestellt werden.[17]

Meine Aufgabe war es, Filter für einen Bereich zu finden, in dem Banden von CO- und OH- Streckschwingungen auf einer (110)- RuO_2 -Oberfläche gemessen werden können. Es sind Schwingungen in einem Wellenzahlbereich von $1800 - 4000 cm^{-1}$ zu erwarten [7]. Theoretisch können die folgenden Materialien eingesetzt werden. Optische Fenster aus Saphir (Al_2O_3) besitzen einen Transmissionsbereich von $1818 - 59000 cm^{-1}$. Germanium-Fenster transmittieren je nach Schichtdicke zwischen 434 und $5555 cm^{-1}$. Um Transmissionskurven nach Wunsch zu erhalten, werden von den

Herstellern verschiedene Materialien miteinander kombiniert. Dabei wird hauptsächlich im Verfahren der direkten Beschichtung auf ein Substrat, welches aus Gläsern, Kristallen, Metallen, Si-Wafern oder Quarz besteht, eine oder mehrere Schichten aufgedampft. Diese bestehen meist aus Halbleitern, Epoxiden oder Halogeniden. Die eingeholten Angebote der Firmen sind in Tabelle 1.3 zusammengefasst.

Anbieter	Art des Filters	50%Cuton	50%Cutoff	Transmission	Durchmesser	Preis in Euro	Lieferzeit
LOT Oriel	Bandpass	4000cm ⁻¹	1730cm ⁻¹	> 70%	25mm (gefasst)	600	ca. 8 Wochen
LOT Oriel	Langpass	4000cm ⁻¹	-	-	25, 4mm	315	ca. 2 Wochen
LOT Oriel	Fenster	4000cm ⁻¹	8340cm ⁻¹	-	25, 4mm	275	ab Lager
LOT Oriel	Fenster	4000cm ⁻¹	1730cm ⁻¹	-	25mm	48	ab Lager
Laser Components GmbH	Bandpass	4000cm ⁻¹	1730cm ⁻¹	-	25mm (gefasst)	555	4-5 Wochen

Tabelle 1.3: Angebote zu Langpass- und Bandpassfiltern verschiedener Anbieter

1.3.3 Das Interferogramm

Gelangt die IR-Strahlung nach dem Passieren der Messzelle auf den Detektor, werden elektrische Signale erzeugt. Die Signale werden in den Computer eingelesen. Hier entsteht ein digitales Abbild des Interferogramms, welches die detektierte Intensität des IR-Strahls in Abhängigkeit von der Verstellung x des verschiebbaren Spiegels beschreibt. Das Interferogramm für den monochromatischen Strahl des He-Ne-Lasers lässt sich durch eine Cosinus-Funktion beschreiben.

$$I(x) = S(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) \quad (1.20)$$

Durch Integration erhält man ein Interferogramm für eine polychromatische Strahlungsquelle.

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) \cdot d\tilde{\nu} \quad (1.21)$$

Da es sich bei Gleichung (1.21) um eine symmetrische Funktion handelt, kann sie umgeschrieben werden in

$$I(x) = 2 \cdot \int_0^{+\infty} S(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) \cdot d\tilde{\nu} \quad (1.22)$$

Im tatsächlichen Spektrometer ist die Retardierung begrenzt. Das Bruker IFS 120 HR besitzt einen maximalen Spiegelweg $x_{max} = 292cm$, was einem maximalen optischen Gangunterschied (= **MOPD**, maximal optical path difference) von $584cm$ entspricht. Mit der Gleichung

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2x_{max}} = \frac{1}{MOPD} \quad (1.23)$$

ist die maximale Auflösung des Spektrometers gegeben. Sie beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 0,00168cm^{-1}$. Allgemein ist die Auflösung durch das so genannte Rayleigh-Kriterium definiert. Demnach sind zwei Wellenlängen noch genau dann voneinander zu trennen, wenn die Hauptmaxima der Beugungsmuster mindestens um eine Wellenlänge verschoben sind. Heute ist es jedoch mit Berechnungen möglich auch zwei Wellenlängen voneinander zu trennen, wenn der Wellenlängenunterschied der beiden Wellen kleiner als $\lambda/2$ ist. Für Spektrometer ist der **FWHM**-Wert (engl., full with half maximum) des **ILS** (engl., instrumental line shape) eine weitere Möglichkeit, die Auflösung anzugeben. Eine Erklärung erfolgt in Kapitel 1.3.4.2.

1.3.4 Die Fourier-Transformation

Das mathematische Verfahren der Fourier-Transformation (FT) wird häufig in den Natur- und Ingenieurwissenschaften verwendet. Sie dient der Analyse von Messsignalen, und zerlegt periodische Signale in ihre Frequenzkomponenten. Mittels FT ist es daher möglich aus dem Interferogramm $I(x)$ das Spektrum $S(\tilde{\nu})$ zu berechnen. Es gilt:

$$S(\tilde{\nu}) = 2 \cdot \int_0^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) \cdot dx \quad (1.24)$$

bzw. in komplexer Form

$$S(\tilde{\nu}) = 2 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-2\pi i \tilde{\nu} x} \cdot dx \quad (1.25)$$

Weil aber die Werte des Interferogramms $I(x)$ nur in bestimmten Spiegelpositionen x aufgenommen werden, zwischen denen die Funktion $I(x)$ nicht definiert ist, muss eine diskrete Fourier-Transformation (DFT) erfolgen. Aus Gl. (1.25) ergibt sich

$$S(k \cdot \Delta\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta x) e^{2\pi i n k / N} \quad (1.26)$$

N = Anzahl an Abtastpunkten

n = Abtastwert

In Gl. (1.26) sind die kontinuierlichen Variablen x und $\tilde{\nu}$ ersetzt durch

$$x = n \cdot \Delta x \quad \text{und} \quad \tilde{\nu} = k \cdot \Delta\tilde{\nu} \quad (1.27)$$

und der Zusammenhang

$$\Delta\tilde{\nu} = 1/(N \cdot \Delta x) \quad (1.28)$$

ist berücksichtigt. Praktisch wird Gl. (1.26) selten verwendet, da in der Regel N^2 Rechenoperationen notwendig sind und die DFT damit sehr zeitaufwendig ist. Durch sogenannte Fast-Fourier-Transformationen (FFT) wie z.B. der von COOLEY und TUKEY kann der Rechenaufwand reduziert werden. Mittels spezieller Algorithmen erfolgt eine Verkürzung der komplexen Multiplikationen und Sinus-Kosinus-Berechnungen. Doch mit der Vereinfachung sind gewisse Voraussetzungen zu erfüllen. Bei der FFT nach Cooley-Tukey darf N nur Werte annehmen, die ganzzahlige Exponenten zur Basis 2 sind. In der Praxis ist das meistens nicht der Fall, durch Anhängen von Nullen an das Ende des Interferogramms kann diese Bedingung jedoch erfüllt werden.

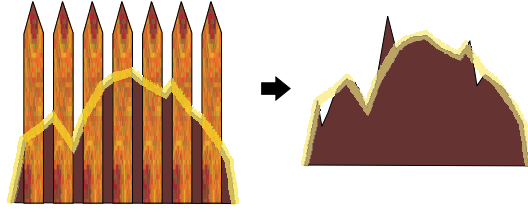


Abbildung 1.15: Picket-Fence-Effekt. Durch den Zaun hindurch ist es dem Betrachter nicht möglich, die tatsächliche Struktur des Berges zu erfassen.

1.3.4.1 Zerofilling

Zerofilling ist das Anhängen von Nullen an das Ende des Interferogramms. Die Anzahl der Nullen richtet sich nach der Anzahl der Stützpunkte im Interferogramm und lässt sich über den Zerofilling-Faktor (**ZFF**) festlegen.

$$ZFF = 2^{m-1}, \text{ wobei } m \in \mathbb{N} \quad (1.29)$$

Bei einem Zerofilling-Faktor von $ZFF = 4$ werden an das Interferogramm mit N Stützpunkten $4N$ Nullen angehängt. Es wurde bereits gesagt, dass das Spektrum, welches aus der FFT resultiert, diskret ist, und damit aus Datenwerten bei bestimmten Frequenzen besteht. Die Stützpunkte sind durch die Nulldurchgänge des Laser-Interferogramms festgelegt. Das bedeutet, dass sich im realen Spektrum genau dort entscheidende Peaks oder Täler befinden können, wo keine Stützpunkte sind. Das Resultat wird als Picket-Fence-Effekt bezeichnet (vgl. Abb. 1.15). Durch Zerofilling erfolgt eine feinere "Interpolation" zu Gunsten der Intensität im Frequenzbereich. Die Auflösung wird nicht verbessert.

1.3.4.2 Endlicher Spiegelweg und Boxcar-Funktion

Das Interferogramm ist aufgrund der endlichen Spiegelauslenkung abgeschnitten. Daher muss das Interferogramm $I(x)$ durch das Produkt desselben mit einer Rechteckfunktion $\Pi(x)$ ersetzt werden.

$$S(\tilde{\nu}) = 2 \cdot \int_0^{+\infty} I(x) \cdot \Pi(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) \cdot dx \quad (1.30)$$

Die Fourier-Transformierte von $\Pi(x)$ ist die so genannte sinc-Funktion (siehe Abbildung 1.16 rechts), die auch als Instrumental Line Shape (**ILS**) bezeichnet wird. Die ILS ist ein Maß für die Unvollkommenheit eines Instruments.

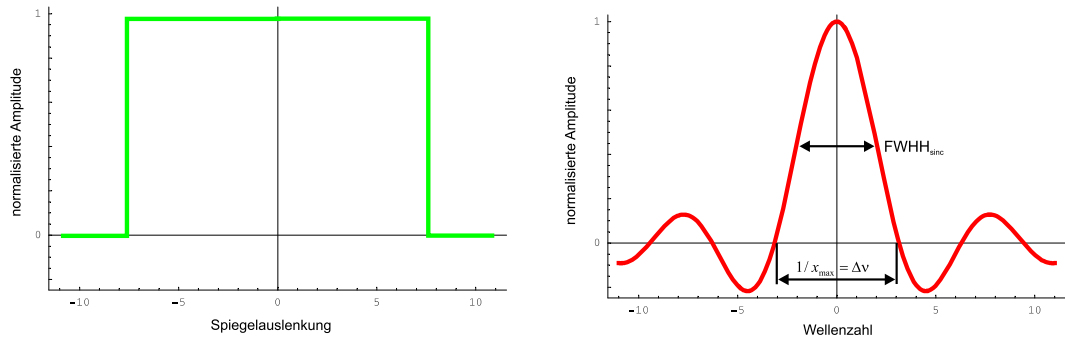


Abbildung 1.16: Boxcar-Funktion (links) und FT der Boxcar-Funktion als sinc-Funktion (rechts)

Eine wichtige Eigenschaft sind die Breite des zentralen Peaks auf halber Höhe, auch bezeichnet als **FWHM** (Full Width Half Maximum), welche in unmittelbarem Zusammenhang mit der absoluten Breite des Peaks am Nulldurchgang steht. Die absolute Breite am Nulldurchgang beträgt $1/x_{\max} = \Delta\tilde{\nu}$. Je größer demnach der Spiegelweg ist, desto schmaler ist die Linienbreite der Sinc-Funktion, was in einer besseren Auflösung resultiert. Ausgehend von einem idealen Spektroskop mit unendlich langem Spiegelweg ist die FWHM gleich Null, d.h. die Fourier-Transformierte ergibt eine Dirac-Funktion, welche die ideale ILS darstellt. Daher wird die Auflösung eines Spektrometers oft in FWHM angegeben. Je nach Hersteller wird auch der maximale Gangunterschied MOPD (engl.: maximal optical path difference) als Angabe für die Auflösung herangezogen.

Der endliche Spiegelweg und somit das abgeschnittene Interferogramm ergibt für die Qualität des Spektrums ein Problem. Ausgehend vom Interferogramm eines monochromatischen Laserstrahls treten im Spektrum zu beiden Seiten des zentralen Peaks störende Bandenfüße auf. Diese führen zu Einbußen in der spektralen Intensität. Dieses Phänomen wird als "Leakage" bezeichnet. Durch Apodisierung kann dieses Problem gelöst werden.

1.3.4.3 Apodisierung

Durch Apodisierung werden die Nebenmaxima geglättet, indem aus dem Abbruch des Interferogramms ein stetiger Abfall wird. Neben der Boxcar-Funktion gibt es andere Fensterfunktionen⁴, welche zu diesem Zweck mit dem Interferogramm multi-

⁴Eine Fensterfunktion besitzt eine endliche Länge und ist außerhalb eines definierten Intervalls gleich Null. Sie ist symmetrisch.

pliziert werden. Sie sind mit Einbußen in der Auflösung des Spektrums verbunden, weil die ILS verändert wird. Bei Anwendung einer Dreiecksfunktion werden praktisch keine Schwingungen an den Bandenfüßen beobachtet. In den heutigen Spektrometern werden mehrere Fensterfunktionen kombiniert, um gute Spektren zu erzielen.

1.3.4.4 Phasenkorrektur

Wie Gl. (1.22) zeigt, ist das Interferogramm idealer Weise spiegelsymmetrisch. Aufgrund zwei instrumenteller Einflüsse des Spektrometers wird die Symmetrie gestört. Zum einen kann der tatsächliche Centerburst nicht erfasst werden, weil keiner der Abtastpunkte bei $\Delta x = 0$ liegt, zum anderen wird nur ein "einseitiges" Interferogramm gemessen. Durch FT wird ein komplexes Spektrum $C(\tilde{\nu})$ erzeugt, und nicht wie bei herkömmlichen Spektrometern ein reales $S(\tilde{\nu})$. Das komplexe Spektrum ist die Summe eines realen und eines imaginären Anteils.

$$C(\tilde{\nu}) = \Re(\tilde{\nu}) + i\Im(\tilde{\nu}) \quad (1.31)$$

$$\begin{aligned} \Re(\tilde{\nu}) &= \text{realer Anteil} \\ \Im(\tilde{\nu}) &= \text{imaginärer Anteil} \end{aligned}$$

Diese Summe ist gleich dem Produkt eines realen Spektrum und einer komplexen Exponentialfunktion, welche die frequenzabhängige Phase $\phi(\tilde{\nu})$ beinhaltet.

$$C(\tilde{\nu}) = S(\tilde{\nu})e^{i\phi\tilde{\nu}} \quad (1.32)$$

Ziel der Phasenkorrektur ist es, das Spektrum $S(\tilde{\nu})$ aus der FT $C(\tilde{\nu})$ des unsymmetrischen Interferogramms zu extrahieren. $S(\tilde{\nu})$ ergibt sich aus dem Realteil des Produkts aus $C(\tilde{\nu})$ und dem Kehrwert der Exponentialfunktion der Phase.

$$S(\tilde{\nu}) = \text{Re}[C(\tilde{\nu})e^{-i\phi\tilde{\nu}}] \quad (1.33)$$

Gl. (1.33) wird als "Mertz-Methode" bezeichnet. Die Phase $\phi(\tilde{\nu})$ in der Exponentialfunktion kann aus dem Zusammenhang

$$\phi(\tilde{\nu}) = \arctan \frac{\Im(\tilde{\nu})}{\Re(\tilde{\nu})} \quad (1.34)$$

errechnet werden. $C(\tilde{\nu})$ erhält man aus der FT des einseitig aufgenommenen Interferogramms $I(x)$. $\phi(\tilde{\nu})$ wird aus einem kurzen Phasen-Interferogramm $\phi(x)$ berechnet, indem mit niedriger Auflösung eine kleine Anzahl von Datenpunkten vor und hinter dem Centerburst aufgenommen wird. $\phi(x)$ wird auf die Größe von $I(x)$ interpoliert. Nähere Informationen zur Phasenkorrektur sind z.B. aus [5] zu entnehmen.

1.3.5 Die Messung

1.3.5.1 Das Michelson-Interferometer als Frequenzumsetzer

Der bewegliche Spiegel des Michelson-Interferometers fährt den Weg in einer bestimmten Zeit ab. Die Folge ist, dass die Frequenz des am Detektor eingehenden Signals von der Spiegelgeschwindigkeit abhängt, denn es gilt:

$$\nu_{Det} = \frac{v}{\lambda/2} = 2 \cdot v \cdot \nu \quad (1.35)$$

λ	=	Wellenlänge
ν_{Det}	=	Frequenz des am Detektor eingehenden Signals
v	=	Spiegelgeschwindigkeit
ν	=	Frequenz der IR-Strahlung

Der Ausdruck $\lambda/2$ ist definiert als der Spiegelweg in $[cm]$, um den zur destruktiven Interferenz notwendigen Gangunterschied zu erhalten.

Das Michelson-Interferometer kann demnach als Frequenzumsetzer angesehen werden, welches die hohen Frequenzen der IR-Strahlung, die zwischen 12 und 120 THz liegen, auf Frequenzen im Audibereich transformiert. Aus diesem Grund werden in Verbindung mit dem Michelson-Interferometer Detektoren eingesetzt, welche die Frequenzen im Kilohertz-Bereich verarbeiten.⁵ So ergibt sich z.B. für eine Wellenzahl $\nu = 2143cm^{-1}$ eine tatsächlich am Detektor eingehende Frequenz

$$\nu_{Det} = 2 \cdot 1cm/s \cdot 2143cm^{-1} = 4,3kHz. \quad (1.36)$$

Bei polychromatischer Strahlung empfängt der Detektor die Summe aller polychromatischen Interferogrammsignale der verschiedenen Wellenzahlen bzw. Frequenzen. Grenzen der amplitudenmodulierten Signalerfassung setzen der elektromechanische Antrieb des Spiegels und elektronische Bauteile. Diese müssen in der Lage sein, die minimalen und maximalen Modulationsfrequenzen zu erfassen und zu verarbeiten (vgl. folgender Abschnitt).

⁵Werden keine Messungen durchgeführt, moduliert das Interferometer durch eine minimale Vor- und Rückwärtsbewegung des Spiegels die Strahlung, damit eine Justierung durch das Computerprogramm OPUS möglich ist.

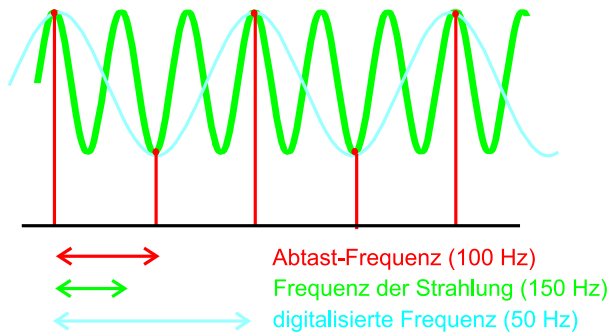


Abbildung 1.17: Nyquist-Frequenz. Ein Signal mit einer Frequenz von 150Hz (grün) wird mit 100Hz abgetastet (rot). Das digitalisierte Signal (blau) weist nur noch eine Frequenz von 50Hz auf.

1.3.5.2 Der He-Ne-Laser als Referenz

Wie schon erwähnt, werden Laserstrahl und IR-Strahlung parallel durch das Michelson-Interferometer geleitet. Der Laserstrahl trifft jedoch auf einen gesonderten Detektor. Weil die Wellenlänge des He-Ne-Lasers bekannt ist, dient das Interferenzmuster des monochromatischen Laserstrahls als "Maßstab". Das Interferogramm des IR-Strahls wird präzise in den Nulldurchgängen des Laser-Interferogramms abgetastet bzw. digitalisiert. Die Maßgenauigkeit hängt vom Abstand der Nulldurchgänge ab, ist somit gleich der halben Wellenlänge des Lasers. Der He-Ne-Laser besitzt eine Wellenlänge $\lambda = 632nm$. Der Abstand d zwischen den Nulldurchgängen beträgt demnach $316nm$ bzw. $31600cm^{-1}$. [4]

1.3.5.3 Nyquist-Theorem und Aliasing

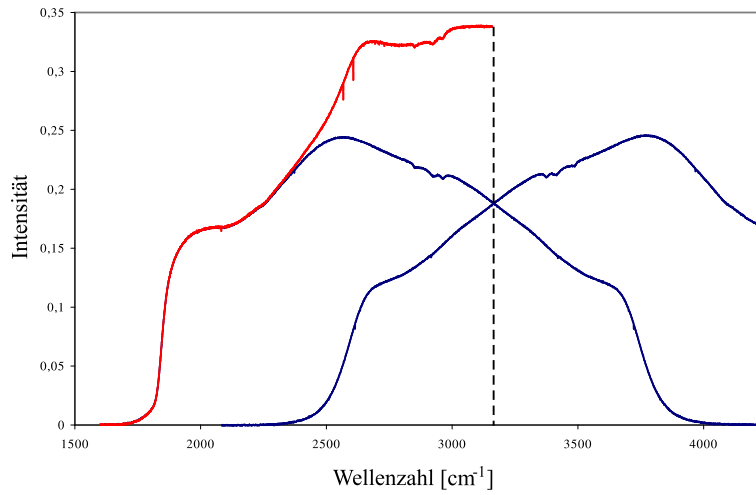
Das Nyquist-Theorem oder auch Abtast-Theorem besagt, dass beim Abtasten eines periodischen Signals nur dann kein Informationsverlust auftritt, wenn bei einer Bandbreite $\nu_{max} - \nu_{min}$ die Abtastfrequenz mindestens doppelt so groß ist (vgl. Abb. 1.17).

$$\nu_{abtast} > 2(\nu_{max} - \nu_{min}) \quad (1.37)$$

Der Wert der doppelten maximalen Frequenz wird Nyquist-Frequenz genannt. Demnach kann das Bruker 120HR eine maximale Bandbreite von $15800cm^{-1}$ ohne Informationsverlust messen, weil die Abtastung alle $31600cm^{-1}$ erfolgt. Was bedeutet die Digitalisierung für das kontinuierliche Interferogramm $I(x)$?

Die Abtastung entspricht einer Multiplikation von $I(x)$ mit einer Kammfunktion $III_{\delta}(x)$. Das Resultat ist ein diskretes Interferogramm $I_{sampled}(x)$.

$$I_{sampled}(x) = I(x) \cdot III_{\delta}(x) \quad (1.38)$$

**Abbildung 1.18:**

Aliasing. Das blaue Spektrum im Bereich $1800 - 4000\text{cm}^{-1}$ ist mit doppelter Abtastfrequenz aufgenommen worden. Wird die Abtastfrequenz vermindert, überlappen die tatsächlichen Spektren, es ergibt sich das rote Spektrum.

Die Kammfunktion beinhaltet die Summe mehrerer Dirac-Funktionen $\delta(x)$ im einheitlichen Abstand d .

$$III_{\delta}(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - n) \quad (1.39)$$

Laut dem Faltungssatz, dass die Transformation des Produktes zweier Funktionen gleich der Faltung⁶ der Transformationen der einzelnen Funktionen ist, gilt für das Spektrum $S_{sampled}(\tilde{\nu})$, welches aus dem diskreten Interferogramm resultiert,

$$S_{sampled}(\tilde{\nu}) = S(\tilde{\nu}) \otimes III_{1/\delta}(\tilde{\nu}) \quad \text{bzw.} \quad S_{sampled}(\tilde{\nu}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} S(\tilde{\nu} - n/\delta) \quad (1.40)$$

Für jede Dirac-Funktion des Kamms ergibt sich ein Spektrum im Abstand $1/d$. Man erhält Wiederholungen, die bis in den negativen Wellenzahlbereich reichen. Sie werden als "nonoverlapping Aliase" bezeichnet. Bei der Bedingung $\nu_{max} > d$, kommt es zur Überlappung der periodischen Spektren, dem "overlapping Aliasing", da Frequenzverschiebungen auftreten.[6]

Um dem Nyquist-Theorem gerecht zu werden und zu gewährleisten, dass keine unerwünschten Spektrumsüberlappungen auftreten, muss die maximale Frequenz ν_{max} der IR-Strahlung durch Filter begrenzt werden. Mittels eines Analog/Digital-Wandlers (Abb. 1.19) wird das analoge Signal in diskrete digitale Werte übersetzt, die vom Computer verarbeitet werden können.

⁶Das Symbol " $\otimes$ " bezeichnet die Faltungsoperation.

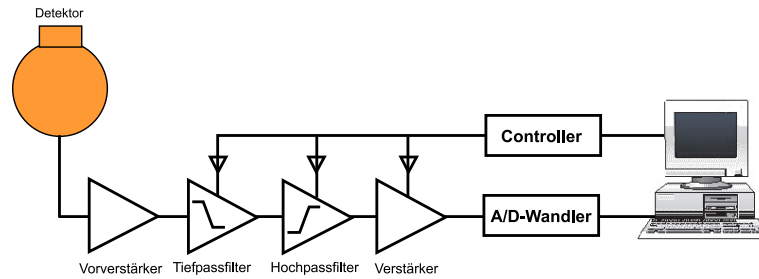


Abbildung 1.19: Ausschnitt aus dem Blockschaltbild des Bruker IFS 120 HR

Im Folgenden sei kurz die Abfolge der Arbeitsschritte bei der Aufnahme eines Spektrums zusammengefasst:

- Aufnahme eines Interferogramms
- Phasenkorrektur
- Apodisierung
- Zerofilling
- DFT (bzw. FFT)

1.3.6 Vorteile der FT-IR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Spektroskopie bietet gegenüber dispersen Methoden einige Vorteile, die im Folgenden zusammengefasst sind. In Gitter-Spektrometern dringt die IR-Strahlung nur durch schmale Spalten. Bei den FT-Geräten wird ein breiter kreisförmiger Strahl erzeugt, der auf die Probe trifft. Dadurch wird ein hoher Strahlungsdurchgang erhalten. Es handelt sich um den Jaquinot- bzw. Throughput-Vorteil. Der Multiplex- bzw. Fellget-Vorteil resultiert aus der Tatsache, dass in der FT-Spektroskopie die Probe zeitunabhängig mit einem breiten Infrarotspektrum bestrahlt wird, im Gegensatz zu den dispersen Geräten, welche mit einem monochromatischen Strahl in einer bestimmten Zeit ein Spektrum durchfahren. Neben einer Zeitersparnis können Schwankungen der IR-Quelle gut abgefangen werden. Die Schwankungen z.B. in der Intensität bezieht sich auf die gesamte emittierte Strahlung und nicht einzelne Wellenlängen.

Wie schon erwähnt, wird zur Positionsbestimmung des beweglichen Spiegels ein He-Ne-Laser verwendet, dessen Wellenlänge genau bekannt ist. Der Connes-Vorteil

besagt, dass aus diesem Grund die genaue Ermittlung der Wegdifferenz Δx eine hohe Wellenzahlgenauigkeit im berechneten Spektrum nach sich zieht. Durch den Jaquinot- und Fellget-Vorteil ist in heutigen Spektrometern eine sehr hohe Auflösung möglich, die im Wesentlichen von der Größe der Spiegelauslenkung abhängt.

2 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS)

In der Oberflächenchemie wird unter anderem die Schwingungsspektrometrie zur Adsorbatcharakterisierung eingesetzt. Wo andere Methoden besonders bei höheren Drücken scheitern, stellt die **Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektrometrie** (IRAS; auch IRRAS oder RAIRS abgekürzt) eine sehr gute Methode zur Ermittlung von Reaktionsmechanismen auf Oberflächen dar. Der IR-Strahl wird in streifendem Einfall auf die Probe gelenkt und an der Metalloberfläche reflektiert. Daher werden bei dieser Messmethode keine Transmissions- sondern genau genommen Reflexionsspektren erstellt. Befinden sich auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen, werden diese zu Schwingungen angeregt und der reflektierte Strahl geschwächt.

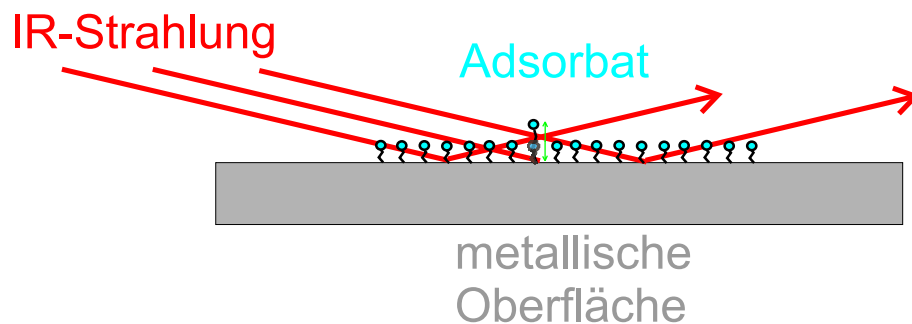


Abbildung 2.1: IRAS-Prinzip

Im Folgenden werde ich mich mit den Grundlagen der IRAS befassen.

2.1 Reflexion, Transmission und Polarisation

2.1.1 Die elektromagnetischen Eigenschaften des Lichts

Licht¹ ist eine transversal elektromagnetische Welle. Eine elektromagnetische Welle ist definiert als periodische Schwingung in Raum und Zeit, bestehend aus zwei charakteristischen Komponenten, der elektrischen und magnetischen Feldstärke. Die elektrische Feldstärke ist definiert als senkrecht zur Ausbreitungsrichtung k stehender Vektor $\vec{E}$, die magnetische Induktion ist gegeben durch einen Vektor $\vec{B}$, der senkrecht zu Ausbreitungsrichtung und Vektor $\vec{E}$ steht. Die Lorentzkraft beschreibt

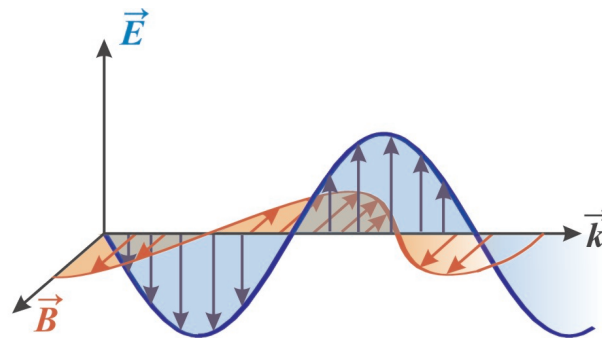


Abbildung 2.2: Zusammenhang zwischen dem Wellenvektor und den Vektoren der magnetischen und elektrischen Feldstärke

den Effekt eines magnetischen Feldes auf eine bewegte Ladung.

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.1)$$

Gl. (2.1) sagt aus, dass bei Einwirkung eines Magnetfeldes auf eine Ladung q , die sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, eine Kraft ausgeübt wird. Die elektrostatische Kraft, die auf eine Ladung q wirkt, ist definiert als

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E}. \quad (2.2)$$

Unter gleichzeitigem Einfluss von elektrischen und magnetischen Feldern erfährt die Ladung q eine Gesamtkraft

¹Licht im engeren Sinne umfasst den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. In einer erweiterten Definition schließt der Begriff "Licht" die angrenzende IR- und UV-Strahlung mit ein.

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.3)$$

Weil die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie häufig nur durch die elektrische Feldstärke bestimmt ist und für IRAS nur $\vec{E}$ wichtig ist, werde ich mich in den folgenden Ausführungen auf die elektrische Feldstärke beschränken.

2.1.2 Polarisation des Lichts

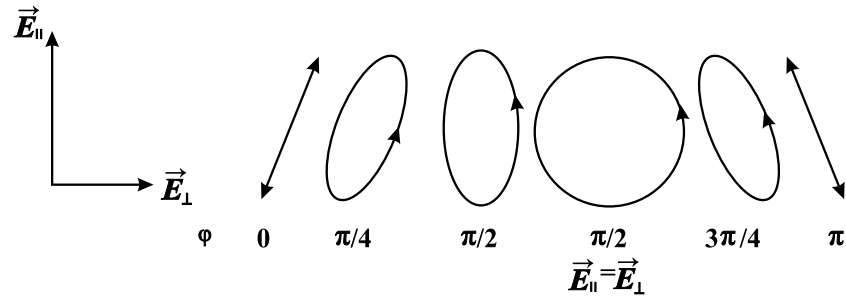


Abbildung 2.3: Verschiedene Polarisationszustände elektromagnetischer Strahlung. [18]

$\vec{E}$ und $\vec{k}$, der Vektor der Ausbreitungsgeschwindigkeit, spannen eine Ebene auf, welche die Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors ist. Die einzelnen Atome der im Spektrometer befindlichen Strahlungsquelle sind Hertzsche Oszillatoren² und sind Erzeugungsorte elektromagnetischer Transversalwellen, deren Vektor $\vec{E}$ statistisch orientiert ist. In diesem Fall liegt unpolarisiertes Licht vor, da es eine gleichmäßige Verteilung aller Schwingungsrichtungen bzw. -ebenen gibt. Der Vektor $\vec{E}$ lässt sich als Summe zweier Vektorkomponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene³ beschreiben. Die Teilvektoren lassen sich durch folgende Gleichungen beschreiben.

$$E_{\parallel} = E_{\parallel 0} \cdot \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.4)$$

$$E_{\perp} = E_{\perp 0} \cdot \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi) \quad (2.5)$$

$\vec{r}$ = Ortsvektor

²Heinrich Hertz gelang 1888 die vollständige Beschreibung der Emission elektromagnetischer Strahlung durch strenges Lösen der Maxwell'schen Gleichung für den Fall eines harmonisch schwingenden elektrischen Dipols (seitdem Hertz'scher Oszillator genannt).

³Fällt Licht auf eine Grenzfläche, so spannt der Normalenvektor der Grenzfläche im Einfallspunkt der Lichtwelle und die Ausbreitungsrichtung der Welle eine Ebene, die Einfallsebene auf.

$E_{\parallel 0}$ und $E_{\perp 0}$ sind die Amplituden der jeweiligen Komponente, ω ist die Kreisfrequenz und φ die Phasenverschiebung. k bezeichnet den Wellenvektor der Welle. Er ist definiert als

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.6)$$

Bei linear polarisiertem Licht ist das Verhältnis $\frac{E_{\parallel 0}}{E_{\perp 0}}$ konstant, die Phasenverschiebung φ ist Null bzw. π (vgl. Abb. 2.3). Bei zirkular polarisiertem Licht rotiert der $\vec{E}$ -Vektor mit einem konstanten Betrag um die Ausbreitungsrichtung. Hier gilt $E_{\parallel 0} = E_{\perp 0}$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Elliptisch polarisiertes Licht wird unter zwei Bedingungen erhalten: $E_{\parallel 0} \neq E_{\perp 0}$ oder $\varphi \neq \frac{\pi}{2}$. Genau genommen sind linear und zirkular polarisiertes Licht Spezialfälle des elliptisch polarisierten Lichts.

2.1.3 Reflexion und Brechung an isotropen Medien

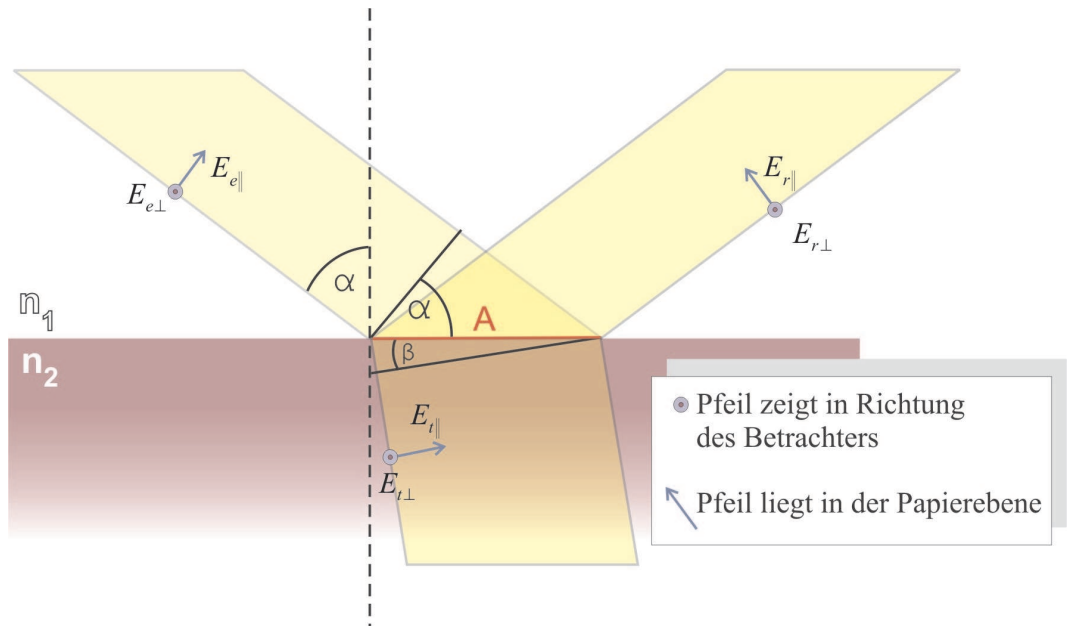


Abbildung 2.4: Reflexion und Brechung elektromagnetischer Strahlung. Ein Strahl fällt über einen Winkel α auf das optisch dichtere Medium. Neben der Reflexion findet eine Transmission mit einem Brechungswinkel β statt.

Betrachtet wird die Reflexion und Brechung an isotropen Medien, welche richtungsunabhängige physikalische Eigenschaften besitzen. Das Licht breitet sich im homogenen Medium geradlinig aus. An der Grenzfläche zu einem anderen Medium erfolgt eine Ablenkung aus der geradlinigen Bahn. Der Grund dafür sind unterschiedliche Eigenschaften der Medien, welche durch die Brechungsindizes (abgekürzt n)

beschrieben werden. Trifft elektromagnetische Strahlung, die sich durch ein Medium 1 ausbreitet, auf die Grenzfläche zu einem dichteren Medium 2, erfolgt eine Aufteilung der einfallenden Strahlung in eine reflektierte und eine transmittierte Komponente. Unter der Berücksichtigung, dass es sich um isotrope Medien handelt, liefern Reflexions- und Brechungsgesetz eine qualitative Aussage zu den Komponenten. Das Reflexionsgesetz besagt, dass einfallender, reflektierter Strahl und das Lot bzw. die Normale zur Grenzfläche am Punkt der Reflexion in einer Ebene liegen, der so genannten Einfallsebene. Der Einfallswinkel ist gleich dem Reflexionswinkel. Ist Medium 2 optisch dichter als Medium 1, d.h. $n_1 < n_2$, wie es z.B. bei der Reflexion von Licht an einem Spiegel der Fall ist, spricht man von externer Reflexion. n_1 und n_2 sind stoffspezifische Konstanten und werden als Brechzahlen bezeichnet. Der Brechungswinkel der transmittierten Strahlung wird durch das Brechungsgesetz nach Snellius festgelegt.

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (2.7)$$

Einfallende und transmittierte Strahlung sowie das Lot liegen in der Einfallsebene. Eine quantitative Aussage über die Intensitäten der einfallenden, reflektierten und transmittierten Strahlung erlauben die auf der Maxwell-Theorie basierenden Reflexions- und Transmissionskoeffizienten nach Fresnel. Dabei muss die Polarisationsrichtung des Lichts beachtet werden. Parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht (p-, Index $\parallel$) ist auch nach Reflexion und Transmission parallel polarisiert. Senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht (s-, $\perp$) ist nach der Reflexion immer noch senkrecht polarisiert.

$$r_{\parallel} = \frac{E_{r\parallel}}{E_{e\parallel}} = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} = |r_{\parallel}| \cdot e^{i\varphi_{r\parallel}} \quad (2.8)$$

$$t_{\parallel} = \frac{E_{t\parallel}}{E_{e\parallel}} = \frac{2n_2 \cos \alpha}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} = |t_{\parallel}| \cdot e^{i\varphi_{t\parallel}} \quad (2.9)$$

$$r_{\perp} = \frac{E_{r\perp}}{E_{e\perp}} = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} = |r_{\perp}| \cdot e^{i\varphi_{r\perp}} \quad (2.10)$$

$$t_{\perp} = \frac{E_{t\perp}}{E_{e\perp}} = \frac{2n_2 \cos \alpha}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} = |t_{\perp}| \cdot e^{i\varphi_{t\perp}} \quad (2.11)$$

Durch die Ausdrücke $|r_{\parallel}|$, $|r_{\perp}|$, $|t_{\parallel}|$ und $|t_{\perp}|$ werden die Amplituden der Schwingungen des elektrischen Feldvektors berechnet. $\varphi_{r\parallel}$, $\varphi_{r\perp}$, $\varphi_{t\parallel}$, $\varphi_{t\perp}$ beschreiben die Phasenverschiebungen der elektrischen Wellen durch Transmission und Reflexion. Die Gl. (2.8ff) werden als Fresnelgleichungen bezeichnet. Der Reflexionsgrad R beschreibt den Anteil an einfallender Strahlungsintensität, der reflektiert wird.

$$R_{\parallel} = |r_{\parallel}|^2 \quad \text{und} \quad R_{\perp} = |r_{\perp}|^2 \quad (2.12)$$

Vereinfacht kann der Reflexionsgrad als das Verhältnis der Intensität reflektierter zu einfallender Strahlung aufgefasst werden.

$$R = \frac{I_r}{I_e} \quad (2.13)$$

In Abb. 2.5 ist die Abhängigkeit des Reflexionsgrades vom Einfallswinkel für senk-

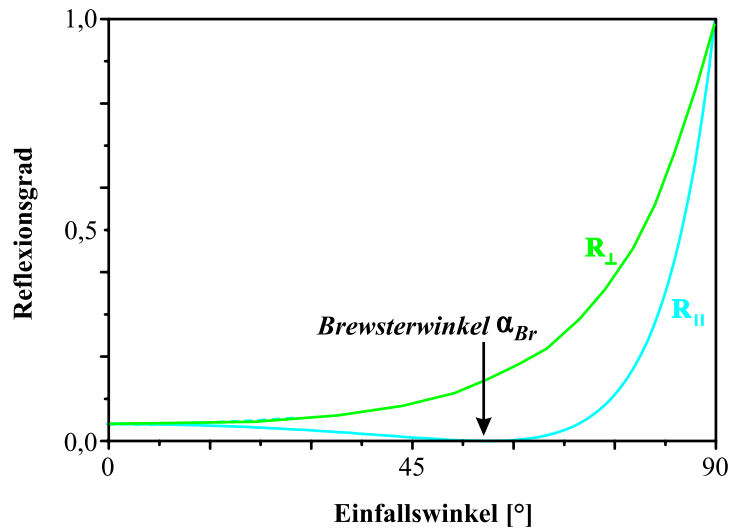


Abbildung 2.5: Reflexionsgrad in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bei s-polarisiertem (grüne Linie) und p-polarisiertem Licht (blaue Linie)

recht und parallel polarisiertes Licht dargestellt. Der Reflexionsgrad durchläuft bei einem bestimmten Winkel ein Minimum, bei dem praktisch kein p-polarisiertes Licht reflektiert wird. Folglich wird nur s-polarisiertes Licht reflektiert. Der Winkel, bei dem im reflektierten Licht keine p-polarisierten Anteile auftreten, wird als Polarisations- oder auch Brewsterwinkel α_{Br} bezeichnet. Er ist definiert als

$$\tan \alpha_{Br} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.14)$$

2.1.4 Reflexion an metallischen Oberflächen

Metalle besitzen frei bewegliche Elektronen, wodurch sie sehr gut leitfähig sind. Werden die Elektronen kurz durch Anlegen eines elektrischen Feldes kurzzeitig verschoben, führt die Ladungstrennung zu einem rücktreibenden elektrischen Feld, welches die Elektronen in Richtung ihrer ursprünglichen Lage beschleunigt. Sie schießen jedoch über diese Ausgangslage hinaus. Das Resultat ist eine wiederholte Ladungstrennung, die wiederum ein elektrisches Feld induziert, welches die Elektronen in

Richtung Ruhelage beschleunigt. Diese Hin- und Herbewegung der Elektronen ist eine Schwingung mit einer bestimmten Frequenz, der Plasmafrequenz. Trifft eine elektromagnetische Welle mit einer Frequenz kleiner als der Plasmafrequenz auf ein Metall, wird diese Welle nicht in das Metall eindringen, da die Elektronen dem elektrischen Feld schnell genug folgen können und ein Gegenfeld aufbauen. Die Welle wird vom Metall absorbiert. Anders verhält es sich bei elektromagnetischen Wellen mit Frequenzen größer der Plasmafrequenz. Derartige Wellen können in das Metall eindringen.

Was mit dem IR-Strahl an der Metalloberfläche geschieht, ist von entscheidender Bedeutung für die IRAS. Wie schon in Kapitel 2.1.2 erwähnt, lässt sich der Vektor der elektrischen Feldstärke in zwei Komponenten senkrecht und parallel zur Einfallsebene zerlegen. Betrachten wir den Punkt auf der Metalloberfläche, an dem eine Welle auftrifft (vgl. Abb. 2.6). Dort wirken $\vec{E}_\perp$ und $\vec{E}_\parallel$ auf die frei beweglichen Elektronen im Metall. Es kommt zu Ladungsverschiebungen. $\vec{E}_\perp$ verschiebt die Elektronen parallel zur Oberfläche, $\vec{E}_\parallel$ verschiebt sie senkrecht zur Oberfläche. Dort, wo der Strahl auf die Metalloberfläche auftritt, entstehen so die elektrischen Felder E_x und E_y . Aufgrund der Wechselwirkung zwischen der eintreffenden elektromagnetischen Welle und dem Metall gilt für das elektrische Feld auf der Oberfläche:

$$E_\perp = 0 \quad \text{und} \quad \vec{E}_\perp = E \quad (2.15)$$

Der reflektierte Strahl ist p-polarisiert. Diese qualitative Aussage beruht auf den klassischen Gesetzen der Elektrostatik, die besagen, dass bei einem Kondensator an jedem Punkt in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche das elektrische Feld senkrecht auf dieser steht.

2.2 Streifender Einfall der Strahlung

Die IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie findet Anwendung bei Oberflächen von metallischen Einkristallen, die einen sehr hohen Reflexionsgrad aufweisen. Es kann theoretisch bewiesen werden, dass bei Metalloberflächen der streifende Einfall der IR-Strahlung eine höhere Messempfindlichkeit zur Folge hat, denn die Qualität des

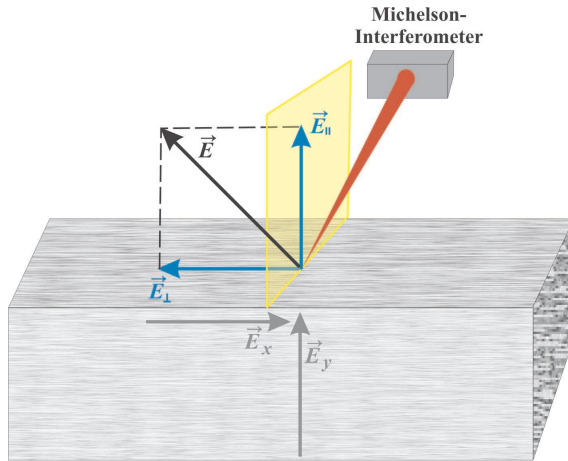


Abbildung 2.6: Polarisation eines einfallenden IR-Strahls an einer Metalloberfläche. Die Quelle des IR-Strahls liegt hinter der Papierebene, der Betrachter befindet sich in Position des Detektors.

Spektrums steht und fällt mit der Strahlungsabsorption. Die Strahlungsabschwächung durch die Probe wird als Extinktion E bezeichnet. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist sie definiert als

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.16)$$

E = Extinktion

ε = Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke der Probe

c = Konzentration der Probe

Die Strahlungsabschwächung ist somit abhängig von Schichtdicke und Konzentration der Probe und dem Extinktionskoeffizienten. Durch den streifenden Einfall der Strahlung werden diese Größen beeinflusst. Dies soll anhand der Abb. 2.7 verdeutlicht werden. Bei der Transmissionsspektroskopie bedarf es einer Probenschichtdicke von mindestens $d = 10\mu m$, um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten. Auf Metalloberflächen befinden sich dünne Filme von Teilchen, die teilweise nur aus einer Monolagenschicht bestehen ($d \approx 10^{-4}\mu m$). Liegt auf dem Metall ein Film mit der Schichtdicke d_{ML} , so ergibt sich für den Einfallswinkel des IR-Strahls α folgende Beziehung für die Laufstrecke l durch die Monolage:

$$l = 2 \frac{d}{\cos \alpha} \quad (2.17)$$

Je größer der Winkel α gewählt wird, desto länger ist die Laufstrecke l , welche im Lambert-Beerschen Gesetz d entspricht.

Bei einem großen Einfallswinkel verlaufen zudem der IR-Strahl und somit die Wellenzüge fast parallel zur Oberfläche. Die adsorbierten Moleküle können durch diesen

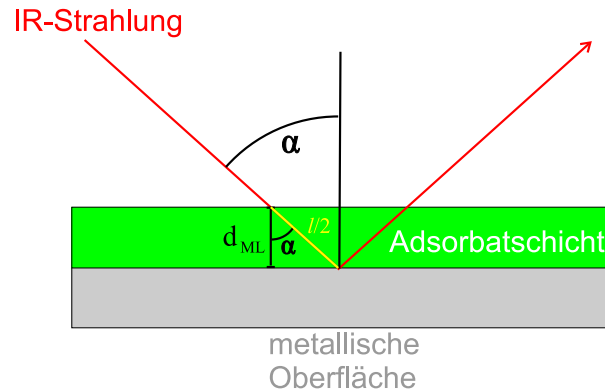


Abbildung 2.7: Vorteile des streifenden Einfalls. Der Messbereich wird vergrößert, die adsorbierten Teilchen können IR-Strahlung besser absorbieren und so angeregt werden.

Umstand besser in Schwingung versetzt werden.

Der weitaus wichtigere Vorteil des streifenden Einfalls der IR-Strahlung liegt in der Oberflächenselektivität (vgl. dazu Kapitel 2.3).

2.3 Auswahlregel an der Metalloberfläche

Die allgemeine Auswahlregel besagt, dass mit Licht nur solche Schwingungen angeregt werden können, bei denen sich das Dipolmoment ändert. Das Übergangsdipolmoment TDM (engl., transitional dipole momentum) kann bei gegebener Ausrichtung des Moleküls an der Metalloberfläche in zwei Komponenten parallel und normal zur Oberfläche aufgespalten werden⁴. In Abb. 2.8 ist das TDM von CO adsorbiert an einer beliebigen Metalloberfläche skizziert. Unter Berücksichtigung der Auswahlregel an der Metalloberfläche bei einer IRAS-Messung wird die Komponente $\overline{TDM}_x$ unterdrückt. Es gilt:

$$TDM \approx TDM_z \quad \text{und} \quad TDM_x \approx 0 \quad (2.18)$$

Dank der Auswahlregel an der Metalloberfläche ist es möglich, Aussagen über die Orientierung adsorbierter Moleküle zu machen.

⁴Zur Vereinfachung erfolgt eine zweidimensionale Betrachtung.

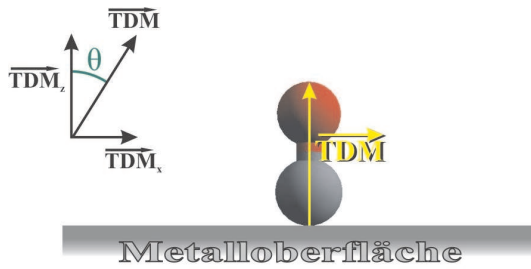


Abbildung 2.8: TDM von adsorbiertem CO an einer Metalloberfläche. Die Komponente TDM_x parallel zur Oberfläche ist gleich Null, ebenso der Winkel θ .

2.4 Polarisations-Modulations-IRAS, eine effektive Erweiterung

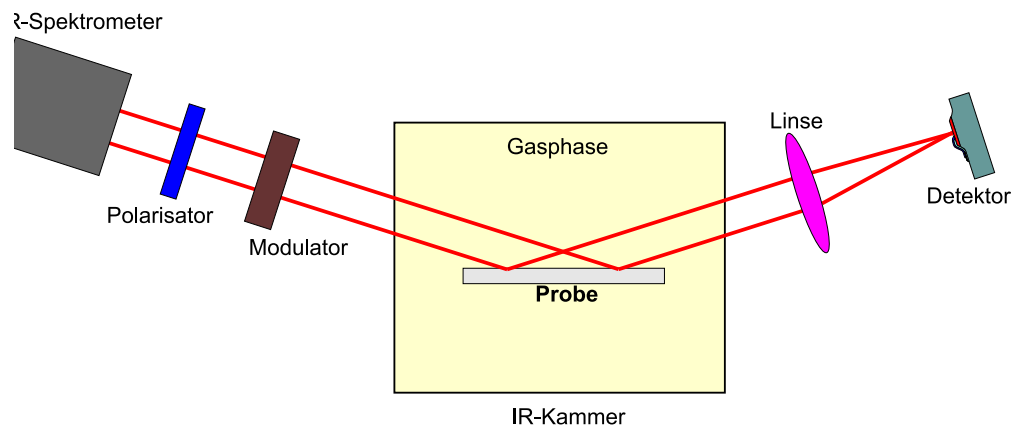


Abbildung 2.9: Aufbau eines PM-IRAS-Experiments.

Um die "pressure gap" zu überbrücken, müssen die katalytischen Reaktionen an Oberflächen vom Ultra-Hoch-Vakuum bis hin zum Atmosphärendruck betrachtet werden. Nur so kann die Relevanz von Modellsystemen beurteilt werden. Es ist notwendig, dass die Beobachtung an ein und derselben Probe stattfindet. Die IRAS bietet sich bei niedrigen Drücken für die Messungen an, bei höheren Drücken überdecken Störsignale, die meistens aus der Gasphase stammen, die Absorptionen der auf der Oberfläche gebundenen Teilchen. Durch die Polarisations-Modulations-Methode (PM) kann die Oberflächenempfindlichkeit der IRAS beträchtlich gesteigert werden. Bei der PM-IRAS macht man sich zu Nutze, dass bei streifendem Einfall an der Metalloberfläche das s-polarisierte Licht gar nicht und p-polarisiertes Licht unter einer Steigerung der Intensität reflektiert wird. Die an der Oberfläche gebundenen Moleküle absorbieren nur das p-polarisierte Licht (vgl. dazu Kapitel 2.3), eventuell vorhandene Gasmoleküle absorbieren sowohl p- als auch s-polarisiertes Licht.

Bevor der IR-Strahl auf die Probe trifft, gelangt er durch einen Polarisator, der p-polarisierte IR-Strahlung erzeugt, und den Modulator. Dieser besteht aus einem isotropen Kristall (z.B. ZnSe) und einem Piezoelement. Das Piezoelement kann durch Anlegen einer Wechselspannung in Schwingung versetzt werden. Dadurch wird im eigentlich isotropen Kristall eine Anisotropieebene erzeugt. Der E-Vektor des linear p-polarisierten Lichts trifft in einem Winkel von 45° auf den Modulator. Dabei erfährt dessen Komponente, die in der Anisotropieebene liegt, eine zeitabhängige Phasenverschiebung φ . Aus dem Modulator tritt folglich Strahlung mit zeitlich wechselnder Polarisation aus (vgl. Abb. 2.10). Entscheidend ist das linear p- und s-polarisierte

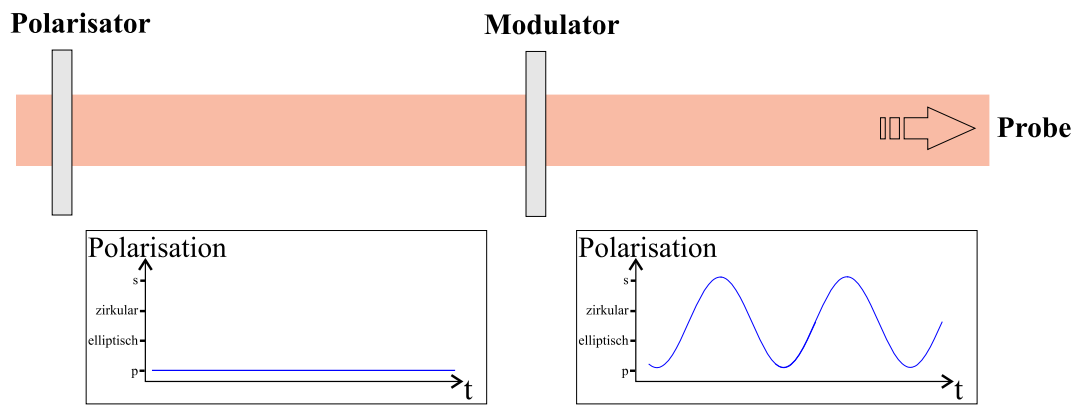


Abbildung 2.10: Prinzip der PM-IRAS.

Licht, denn in der isotropen Gasphase wird Strahlung beider Polarisationszustände absorbiert, das Adsorbat auf der Oberfläche absorbiert lediglich p-polarisiertes Licht. Am Detektor enthält das Signal R_p des p-polarisierten Lichts nur Informationen des Adsorbats. Das Signal R_s des s-polarisierten Lichts umfasst Informationen aus Gasphase und Adsorbat. Um die Informationen aus der Gasphase zu unterdrücken, wird die differentielle Reflektivität $\Delta R/R$ berechnet.[20, 19]

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \quad (2.19)$$

ΔR = $R_0 - R$, wobei R_0 =vollständige Reflexion des einfallenden IR-Strahls
 R = Reflexion nach Absorption auf der Oberfläche

3 Ru(0001) als Beispiel einer katalytisch aktiven Oberfläche

3.1 Der Ruthenium-Kristall

Ruthenium ist ein 4d-Übergangsmetall mit einer teilweise gefüllten d-Schale. Es reiht sich in die Gruppe der Platinmetalle ein. In der Industrie wird Ruthenium vorwiegend als Katalysator in der Fischer-Tropsch-Synthese verwendet, um aus CO und Wasserstoff besonders unverzweigte Kohlenwasserstoffe herzustellen. Ruthenium bildet als Kristall eine hexagonal dichteste Kugelpackung, jedes Atom hat zwölf Nachbarn im gleichen Abstand. Dieser Kristalltyp wird auch als "hcp"-Kristall bezeichnet (*hcp* = hexagonal close packed)(vgl. Abb. 3.1a). Wichtig für die Untersuchung der

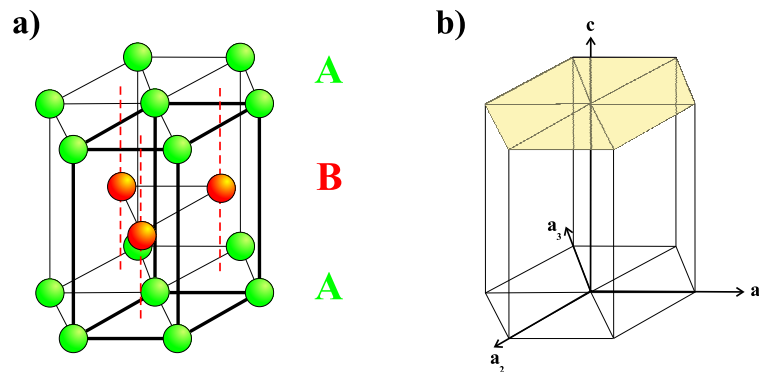


Abbildung 3.1: Hexagonal-dichteste Kugelpackung im Rutheniumkristall und Miller-Indizes. Rechts dargestellt sind die Atomlagen, die dick gezeichneten Kanten umschließen die Elementarzelle.[2]

an Metalloberflächen ablaufenden Reaktionen ist die Kenntnis der Orientierung der Kristallebenen. Auskunft darüber geben die *Miller-Indizes*. Wenn ein Kristall in einer bestimmten Ebene im dreidimensionalen Raum aufgeschnitten wird, erhält man je nach Lage der Schnittfläche unterschiedliche Anordnungen der Atome an der

Oberfläche. Die Oberfläche für die zahlreichen Untersuchungen der CO-Oxidation auf Ruthenium ist Ru(001) bzw. Ru(0001), da bei einem *hcp*-Gitter vier prinzipielle Achsen auftreten (vgl. Abb. 3.1b). Die Miller-Indizes sind die reziproken Werte der Achsenabschnitte des Koordinatensystems. Für das Verhältnis der Achsenabschnitte gilt:

$$ma_1 : na_2 : oa_3 : pc \quad (3.1)$$

a_1, a_2, a_3, c = Gitterkonstanten

m, n, o, p = ganze Zahlen (folgt aus dem Raumaufbau der Kristalle)

Wenn wie in Abb. 3.1b die gelb markierte Kristallebene die Oberfläche ist, gilt für die Achsenabschnitte des *hcp*-Gitters bei Ruthenium:

$$\begin{aligned} \infty a_1 : \infty a_2 : \infty a_3 : 1c, \text{ und damit } \frac{1}{\infty} a_1 : \frac{1}{\infty} a_2 : \frac{1}{\infty} a_3 : \frac{1}{\infty} c \\ \Rightarrow (001) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Der Abstand benachbarter Ru-Atome beträgt 2,706 Å, auf einer Ru(0001)-Oberfläche befinden sich demnach $1,58 \cdot 10^{15}$ Atome pro Quadratzentimeter.

3.2 Katalyse und Adsorption

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist definiert als Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (3.3)$$

Durch Konzentrationszunahme der Ausgangsstoffe, Oberflächenvergrößerung, Temperaturerhöhung oder einen Katalysator kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Nach der Definition von Ostwald ist ein Katalysator (griech., *katalyein* = losbinden, aufheben) eine Substanz, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Das heißt nicht, dass die bloße Anwesenheit eines Katalysators dazu führt. Er greift aktiv in die Reaktion ein. Bei der homogenen Katalyse haben Reaktanden und Katalysator denselben Aggregatzustand. Die katalytische Reaktion findet innerhalb einer Phase statt. Die heterogene Katalyse erfolgt an einer Phasengrenze wie es z.B. beim Autokatalysator der Fall ist. Die Gase reagieren an festen mit Metallpartikeln benetzten Oberflächen. Katalysatoren werden in erster Linie zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete sind die Stabilisierung von Zwischenprodukten und die Blockierung

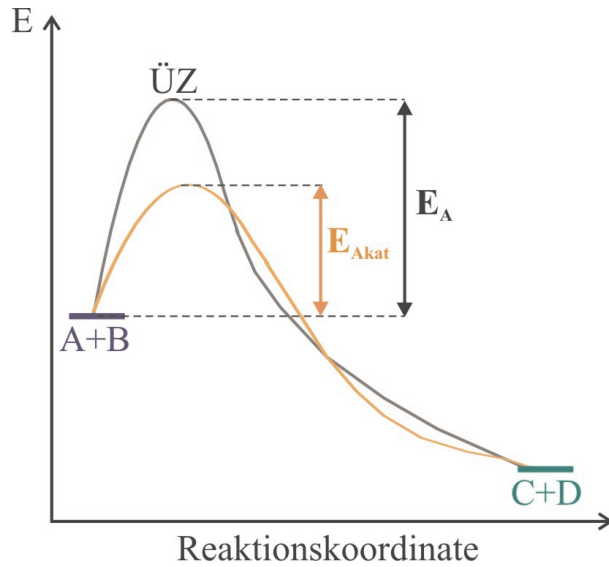


Abbildung 3.2: Wirkung eines Katalysators auf die Aktivierungsenergie E_A . Damit zwei Teilchen A und B zu den Produkten C und D reagieren, muss der Energiebetrag E_A aufgebracht werden. Durch einen Katalysator sinkt dieser Energiebetrag, die energetische Hürde ist nun leichter zu überwinden. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

unerwünschter Nebenreaktionen¹.

Die heterogene Katalyse gasförmiger Reaktanden an Metalloberflächen erfolgt unter dem Prozess der Adsorption. Unter Adsorption wird die Fähigkeit fluider Substanzen (Flüssigkeiten und Gase) verstanden, sich an festen Oberflächen anzureichern. In Abb. 3.3 sind wichtige Begriffe der Adsorption dargestellt. Zwischen der *Fluidphase*

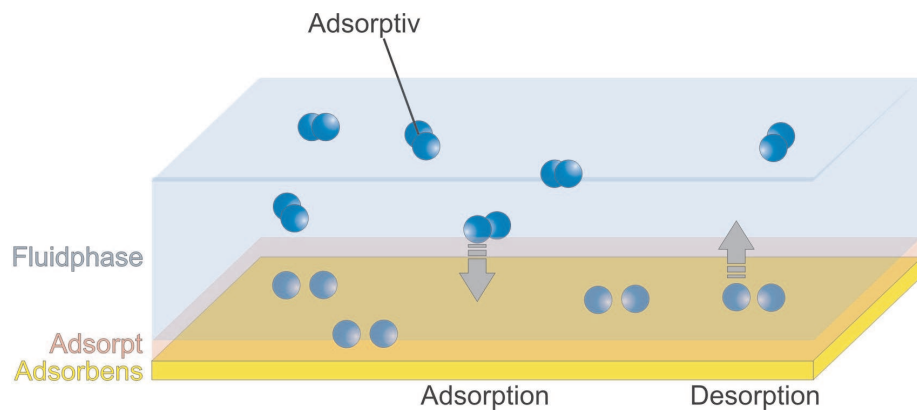


Abbildung 3.3: Grundbegriffe der Adsorption.[23]

se und dem Feststoff(= *Adsorbens* oder auch *Substrat*) können an der Phasengrenze Moleküle bzw. Atome (= *Adsorptiv*) adsorbiert werden. Sie werden zum *Adsorpt*. Die Gesamtheit von Adsorbens und Adsorpt bezeichnet man als *Adsorbat*. Weil die Adsorption einem Gleichgewicht unterliegt, können sich auch Moleküle bzw. Atome von der Oberfläche lösen. Dieser Prozess heißt *Desorption*.

Es werden zwei Arten von Adsorption unterschieden - Physisorption und Chemi-

¹In diesem Fall wird die Aktivierungsenergie erhöht, der Katalysator wirkt als "Inhibitor".

Parameter	Physisorption	Chemisorption
Ursache	van-der-Walls-Kräfte	Elektronentransfer
Adsorptionswärme	niedrig	hoch
Adsorbens	alle Feststoffe	nur spez. Feststoffe
Adsorbat	Gase unterhalb ihrer krit. Temp.	reaktive Gase
Belegung	Mehrfachschichten	Monolayer
Temperaturbereich	tiefe Temp.	hohe Temp.

Tabelle 3.1: Unterschiede zwischen Physisorption und Chemisorption.[15]

sorption (siehe Tabelle 3.1). Die Physisorption kommt durch elektrische Anziehungskräfte zustande und tritt besonders auf, wenn keine Chemisorption stattfindet. Die Bindungsenergien zwischen Adsorpt und Adsorbens sind gering ($10 - 100 \text{ meV}$), die Distanz zwischen den Partnern groß und die adsorbierten Teilchen können parallel zur Oberfläche wandern. Bei der Chemisorption werden ionische oder kovalente Bindungen ausgebildet. Zwischen Adsorpt und Adsorbens können Ladungen übertragen werden bzw. Orbitale der Partner überlappen. Das Resultat sind hohe Bindungsenergien von einigen eV .

3.3 Energetische Aspekte

Bei der Reaktion an einer katalytisch aktiven Oberfläche handelt es sich um eine zyklische Reaktion. Es gibt einen grundlegenden Ablauf.

1. Diffusion der Reaktanden zur Oberfläche
2. Adsorption
3. Reaktion an der Substratoberfläche
4. Desorption der Produkte
5. Diffusion der Produkte weg von der Oberfläche

In Abb. 3.7 ist als Beispiel der schematische Ablauf einer zyklischen Katalyse dargestellt. Es werden verschiedene Mechanismen zyklischer Reaktionen unterschieden.

Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus werden alle Reaktanden adsorbiert. Ist bereits ein Reaktand adsorbiert, wie es bei oxidierten Metalloberflächen der Fall ist, und die gasförmige Spezies kollidiert mit diesem, spricht man vom Rideal-Eley-Mechanismus. Beim "Precursor"-Mechanismus gibt es eine stark gebundene Spezies und Reaktanden, welche nur schwach gebunden sind. Die Oxidation von CO zu CO₂

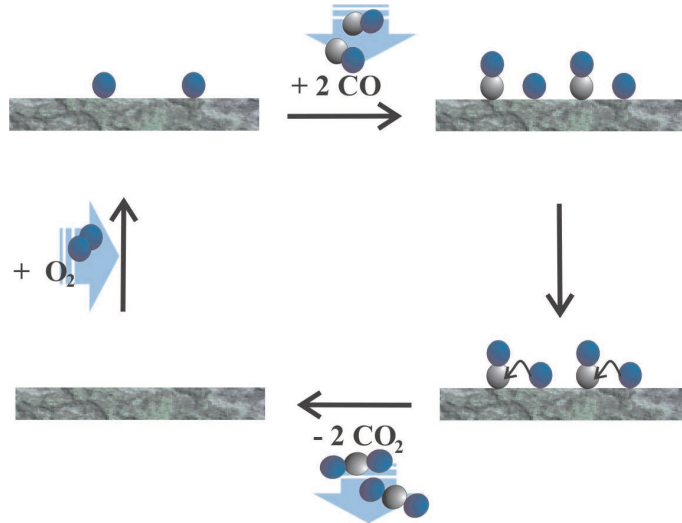


Abbildung 3.4: Katalytischer Zyklus der Oxidation von CO zu CO₂ auf einer Metalloberfläche nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.[24, 25]

ist eine exotherm verlaufende Reaktion ($\Delta H_R = -280 \text{ kJ/mol}$) mit einer hohen Aktivierungsenergie $E_A = 220 \text{ kJ/mol}^2$. Wie schon erwähnt wurde, lässt sich diese Aktivierungsenergie durch Einsatz eines Katalysators erniedrigen (siehe Energiediagramm in Abb. 3.2). Bei einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion ändert sich der energetische Ablauf der Reaktion aufgrund der Adsorption. In Abb. 3.5 ist das Energiediagramm der Oxidation von CO zu CO₂ dargestellt. Ohne Katalysator ist ein großer energetischer Betrag E_A^0 aufzuwenden. Bei Einsatz einer Metalloberfläche als Katalysator adsorbieren die Gasmoleküle an freie Stellen auf der Oberfläche, wodurch ein energetisch günstiger Zustand erreicht wird. Nach Aufwendung eines Energiebetrages E_A^1 , welcher auch als katalytische Aktivierungsenergie bezeichnet wird, entsteht das adsorbierte Produkt CO_{2(ad)}. Dieses desorbiert schließlich. E_A^2 ist die scheinbare Aktivierungsenergie, ausgehend vom Grundzustand der Gasmoleküle [15]. Wie hängt der charakteristische Verlauf des Energiediagrammes in Abb. 3.5 mit der Adsorption zusammen?

Nähert sich ein CO-Molekül der Rutheniumoberfläche, findet zunächst Physisorp-

²Die Werte beziehen sich auf eine Temperatur von $T = 298 \text{ K}$.

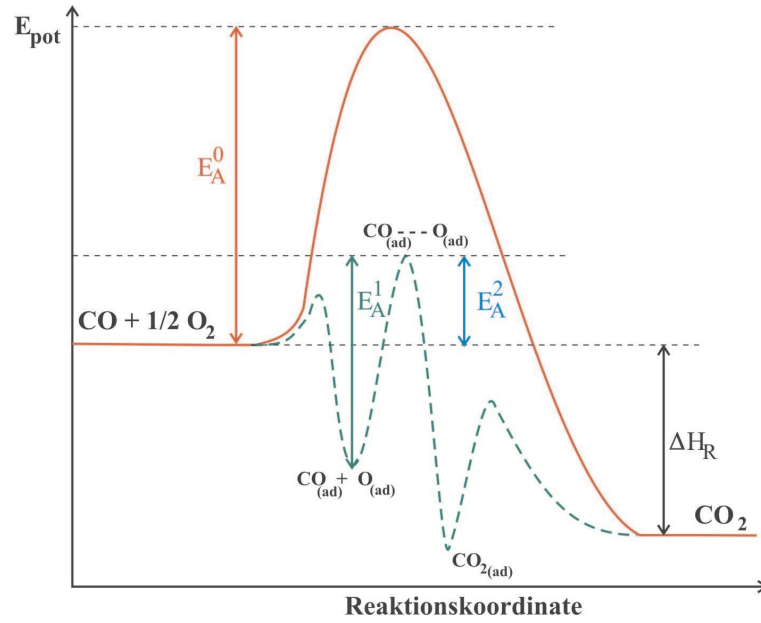


Abbildung 3.5: Energiediagramm der Oxidation von CO zu CO₂ nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.[15, 28]

tion statt. In einem bestimmten Abstand d erfolgt die Chemisorption (vgl. Abb. 3.6a). Muss ein Gasmolekül dissoziieren, um adsorbiert zu werden, verlagert sich die Potentialkurve der Chemisorption, weil die Dissoziationsenergie des Moleküls überwunden werden muss. Wenn sich ein O₂-Molekül der Oberfläche des Katalysators nähert, erfährt es zunächst durch auftretende van-der-Waals-Kräfte Physisorption. Es wird ein Minimum erreicht. Durch Aufwendung der Energie E_A^{ads} dissoziiert das Molekül, und die O-Atome chemisorbieren an der Oberfläche (vgl. Abb. 3.6b). Dies kann abrupt geschehen, oder über einen "precursor-mediated" Zustand (precursor, *engl.* =Vorbote; mediated, *engl.* =vermittelt) erfolgen. Adsorptions- und Desorptionsenergie stehen im Zusammenhang

$$E_A^{des} - E_A^{ads} = \Delta E^{ads} \quad (3.4)$$

E_A^{ads} ist in der Regel sehr viel größer als E_A^{des} , weil die Differenz zwischen Adsorptionsenergie und Adsorptionsenthalpie sehr gering ist, gilt als Näherung für die Adsorptionsenthalpie:

$$E_A^{des} \approx -\Delta H_{ads} \quad (3.5)$$

Bei dem Prozess wird Adsorptionswärme Q frei [26].

$$Q = -\Delta H_{ads} \quad (3.6)$$

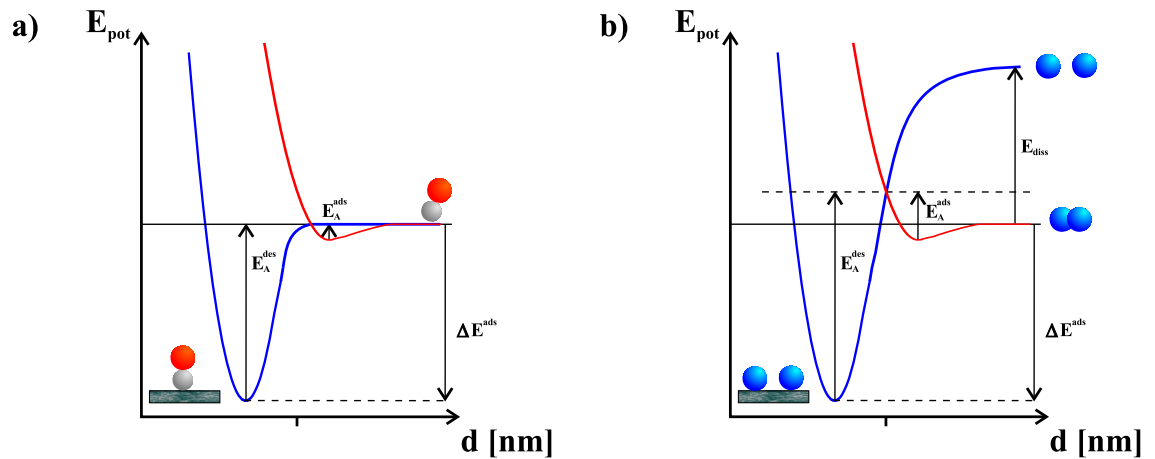


Abbildung 3.6: a) Energiediagramm bei Annäherung eines CO-Moleküls an eine freie Stelle auf der Oberfläche. Die Potentialkurve der Physisorption ist rot, die der Chemisorption blau dargestellt. b) Energiediagramm bei Annäherung eines O₂-Moleküls an eine freie Stelle auf der Oberfläche. Der molekulare Sauerstoff durchläuft über den Status der Physisorption mit nur niedriger Adsorptionswärme den Schnittpunkt mit der Potentialkurve der Chemisorption. Erst an diesem Punkt beginnt die Dissoziation. Es wird zunächst ein Übergangszustand erreicht, in dem die O-O-Bindung geschwächt und die O-Ru-Bindung gebildet wird.[15]

Die Lage des Schnittpunkts zwischen der Physisorptions- und Chemisorptionskurve ist entscheidend für die Kinetik einer Reaktion an katalytisch aktiven Oberflächen [26].

3.4 Kinetische Aspekte

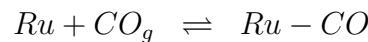
Die Adsorptionsvorgänge tragen wesentlich zur Reaktionsgeschwindigkeit einer katalysierten Reaktion bei. Dies hat mehrere Gründe. Die Adsorption stellt eine notwendige Vorstufe zur chemischen Reaktion an Katalysatoroberflächen dar. Die dabei auftretende Chemisorption hat Eigenschaften einer chemischen Reaktion, weil die Gasmoleküle mit "aktiven Zentren" an der Oberfläche reagieren.

Um die Kinetik der Adsorptionsvorgänge an katalytisch aktiven Oberflächen zu beschreiben, bedient man sich verschiedener Adsorptionsisotherme, welche die relevanten Parameter der Gasphase und der Oberfläche berücksichtigen. Ich werde in weiteren Ausführungen die Mehrfachadsorption ausschliessen und mich auf die Ausbildung einer Monolayerschicht beschränken.

3.4.1 Die Langmuir-Isotherme

Tritt eine gasförmige Spezies mit einer Oberfläche in Wechselwirkung, kommt es zur Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen gasförmigen und adsorbierten Teilchen. Das Gleichgewicht ist abhängig vom Druck des Gases über der Oberfläche, der Stabilität der gasförmigen und adsorbierten Spezies und der Temperatur³.

Für die Adsorption von CO an Ru lässt sich folgende Gleichgewichtsreaktion beschreiben:



Das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion lautet:

$$K_{CO} = \frac{[Ru - CO]}{[Ru][p_{CO}]} \quad (3.7)$$

Die Oberfläche besitzt nur eine endliche Anzahl freier Stellen, die von Molekülen und Atomen besetzt werden können. Der Bedeckungsgrad θ beschreibt das Verhältnis der Gesamtheit aller Stellen, die zur Ausbildung einer Monolayerschicht besetzt werden, zu den tatsächlich besetzten Stellen.

$$\theta = \frac{\tilde{n}}{\tilde{n}_{mono}} \quad (3.8)$$

$\tilde{n}$ = Anzahl besetzter Stellen

$\tilde{n}_{mono}$ = maximale Anzahl besetzter Stellen bei einer Monolayerschicht.

$[Ru - CO]$ ist demnach gleichzusetzen mit θ und für Gl. (3.7) gilt

$$K_{CO} = \frac{\theta_{CO}}{(1 - \theta_{CO})p_{CO}} \quad \text{bzw.} \quad \theta_{CO} = \frac{K_{CO}p_{CO}}{1 + K_{CO}p_{CO}} \quad (3.9)$$

Gl. (3.9) ist die *Langmuir-Isotherme*. Sie gilt unter folgenden Annahmen:

- Es handelt sich um eine homogene Oberfläche, d.h. die Oberfläche enthält eine endliche Anzahl von freien Stellen, die energetisch gleichartig sind.
- Es treten keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auf.
- Jede freie Stelle kann nur von einem Molekül/Atom besetzt werden.

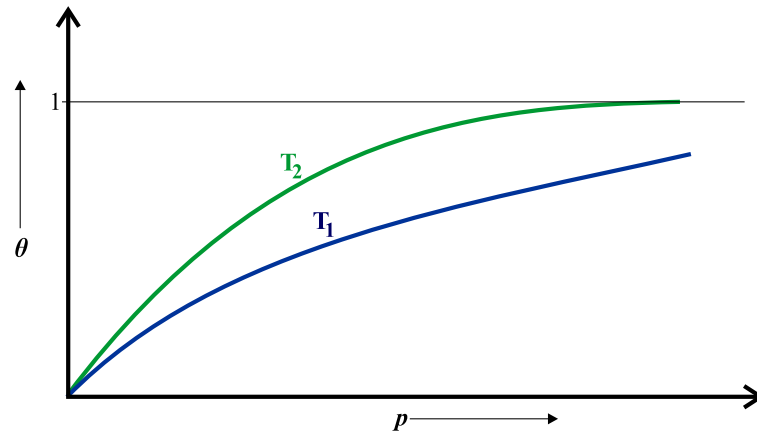


Abbildung 3.7: Grundsätzlicher Verlauf der Langmuir-Adsorptionsisotherme für zwei Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 > T_2$). [23]

- Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit sind gleich groß. Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor.

Die Langmuir-Isotherme bietet die Grundlage zur Formulierung von Reaktionsgeschwindigkeiten [15]. Bei einer monomolekularen Gasphasenreaktion gilt nach Gl. (3.9) für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dp_{CO}}{dt} = k\theta_{CO} = \frac{kK_{CO}p_{CO}}{1 + K_{CO}p_{CO}} \quad (3.10)$$

3.5 Adsorption von CO auf Ru(0001)

Es stellt sich die Frage, warum Ruthenium katalytisch aktiv ist. Das hängt wesentlich von den elektronischen Eigenschaften der Metalle ab. Nach dem Bändermodell überlappen bei einem Metall das Valenz- und das Leitungsband. Den Valenzelektronen stehen viele unbesetzte Energiezustände zur Verfügung, in denen sie sich bewegen können. Daher spricht man auch vom "Elektronengas" in Metallen. Kühlt man das Metall auf 0K, müssen die Elektronen immer noch Quantenzustände höherer Energie besetzen⁴. Sie haben daher bei 0K einen Energieinhalt. Die obere Grenze, bis zu der bei 0K die Energieniveaus besetzt sind, heißt Fermi-Energie E_F . Sie ändert sich mit wachsender Temperatur nur wenig, weil nur die wenigen Elektronen, die

³Normalerweise haben Gasphase und Oberfläche dieselbe Temperatur.

⁴Grund dafür ist das Pauli-Verbot, nach dem sich die Elektronen stets auf unterschiedlichen Energieniveaus befinden müssen.

nicht unterhalb der Fermi-Energie liegen, Energie aufnehmen können, um in höhere Niveaus zu gelangen.[2]

Auch Ruthenium besitzt eine Fermi-Energie. Durch Adsorption von Molekülen wird E_F aber geändert, weil diese Moleküle als Donator wirken, indem sie Elektronen in das Leitungsband schieben, oder als Akzeptor, indem sie Elektronen aus dem Leitungsband entfernen. Akzeptoren wie z.B. Sauerstoff verringern die Fermi-Energie, d.h. es stehen mehr unbesetzte Energieniveaus zur Verfügung, die Elektronen haben eine größere Bewegungsfreiheit. Das ermöglicht eine stärkere Bindung von Eduktmolekülen in der Oberflächenschicht. CO ist ein Donator. Es erhöht die Fermi-Energie, wodurch weniger freie Elektronen zur Eduktbindung zur Verfügung stehen. Daher ist die Adsorption im Verhältnis zu Sauerstoff relativ schwach.[15]

Für CO gibt es zwei grundlegende Möglichkeiten auf Ru(0001) zu adsorbieren: "on-top" und "bridged". Bei der on-top-Stellung besetzt das CO-Molekül eine freie Stelle, d.h. es kommt eine Ru-CO-Bindung zustande. Bindet das CO-Molekül an zwei freie Stellen, ist es bridged (vgl. Abb. 3.8). Neben Bindungsart ist auch die Struktur der

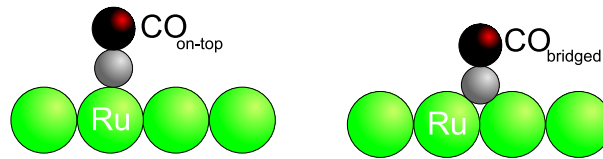


Abbildung 3.8: On-top- und bridged-Stellung von CO auf Ru(0001).

Adsorbatschicht wichtig. Die Moleküle adsorbieren je nach Bedeckung an bestimmten freien Stellen der Ru(0001)-Oberfläche. Um eine Oberfläche zu charakterisieren, gibt es z.B. die Benennung nach Wood. Die reine Ru(0001)-Oberfläche besitzt eine Oberflächenelementarzelle. Im Verhältnis dazu wird die Elementarzelle der adsorbierten Moleküle gesetzt. Die Symmetrie der Elementarzellen ist identisch. Für die Charakterisierung der Adsorbatstruktur gilt:

$$(|b_1|/|a_1| \times |b_2|/|a_2|) \quad (3.11)$$

Sind auf der Oberfläche alle freien Stellen besetzt, liegt eine (1x1)-Struktur vor, d.h. die Elementarzellen von Ru und dem adsorbierten Molekül sind identisch (andere Möglichkeiten von Adsorbatstrukturen vgl. Abb. 3.9). Im idealen Fall, dass auf der gesamten Oberfläche eine homogene Adsorbatstruktur vorliegt, kann direkt der Bedeckungsgrad abgeleitet werden. Bei der oft beschriebenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{CO}$ -

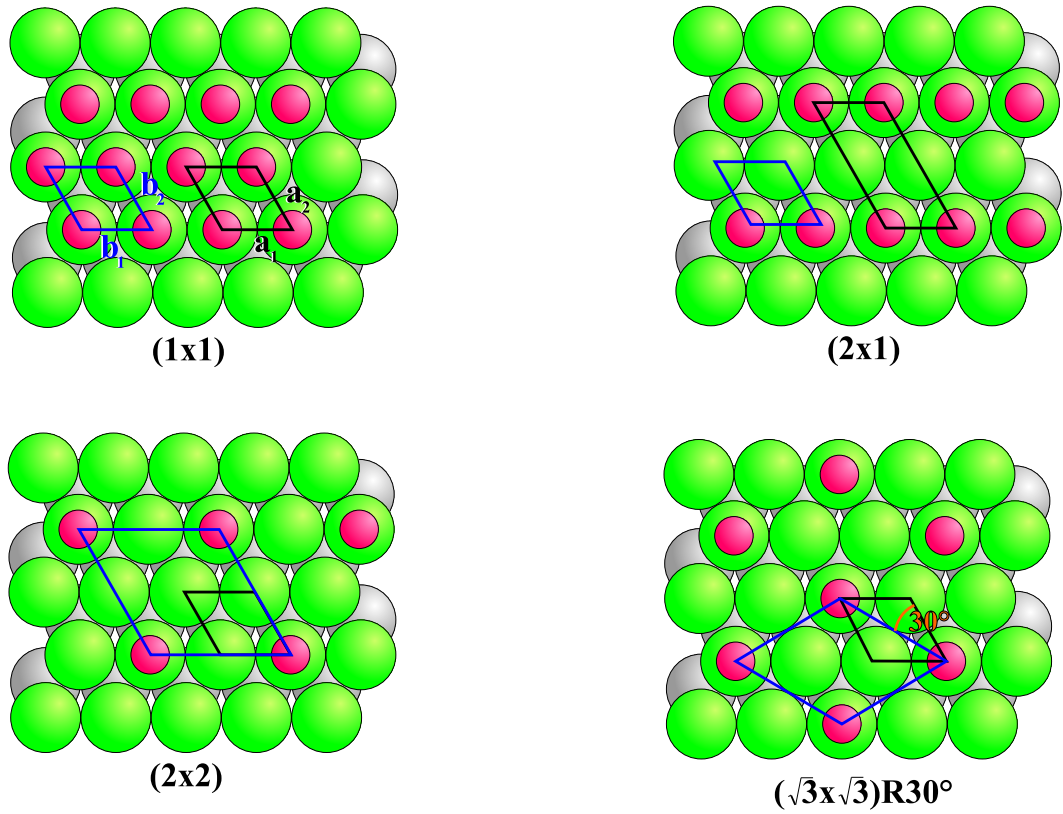


Abbildung 3.9: Mögliche Adsorbatstrukturen auf Ru(0001). Die gelben Parallelogramme umschliessen die Elementarzelle des Adsorbats, die grünen die Elementarzelle von Ruthenium.

Ru(0001)-Oberfläche wird zusätzlich der Winkel angegeben, um den die Elementarzelle von CO bezüglich der Ru-Elementarzelle gedreht ist.

4 Experiment

4.1 Apparative Grundlagen

4.1.1 UHV-Apparatur

Die Apparatur (vgl. Abb. 4.1) besteht aus drei wesentlichen Einheiten, die durch Sperrschieber voneinander getrennt sind. Durch die Schleuse können Proben in die Apparatur eingebracht werden. In Präparations- und IR-Kammer herrscht ein Ultra-Hoch-Vakuum (UHV). Es gibt in der Literatur verschiedene Angaben, bei welchem Druck das UHV erreicht ist, als grobe Grenze gelten Werte kleiner 10^{-10} mbar . [23] Gerade in der Oberflächenchemie ist das UHV von großer Bedeutung. Voraussetzung für reproduzierbare Versuche sind möglichst wenige Variablen. Um eine definierte Reaktion an der Oberfläche eines Metalls ablaufen zu lassen, bedarf es einer extrem reinen Oberfläche. Durch UHV werden kontaminationsfreie Bedingungen geschaffen. Außerdem ist im UHV eine genaue Dosierung von Gasteilchen möglich, die dem Substrat angeboten werden.

Zur Erzeugung eines UHV sind Hochleistungspumpen notwendig, die nach verschiedenen Prinzipien funktionieren. Bei den herkömmlichen VopPumpen werden Gasmoleküle von einem Ort zu einem anderen Ort bewegt (z.B. Drehschieberpumpen). Mit diesen wird ein Feinvakuum geschaffen ($p \approx 10^{-3} \text{ mbar}$). Die zur Erzeugung von UHV notwendigen Pumpen (z.B. Turbomolekularpumpe, Titansublimationspumpe) binden die Gasmoleküle chemisch. Sie benötigen einen Vordruck, der im Feinvakuum liegt, um effektiv arbeiten zu können. Der Probenhalter wird über eine Schleuse (Load Lock) in die Apparatur eingebracht, mittels eines Stabes wird dieser zunächst in die Präparationskammer (Preparation chamber) eingeführt. In der Präparationskammer sind u.a. eine Ionenkanone zum Sputtern, eine Elektronenstoßheizung und LEED installiert, um die Metalloberfläche zu reinigen und das Ergebnis der Reinigung zu überprüfen. Die Messungen erfolgen in der IR-Kammer. Sowohl hier als

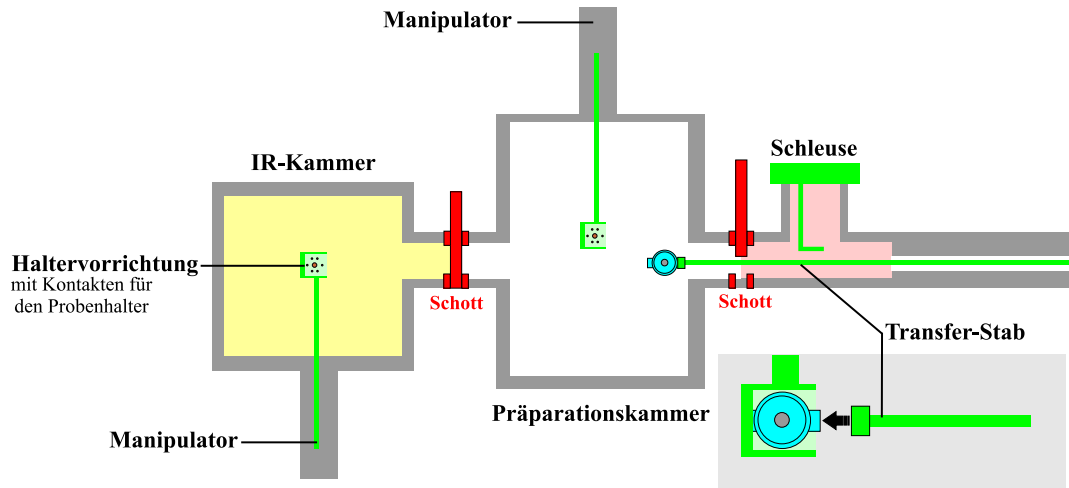


Abbildung 4.1: Skizze der UHV Apparatur.

auch in die Präparationskammer kann CO- und O₂ eingebracht werden. Die Haltevorrichtungen für den Probenhalter besitzen verschiedene Anschlüsse für Kühlung, Heizelement und Thermokupplung. Damit ein optimaler Kontakt erhalten bleibt, werden die Anschlüsse mit Druckluft angepresst. Jede der Haltevorrichtungen ist zudem an einen Manipulator gekoppelt, über den die Probe um alle drei Raumachsen bewegt werden kann. Nur durch Transferstab und Manipulator ist in der UHV-Apparatur gewährleistet, die Probe möglichst unabhängig bewegen zu können.¹

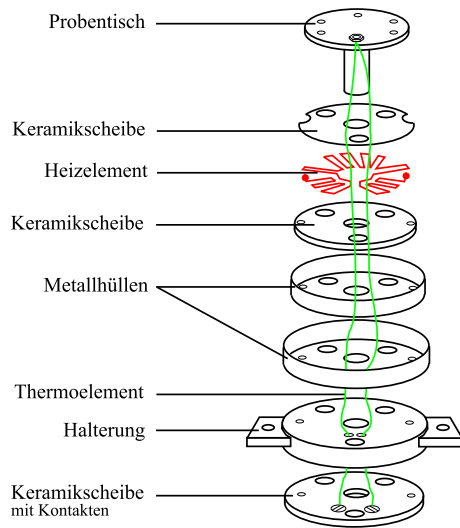
4.1.2 Der Probenhalter

Mit dem Probenhalter (vgl. Abb. 4.2) lässt sich die Temperatur der Probe einstellen. Er kann heizen und kühlen und besitzt einen Sensor zur Temperaturmessung. Als Heizung dienen bei uns Heizelemente. Es handelt sich um elektrische Widerstände mit kleinem Durchmesser. Als Material finden derzeit gefräste Heizfilamente aus Molybdän Anwendung. Der elektrische Widerstand ist nach dem Ohmschen Gesetz definiert als

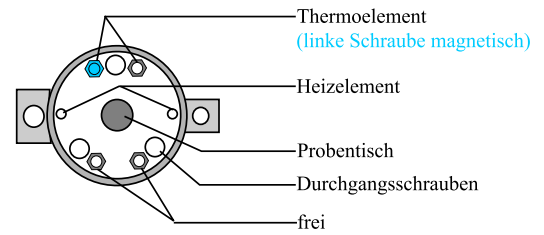
$$R = U/I \quad (4.1)$$

¹Die Bewegungsmöglichkeiten der Probe durch den Manipulator innerhalb der UHV-Apparatur sind relativ eingeschränkt, durch die Anordnung der einzelnen Komponenten sind größere Bewegungen jedoch nicht notwendig.

Aufbau des Probenhalters:



Ansicht von unten auf die Anschlüsse:



Der fertige Probenhalter mit Kristall:

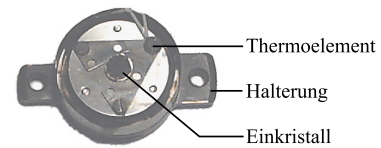


Abbildung 4.2: Der Probenhalter.

R ist abhängig von der Beschaffenheit und Art des Materials, wodurch jedem Metall ein spezifischer Widerstand ρ zuzuordnen ist.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (4.2)$$

Der elektrische Widerstand und der spezifische Widerstand sind temperaturabhängige Größen. Längs eines Widerstands tritt bei Stromfluss eine Potentialänderung auf, die als Spannungsabfall bezeichnet wird. Durch den Spannungsabfall im Widerstand wird Energie in Form von Wärme abgegeben. Für diese Stromwärme W , auch Joulesche Wärme genannt, gilt nach dem Jouleschen Gesetz:

$$W = \Delta U \cdot I \cdot t \quad (4.3)$$

$$W = R \cdot I^2 \cdot t \quad (4.4)$$

Das Prinzip der Stromwärme sei in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Das Heizelement für unsere Probe ist zwischen zwei Keramikplatten eingebettet, um es vom Rest der metallischen Komponenten des Probenhalters zu isolieren. Beim Aufheizen beginnt der Druck zu steigen, so dass das UHV zerstört wird. Vermutlich ist die Ausgasung der Keramikplatten der Grund. Dies erklärt unter Umständen auch, warum sich auf dem Molybdänfilament eine Oxidschicht bildet und es dadurch spröde wird. Da sich Metalle bei Erhöhung der Temperatur ausdehnen, kann das Filament reißen. Zudem sind die Abstände innerhalb des Filaments so gering, so dass es zu

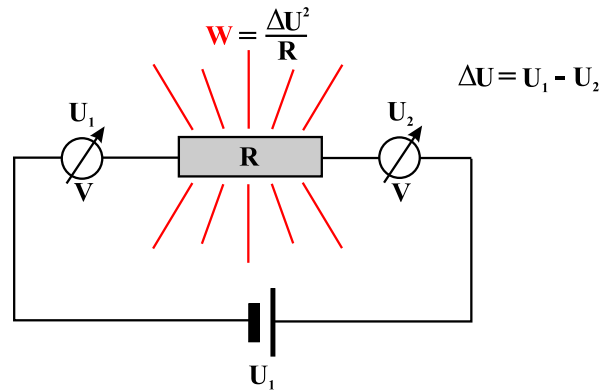


Abbildung 4.3: Prinzip eines Heizleiters. An einen Widerstand R ist die Spannung U_1 angelegt. Aus dem Quadrat des Spannungsabfalls ΔU und dem Widerstand R ergibt sich die abgegebene Stromwärme W .

Element	Durchmesser Draht [mm]	Länge [cm] bei 20°C	Länge [cm] bei 1000°C
Pt	0,2	30	6,4
Pt	0,25	47	10
W	0,2	56	9,8
W	0,25	87	15

Tabelle 4.1: Nötige Heizdrahtlängen, um einen Widerstand $R = 1\Omega$ zu erreichen.

Kurzschlüssen kommen kann. Diese Erfahrungen sind auch bei ersten Versuchen mit selbst gebogenem Wolframdraht gemacht worden. Zwecks einer effektiven Beheizung der Probe muss ein neues Heizelement entworfen werden.

In Zusammenarbeit mit der Feinmechanikerwerkstatt des Physikalisch-Chemischen Instituts sollten die Probleme der Ausgasung und der Stabilität des Heizelements beseitigt werden. Neben selbst hergestellten Keramiken wurde eine Vorrichtung entwickelt, mit der es möglich ist, Heizelemente selbst anzufertigen. Wichtigster Punkt hierbei ist das Verlegemuster des Drahtes auf der begrenzten Fläche, denn später muss eine ausreichende Heizleistung erzielt werden. Daher muss der Draht einen Widerstand von 1Ω erreichen. In Tabelle 4.1 sind die nötigen Längen der Heizdrähte bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst, um diesen Widerstand zu erreichen. Die Längen bei 20°C ergeben sich aus Gl. (4.2). Der spezifische Widerstand (bei 20°C) für Wolfram beträgt $\rho_W = 5,6 \cdot 10^{-8} \Omega m$, der für Platin $\rho_{Pt} = 1,035 \cdot 10^{-7} \Omega m$. Weil der Widerstand temperaturabhängig ist, kann unter Zuhilfenahme des Temperaturkoeffizienten α von Wolfram ($\alpha_W = 4,83 \cdot 10^{-3} K^{-1}$)

und Platin ($\alpha_{Pt} = 3,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$) berechnet werden, welchen Wert der Widerstand R_{20} bei $20^\circ C$ annimmt, wenn der Warmwiderstand R_W bei $1000^\circ C$ 1Ω beträgt. Dazu bedient man sich der Gleichung

$$R_W = R_{20}(1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (4.5)$$

$$\text{bzw. } R_{20} = \frac{1}{(1 + \alpha \cdot \Delta T)} \quad \text{für } R_W = 1\Omega \quad (4.6)$$

Schließlich kann die Länge mit Gl. (4.2) ausgerechnet werden.

Die gebaute Apparatur zur Fertigung eigener Heizelemente besteht aus drei Ein-

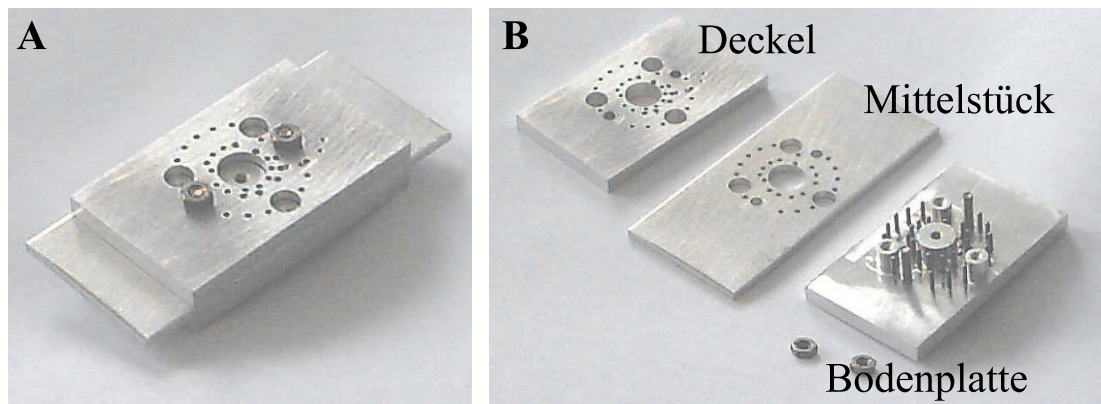


Abbildung 4.4: Apparatur zur Herstellung eines Heizelements (A). Sie besteht aus Bodenplatte, Mittelstück und Deckel (B).

heiten (vgl. Abb. 4.4). Die Bodenplatte besitzt 1mm dicke Stahlstifte, die in einem Muster angeordnet sind. Vier runde Erhebungen sorgen dafür, dass das spätere Heizelement nicht über den Löchern für die Schrauben liegt. Der Draht wird in einem bestimmten Muster um die Metallstifte und Erhebungen gebogen. Dabei wird er nicht direkt auf die Bodenplatte gelegt sondern auf ein Mittelstück. Dadurch wird gewährleistet, dass der Draht leicht und ohne ihn zu verbiegen aus der Apparatur entfernt werden kann. Zum Anpressen des Drahtes wird der Deckel über zwei lange Schrauben mit der Bodenplatte verbunden. Die Schrauben befinden sich genau an der Stelle, wo später die Kontaktstellen des Heizelements sind.

Um die Spannungen im gebogenen Draht zu lösen, wurde die Apparatur nach ca. vier Stunden bei $450^\circ C$ im Ofen über einen Zeitraum von 5 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Fertigung aus Wolframdraht ($\varnothing = 0,2mm$) war erfolglos, weil dieser nicht die gebogene Form behielt, nachdem er aus der Apparatur entfernt wurde. Mit dem Platindraht wurde ein gutes Ergebnis erzielt. Bei einem ersten

Heiztest in der Präparationskammer, bei dem auch die selbst gefertigten Keramiken verwendet wurden, brannte der Draht bereits bei einer Stromstärke von $I = 2A$ durch. Daher wurde in einem zweiten Versuch zwei Platin-Filamente übereinander gelegt. Über Nacht wurde der Probenhalter bei einer Temperatur von 595°C ausgegast. Der Hintergrunddruck in der Präparationskammer betrug nach der Ausgasung $p = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Um eine p - T -Kurve aufzunehmen, wurde der Probenhalter zunächst auf 40°C abgekühlt. Ausgehend von $2A$ wurde in Abständen von $0,25A$ anschließend die Heizleistung erhöht. Nach jedem Schritt wurde gewartet, bis sich Temperatur und Hintergrunddruck stabilisiert hatten. Die gemessene p - T -Kurve ist Abb. 4.5 zu entnehmen. Den Messwerten ist zu entnehmen, dass ab einer Tem-

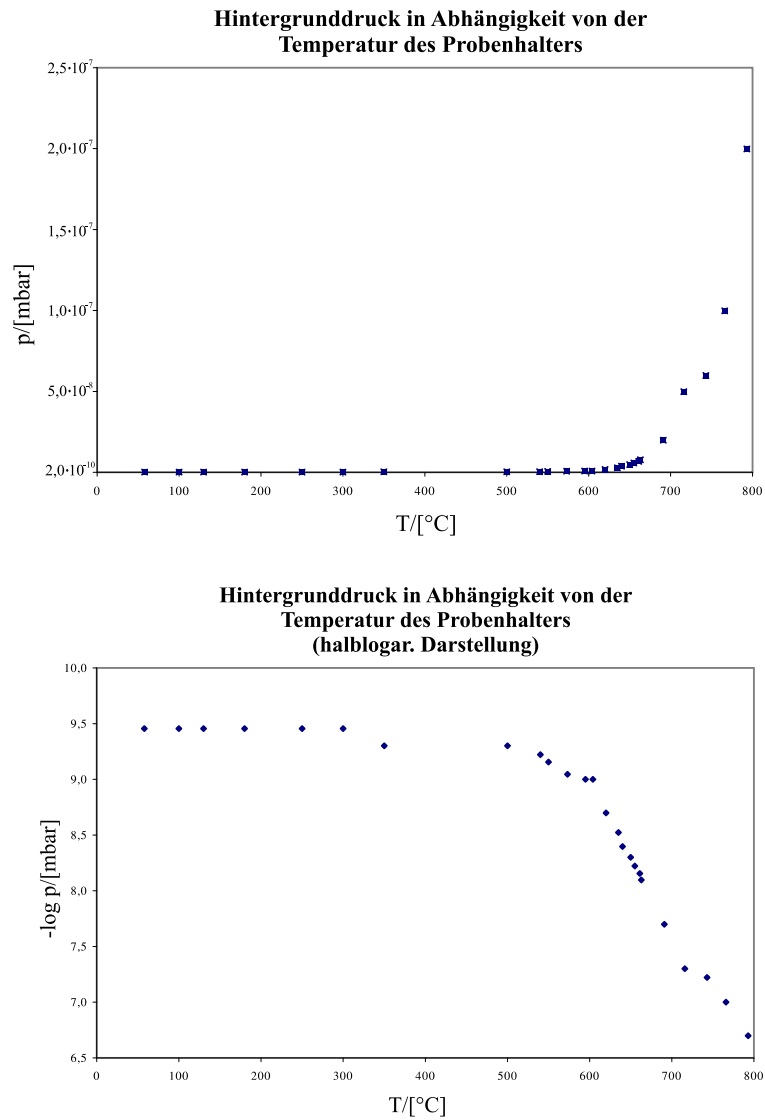


Abbildung 4.5: p - T -Kurve des Probenhalters mit eigenen Keramiken und selbst hergestelltem Heizfilament aus Platin.

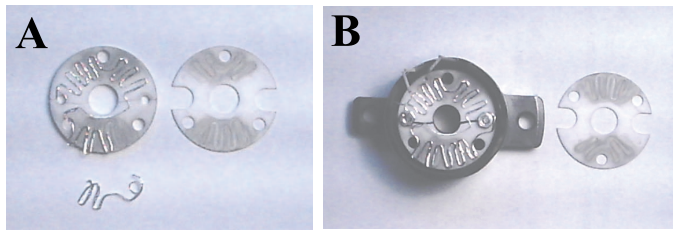


Abbildung 4.6: Probenhalter mit durchgebranntem Heizfilament.

peratur von ca. 590°C ein exponentielles Wachstum des Hintergrunddrucks in der Präparationskammer zu beobachten ist. Dies lässt sich durch das Ausgasen über Nacht erklären, welches bei 595°C stattfand. Verunreinigungen, die erst bei höheren Temperaturen desorbieren, wurden nicht entfernt. Demzufolge erhöhte sich der Hintergrunddruck bis 595°C nur minimal, dann aber exponentiell. Das Problem kann z.B. gelöst werden, indem man den Probenhalter bei größtmöglicher Temperatur ausgasen lässt.

Der Platinheizdraht erzielte bei $6,5\text{A}$ eine Temperatur von 793°C . Bei einer Spannung von $7,8\text{V}$ ergibt das nach der Gleichung

$$P = U \cdot I \quad (4.7)$$

P = Leistung in Watt
 U = Spannung in Volt
 I = Stromstärke in Ampère

eine Leistung von 50Watt . Bei $6,75\text{A}$ brannte der Draht durch. In Abb. 4.6 ist an den Schwärzungen auf den Keramiken zu erkennen, dass sich ein Oxid gebildet hat. Am Draht selbst befinden sich keine Oxidablagerungen. Er ist nicht spröde geworden und immer noch verformbar.

4.1.2.1 Das Thermoelement

Für die Temperaturmessung der Probe ist in den Probenhalter ein Thermoelement eingebaut. Diese Art von Temperaturfühler besteht aus zwei unterschiedlichen Metalldrähten, welche an ihren Enden miteinander verbunden sind. Liegen an den Kontaktstellen unterschiedliche Temperaturen vor, entsteht eine Thermospannung. Dieser Effekt wurde von Seebeck entdeckt, und beruht u.a. auf der Thermodiffusion der Elektronen in den beiden Leitern.[27] Durch den Temperaturgradienten entsteht ein Konzentrationsgefälle der Elektronen, wodurch ein elektrisches Feld aufgebaut wird. Die gemessene Thermospannung U_{th} ist durch folgende Beziehung definiert (vgl.

Abb. 4.7):

$$U_{th} = (S_{Metall1} - S_{Metall2})(T_1 - T_2) \quad (4.8)$$

Die materialabhängigen Koeffizienten $S_{Metall1}$ und $S_{Metall2}$ heißen Seebeck-Koeffizienten.

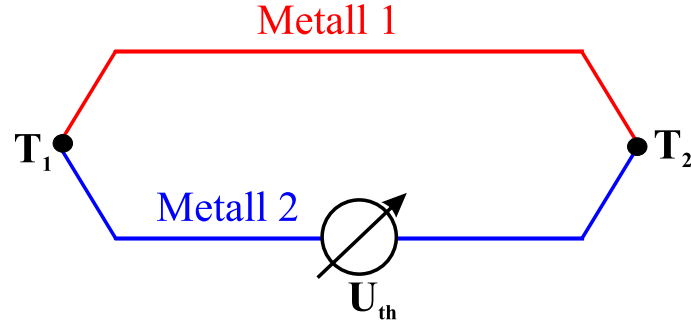


Abbildung 4.7: Schema eines Thermoelements.[22]

Ist die Temperatur an einer der beiden Kontaktstellen bekannt, kann die gemessene Thermospannung ein direktes Maß für die Temperaturdifferenz sein. Wenn in Abbildung 4.7 die Kontaktstelle mit der Temperatur T_2 die Messstelle ist, dient die andere Kontaktstelle mit der Referenztemperatur T_1 als Vergleichsstelle. Prinzipiell ist es möglich aus beliebigen Metallen Thermoelemente herzustellen, in der Industrie haben sich jedoch bestimmte Kombinationen durchgesetzt, welche genormt wurden. Diese Typen sind Tab. 4.2 zu entnehmen. In unserem Probenhalter wird der K-Typ verwendet.

Typ	Material	Symbol	Messbereich in °C
K	Chromel/Alumel	NiCr/NiAl	-200 - 1000
J	Eisen/Konstantan	Fe/CuNi	-40 - 750
N	Nicrosil/Nisil	NiCrSi/NiSi	-40 - 1300
E	Chromel/Konstantan	NiCr/CuNi	-200 - 900

Tabelle 4.2: Einige gebräuchliche Thermoelemente.[22]

4.2 Probenpräparation und Messungen

Für die Messungen wurde ein Ru(0001)-Einkristall verwendet. Die Reinigung der Oberfläche erfolgte im Manipulator durch Sputtern (*engl.*, to sputter = zerstäuben).

Bei diesem Prozess wird in einer Ionenkanone Argongas ionisiert. Die Ar^+ -Ionen werden auf der Kristalloberfläche fokussiert, durch das Bombardement werden adsorbierte Moleküle und Substratatome entfernt. Das Sputtern wurde 10 Minuten bei 650°C mit einem Hintergrunddruck des Argongases $p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und einer Spannung von $1,5 \text{ kV}$ durchgeführt. Danach wurde der Kristall auf 800°C hochgeheizt (Annealing) und anschließend heruntergekühlt. Die Oberfläche wurde mit LEED (*engl.*, low energy electron diffraction) überprüft und ergab eine reine $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche (vgl. Abb. 4.8). Im Anschluss wurde die Probe in die IR-Kammer über-

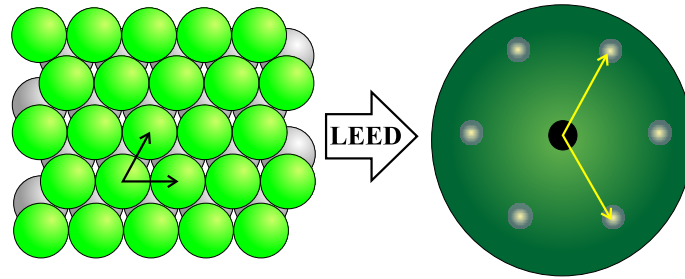


Abbildung 4.8: Schematisches LEED-Bild einer reinen $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche.

führt. In einer ersten Messreihe ist die interne CO-Schwingungsfrequenz in Abhängigkeit von der Bedeckung ermittelt worden. Dazu wurde bei einem CO-Hintergrunddruck von $p_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ alle 64 Sekunden ein IR-Spektrum aufgenommen. Eine Messung bestand aus 100 Scans bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Die Temperatur betrug während der gesamten Messreihe 283 K . Die Messreihe wurde dann nach Reinigen der Oberfläche durch Sputtern und Annealing mit einem CO-Hintergrunddruck von $p_{\text{CO}} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ wiederholt.

In einer dritten Messreihe sollte die interne CO-Schwingungsfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Als Ausgangspunkt diente die maximal mit CO besetzte $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ($\theta = 0,68$ bzw. $0,68 \text{ ML}$ [32, 33]). Ausgehend von 283 K wurde die Proben temperatur in 10 K -Schritten erhöht und bei der jeweils eingestellten Temperatur ein IR-Spektrum aufgenommen (100 Scans, Auflösung 4 cm^{-1}).

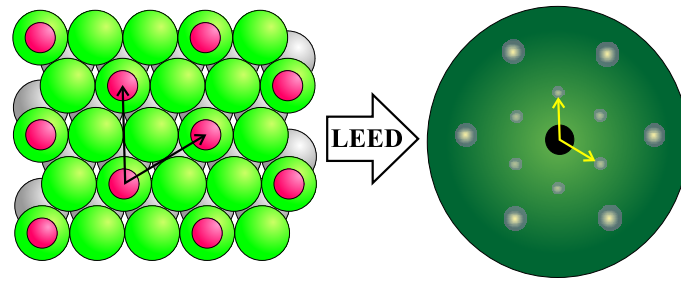


Abbildung 4.9: Schematisches LEED-Bild von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ CO auf Ru(0001).

4.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der ersten beiden Messreihen sind in Abb. 4.10 dargestellt. Peakposition, Intensität und FWHM sind jeweils in Abhängigkeit von der CO-Dosis dargestellt. Die jeweiligen Werte wurden durch das Programm "Spectrum Fit" nach Fitten mit einer Lorentz-Funktion ermittelt. Im Messbereich von $1800 - 3400\text{cm}^{-1}$ wurde nur ein Signal detektiert. Zu Beginn der Dosierung mit CO liegt nach 0,15L ein Peak bei 1996cm^{-1} . Mit steigender Dosis an CO erfolgt eine Signalverschiebung in einen niederen Frequenzbereich. Die Verschiebung beträgt bis zu einer Dosis von 1L einen Wert von $\Delta\tilde{\nu} = 20\text{cm}^{-1}$. Bei ca. 2018cm^{-1} ist die Verschiebung nahezu konstant, ab Dosen $> 5L$ verschiebt sich die Schwingungsbande relativ zum angebotenen CO nur noch wenig. Es ist ein asymptotisches Verhalten zu beobachten. Die Messwerte der Intensitäten in Abhängigkeit zeigen im Bereich bis 5L eine große Streuung. Nach einem raschen Anstieg auf einen Maximum pendelt sich die Intensität auf nahezu gleichbleibende Werte ein. Auch bei der FWHM in Abhängigkeit zur CO-Dosis zeigt sich bei kleinen Dosen eine große Streuung der Werte. Bei 1,26L wird ein Minimum erreicht. Ähnlich wie bei der Intensität sind die Werte oberhalb einer Dosis von 5L nahezu konstant. Um den Zusammenhang zwischen Peakposition, Intensität und FWHM zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.11 die Abhängigkeiten zwischen Intensität und FWHM zur Peakposition dargestellt. Bei $2018,8\text{cm}^{-1}$ erreicht die FWHM ein Minimum, die Intensitätswerte steigen an. Es ist davon auszugehen, dass hier eine intensive Absorptionsbande vorliegt. Das LEED-Bild zeigt eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf Ru(0001) an (vgl. Abb. 4.9). In Abb. 4.12 sind Peakposition, Intensität und FWHM jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Im Bereich zwischen 370–390K ändert sich die Wellenzahl kaum. In demselben Temperaturbereich sind die FWHM-Werte minimal. Die Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt keine Besonderheiten im Bereich von 370–390K. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ist

für die Adsorption von CO auf Ru(0001) charakteristisch und oft untersucht worden. Sie tritt bei einer Bedeckung bis 0,33 ML auf und die CO-Moleküle sind "on-top".

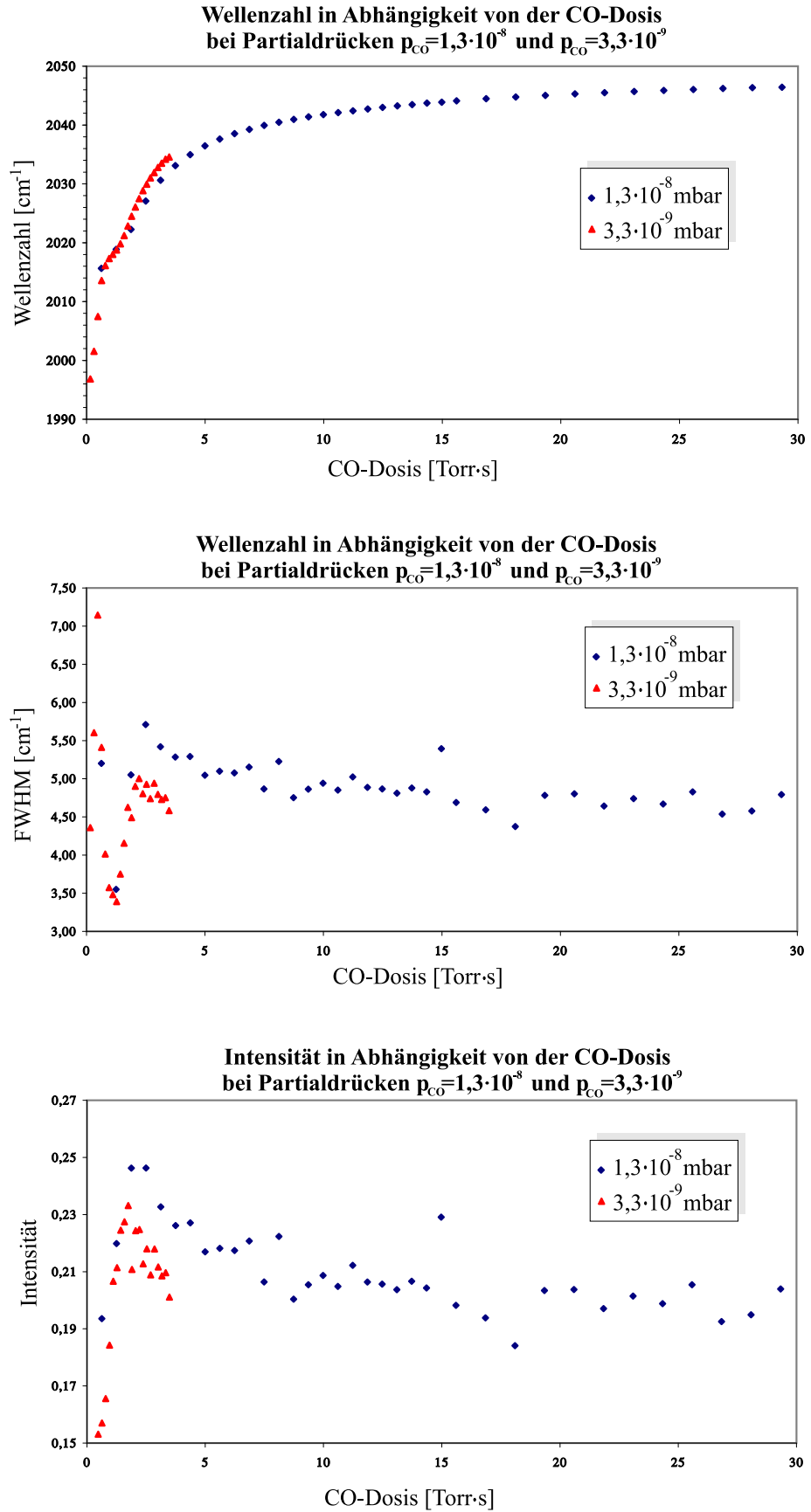


Abbildung 4.10: Peakposition, Intensität und FWHM der internen CO-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Dosis.

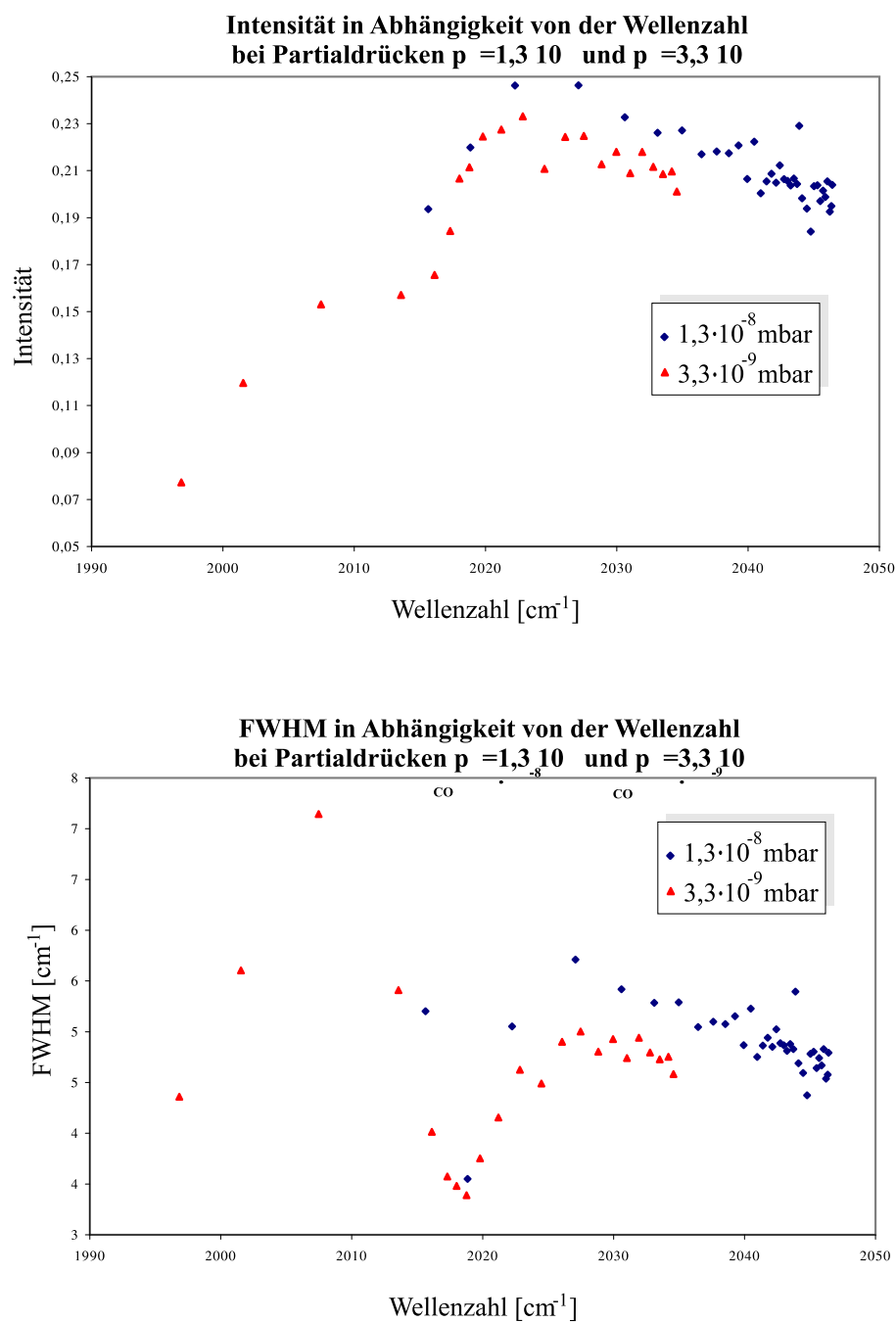


Abbildung 4.11: Intensität und FWHM in Abhängigkeit von der Peakposition.

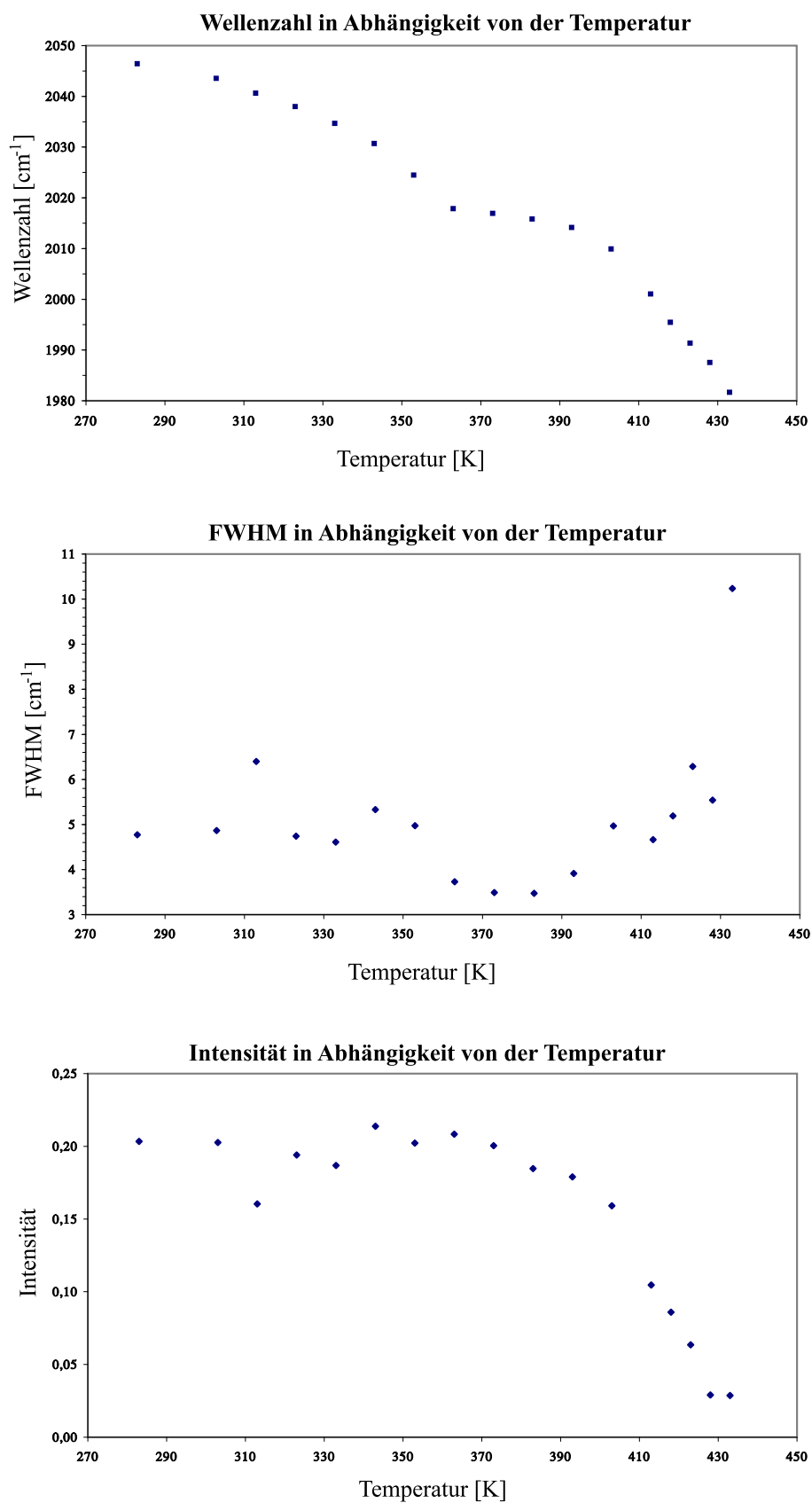


Abbildung 4.12: Peakposition, Intensität und FWHM der internen CO-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.4 Diskussion

In der Gasphase besitzt CO eine Streckschwingung $\nu_{CO-Gas} = 2143 \text{ cm}^{-1}$. [31] Bei einer Adsorption auf der Ru(0001)-Oberfläche kommt es zu einer Frequenzverschiebung dieser Schwingungsbande (vgl. Tabelle 4.3). Die Ursache der Frequenzverschiebung beruht auf drei Faktoren:

- der Ru-CO-Bindung,
- dem Bedeckungsgrad und
- der Temperatur.

In meinem Experiment wurde die Abhängigkeit der Frequenzverschiebung untersucht.

Bindung	Frequenzbereich [cm^{-1}]
C-O _(g)	2143
C-O _{on-top}	1990-2060
C-O _{bridged}	1650-2060
Ru-CO _{stretch}	445
Ru-CO _{bending}	413

Tabelle 4.3: Verschiedene IR-Banden der internen CO-Streckschwingung. CO_{stretch} bezieht sich auf die Schwingung der Ru-C-Bindung, die auch als frustrierte Translation bezeichnet wird. CO_{bending} ist die frustrierte Rotation. [34, 35]

4.4.1 Die Ru-CO-Bindung

Da es sich um Chemisorption handelt, bedarf es einer genaueren Betrachtung der Bindung zwischen CO-Molekül und Ru-Atom. Wie in Abb. 4.13 veranschaulicht, kommt es ausgehend von "on-top" gebundenem CO zu einer Überlappung von Molekülorbitalen des CO und Atomorbitalen des Ru. Zum einen wird eine σ -Hinbindung ausgebildet, indem das HOMO (highest occupied molecule orbital) des CO mit einem symmetriegerechten Atomorbital des Ru in Wechselwirkung tritt. Zum anderen

findet eine Wechselwirkung eines besetzten Atomorbitals des Ru mit dem LUMO (lowest unoccupied molecule orbital) von CO statt. Dieses LUMO umfasst zwei antibindende π -Orbitale. Die entstehende π -Rückbindung sorgt dafür, dass die interne C-O-Bindung geschwächt wird, das dynamische Dipolmoment erhöht sich um den Faktor 2 bis 3.[31, 30] Aus diesem Grund muss ein größerer Energiebetrag überwunden werden, um die interne C-O-Schwingung anzuregen. Die Folge ist eine Wellenzahlerniedrigung bzw. Frequenzerhöhung. Durch an zwei Ru-Atomen koordiniertes

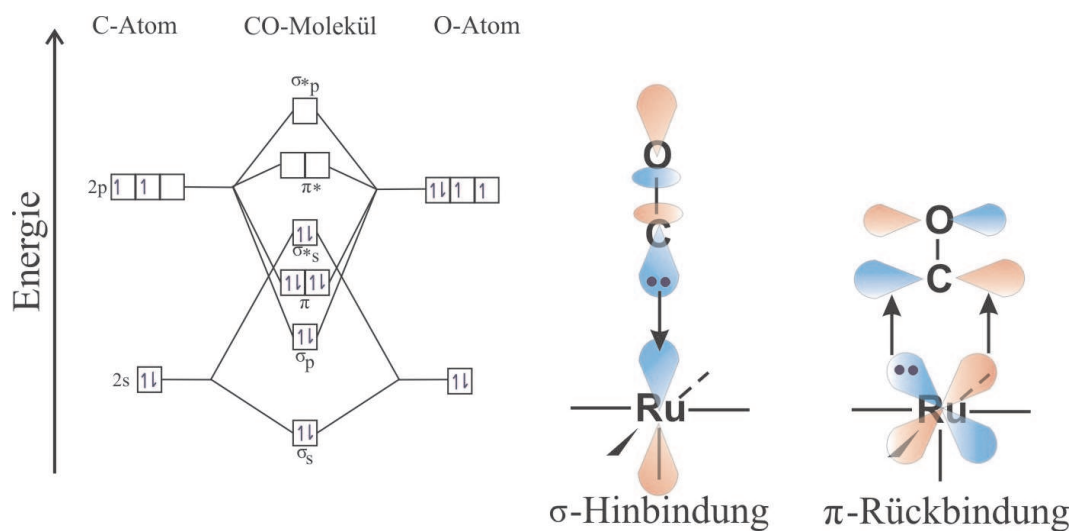


Abbildung 4.13: Energieniveauschema des CO-Moleküls und Bindungsmechanismus der Ru-CO-Gruppe.[31]

CO (*bridged*) oder gar dreifach koordiniertes CO (*hollow*) finden sogar Verschiebungen in den Spektralbereich $< 1990\text{cm}^{-1}$ statt, weil die π -Rückbindung immer stärker ausgebildet wird, je mehr symmetriegerechte Atomorbitale seitens des Ru vorhanden sind.

4.4.2 Bedeckungsgrad

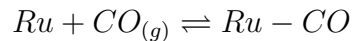
Die Absorptionsfrequenz der internen CO-Schwingung ist auch vom Bedeckungsgrad abhängig, oder anders ausgedrückt: mittels der Frequenz können Rückschlüsse auf die Adsorbatstruktur gezogen werden. In meinen Messungen wurde der Bedeckungsgrad von zwei Parametern beeinflusst. Bei konstanter Temperatur ist der Bedeckungsgrad näherungsweise proportional zur CO-Dosis. In meinen Versuchen habe ich diese beiden Parameter verändert. Wurde kontinuierlich CO angeboten,

stieg der Bedeckungsgrad bis zur Sättigung. Ausgehend von der gesättigten Struktur wurde die Temperatur schrittweise erhöht. Über 430K war im IR-Spektrum kein Peak mehr zu erkennen, d.h. auf der Ru-Oberfläche waren keine CO-Moleküle adsorbiert. Die Temperatur ist demnach antiproportional zum Bedeckungsgrad.

Bei CO handelt es sich um ein Dipol. Befinden sich viele Dipole in unmittelbarer Nähe zueinander, beeinflussen sie sich. Es kommt zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die adsorbierten Moleküle stoßen sich gegenseitig ab. Es wird davon ausgegangen, dass bis zu einem Bedeckungsgrad $\theta \leq 0,33$ nur diese Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für die Frequenzverschiebung verantwortlich sind. Ab einem Bedeckungsgrad von $\theta > 0,33$ spielen hauptsächlich chemische Effekte der Ru-CO-Bindung eine Rolle. Die Frequenzverschiebung der gefundenen Absorptionsbande in meinem Versuch erstreckt sich über einen Bereich von $1996 - 2046\text{cm}^{-1}$. Die Absorptionsbanden im IR-Spektrum stammen von on-top gebundenem CO (vgl. Tabelle 4.3). Ob bridged- und hollow-Stellen besetzt waren, kann nicht geklärt werden, da das Spektrum in den Grenzen von $1800\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ aufgenommen wurde und die charakteristischen Banden unterhalb von 1800cm^{-1} liegen.

Aus den ersten beiden Messreihen geht hervor, dass bei $2018,8\text{cm}^{-1}$ ein Maximum erreicht wird. Eine mögliche Erklärung liefern PFNÜR ET AL. [32]. Das Maximum hängt demnach mit einer perfekt geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur zusammen, der Bedeckungsgrad beträgt $\theta = 0,33$.

In der dritten Messreihe ergibt sich aus den gemessenen Werten bei $2017,9\text{cm}^{-1}$ ein Maximum. Auch hier ist davon auszugehen, dass die Ru(0001)-Oberfläche mit $0,33\text{ML}$ CO bedeckt ist und eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur vorliegt. Auffällig ist eine nahezu konstante Bande im Bereich zwischen 350 und 370K . Dieses Phänomen trat auch bei den Versuchen von PFNÜR ET. AL [32] auf. Nur wurde hier die Wellenzahl in Abhängigkeit von der Bedeckung betrachtet. Trotzdem lassen sich beide Messungen in Einklang bringen, denn Bedeckung und Temperatur sind, wie bereits erwähnt, voneinander abhängig. Bei konstantem Druck ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion



abhängig von der Temperatur. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Eduktseite, die Bedeckung sinkt. In einem Temperaturbereich zwischen 320 und 550K desorbieren vermehrt CO-Moleküle, in meinem Versuch ergab das LEED-Bild bereits nach 433K keine Signale von adsorbiertem CO. Die nahezu konstante Wellenzahl zwischen 350 und 370K deutet darauf hin, dass in diesem

Bereich nur sehr wenige CO-Moleküle adsorbieren bzw. desorbieren. Dies hängt mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zusammen, die aufgrund der Abstände der adsorbierten Moleküle zueinander besonders stabil ist und bei der die CO-Moleküle wie ein geschlossenes Gitter auf der Ru-Oberfläche adsorbiert sind.[36] Aufgrund dieser Stabilität eines "Gittergases" ist davon auszugehen, dass sich bereits bei kleinen Bedeckungen Inseln von CO mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf der Ru(0001)-Oberfläche bilden.

Ein weiteres Indiz für die Ordnung der Adsorbatstruktur ist die charakteristische Form der Absorptionsbanden. In Abb. 4.14 sind die ersten sieben Absorptionsbanden bei unterschiedlicher Dosis von CO dargestellt. Mit steigender CO-Dosis erhöht sich auch die Bedeckung. Zwischen 0,32 und 0,63L ist die Bande deformiert, weil CO ungeordnet freie Stellen auf Ru(0001) besetzt. Es werden Inseln gebildet, die mit steigender Dosis wachsen. Bei 0,95L ist eine symmetrische Bande zu erkennen. Die CO-Moleküle bilden nun auf der Ru-Oberfläche eine geordnete Struktur. Erreicht die symmetrische Bande ein Intensitätsmaximum und FWHM-Minimum (vgl. Abb. 4.11), liegt die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vor.[39]

Die Form der CO-Streckschwingungsbande bei verschiedenen CO-Dosen

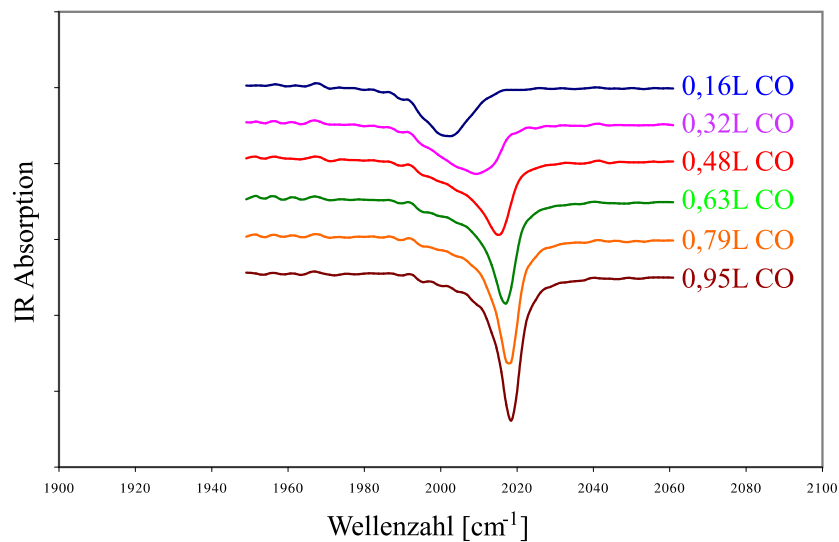


Abbildung 4.14: Bandenform der CO-Streckschwingungsbande bei verschiedenen CO-Dosen.

4.4.3 Temperatur

Laut HOFFMANN, PERSSON und RYBERG geht die temperaturabhängige Verschiebung einher mit einer Anregung der frustrierten Translations- und Rotationszustände der Ru-CO-Bindung. Ist ein CO-Molekül on-top an eine freie Stelle auf der Ru-Oberfläche gebunden, kann auch eine Deformationsschwingung der Ru-CO-Bindung erfolgen, in dem das CO-Molekül eine Translation oder eine Rotation ausführt. Diese Bewegungen sind frustriert, d.h. eingeschränkt. In Abb. 4.15 sind die drei möglichen Bewegungsmodi des CO-Moleküls dargestellt. In ihren Versuchen beobachteten

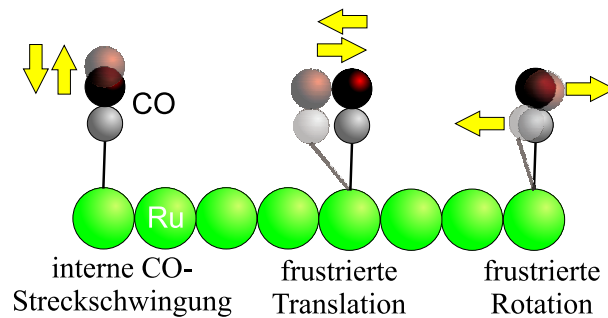


Abbildung 4.15: Bewegungsmodi eines on-top adsorbierten CO-Moleküls.

HOFFMANN und PERSSON, dass es bei einer konstanten Bedeckung von 0,33ML CO auf Ru(0001) eine Abhängigkeit der CO-Streckschwingungsbande von der Temperatur gibt (vgl. Abb. 4.16). Diese Abhängigkeit wurde auch in anderen Experimenten bestätigt, wie es Tabelle 4.4 zeigt.

Temperatur	$\tilde{\nu}_{CO}$	Quelle
35K	2028cm^{-1}	P. Jakob, J. Chem. Phys. 120 , 9286 (2004)
200K	2022cm^{-1}	H. Pfnür et al., Surf. Sci. 93 , 431 (1980)
300K	2019cm^{-1}	M. Cho et al., Phys. Rev. B 65 , 205423-1 (2002)

Tabelle 4.4: Vergleich der CO-Streckschwingungsbanden bei verschiedenen Temperaturen für eine Bedeckung $\theta = 0,33$.

4.5 Zusammenfassung

In meinem Experiment konnte gezeigt werden, dass die Frequenzverschiebung der CO-Streckschwingungsbande vom Bedeckungsgrad θ abhängig ist. Die verschiede-

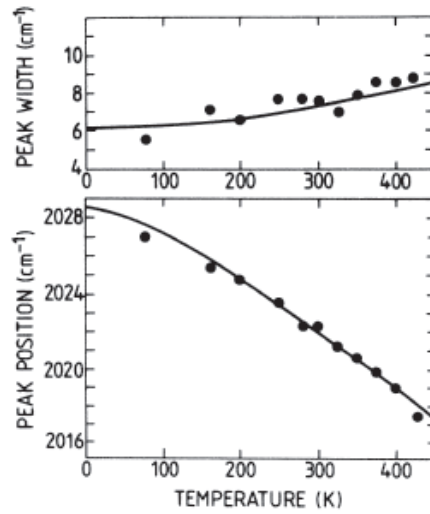


Abbildung 4.16: CO-Streckschwingungsbande und FWHM als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind theoretische Berechnungen, die Punkte stellen die Messwerte dar.[29]

nen Ansätze zur Messung (CO-Dosis bei konstanter Temperatur, Temperaturerhöhung bei besetzter Oberfläche als Ausgangspunkt) ergaben Messwerte, die unter Berücksichtigung von Mess- und Rechenfehlern zu ähnlichen Ergebnissen führten. Die gewählten Drücke für die CO-Dosis, $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ und $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ waren relativ hoch. Zwecks einer genaueren Erfassung des Bereichs zwischen 2010 cm^{-1} und 2020 cm^{-1} wäre ein geringerer Partialdruck für CO nötig gewesen. Ausgehend von einem Hintergrunddruck $p \approx 10^{-9} \text{ mbar}$ war eine feinere Dosierung leider nicht möglich. Durch schrittweise Erhöhung der Temperatur konnte die Bedeckung gezielter beeinflusst werden, besonders in dem Bereich, wo in den ersten beiden Messungen bei konstanter Temperatur ein zu rascher Anstieg erfolgte. Wie schon erwähnt, decken sich meine Ergebnisse mit denen anderer Autoren (vgl. [36, 39]). So lässt sich abschließend sagen, dass die CO-Streckschwingungsbande für eine 0,33ML auf Ru(0001) bei 2018 cm^{-1} liegt. Diese 0,33ML entspricht einer perfekt geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Adsorbatstruktur.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Wissenschaftlichen Hausarbeit war es, die Grundlagen der Infrarotspektroskopie an katalytisch aktiven Oberflächen zu vermitteln. Anhand des Beispiels der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an einer Ruthenium-Oberfläche wurde gezeigt, dass mittels der Absorptionsbanden im IR-Spektrum wichtige Informationen erhalten werden, um die Adsorption qualitativ und quantitativ zu bewerten. Peakposition, Intensität und FWHM geben Aufschluss darüber, wie die Beschaffenheit der Oberfläche zum Zeitpunkt der Adsorption ist. Die Kenntnis der Adsorbatstruktur und in welcher Weise die Moleküle an den freien Stellen der Oberfläche gebunden sind, sei es on-top, bridged oder hollow, stellen wichtige Voraussetzungen dar, um die Reaktionsmechanismen der katalytischen Reaktionen zu verstehen. Dank der FT-IRAS können diese Informationen zeitabhängig erfasst werden. Grund dafür sind die Vorteile der FT-Spektroskopie, die es ermöglichen in kurzer Zeit Messungen durchzuführen. Dies zeigte sich auch in meinem Experiment. Es konnte im IR-Spektrum beobachtet werden, dass die Bedeckung von adsorbiertem CO auf der Ruthenium-Oberfläche zunahm. Die Form der Absorptionsbande enthielt zusätzliche Informationen über die Adsorbatstruktur.

Die PM-IRAS als Erweiterung der herkömmlichen Methode trägt dazu bei, auch bei hohem Druck die Reaktionsmechanismen an katalytisch aktiven Oberflächen zu erfassen. Dadurch ist es möglich ein großes Problem zu lösen, denn in der chemischen Thermodynamik werden eigentlich nur geschlossene Systeme betrachtet, da sich in ihnen ein chemisches Gleichgewicht einstellen kann. Hier verbirgt sich die Stärke und gleichzeitig die Schwäche der Thermodynamik. Sie vermag nur für geschlossene, reproduzierbare Systeme exakte Vorhersagen zu treffen. Durch PM-IRAS können die idealisierten Modellsysteme in einem fließenden Übergang mit der Realität verglichen werden, und das an ein und derselben Probe.

Natürlich reicht die IRAS als Reflexionsmethode nicht allein aus, um die Katalyse an Metalloberflächen zu erfassen. Erst in Kombination mit anderen Methoden wie z.B. Raster-Tunnel-Mikroskopie, LEED oder theoretischen Berechnungen wie

der Density-Functional-Theory können derartige Systeme eingehend untersucht und verstanden werden.

6 Danksagung

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Over und Herrn Prof. Dr. Janek und deren Arbeitsgruppen für das angenehme Arbeitsklima und die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Mellau, der mir zu jeder Zeit mit Anregungen und Ratschlägen zur Seite stand.

Attila Farkas danke ich für die Unterstützung während meiner Messungen am Spektrometer und beim Zusammenbau des Probenhalters.

Ferner gilt mein Dank der Feinmechanikerwerkstatt. Mein Auftrag wurde schnell und ordentlich ausgeführt. Ich bedanke mich besonders bei Harry Heidt für die technische Umsetzung der Apparatur zur Fertigung von Heizelementen.

Ich bedanke mich auch bei den Teilnehmern des Versuchs F28 im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums im Sommersemester 2005 für die ehrliche Kritik.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinen Freunden und Arbeitskollegen für das entgegengebrachte Verständnis und allen Korrekturlesern für ihre überwältigende Geduld.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Günzler, H. Heise: *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*. VCH, Weinheim, second edition, 1996.
- [2] Riedel: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin/New York, 2002.
- [3] B. Schrader (Hrsg.): *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. VCH, Weinheim, 1995.
- [4] W. Herres, J. Gronholz: *Anw. Lab.* **5**, 352 (1984)
- [5] W. Herres, J. Gronholz: *Anw. Lab.* **6**, 418 (1984)
- [6] S. P. Davis, M. C. Abrams, J. W. Brault: *Fourier Transform Spectrometry*. Academic Press, San Diego, 2001.
- [7] J. Wang, C. Yang Fan, Q. Sun, K. Reuter, K. Jacobi, M. Scheffler, G. Ertl: *Surface Coordination Chemistry: Dihydrogen versus Hydride Complexes on RuO₂(110)*. VCH, Weinheim, 1995.
- [8] L. Bergmann, C. Schaefer: *Elektromagnetismus*, Band 2 von *Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1996.
- [9] L. Bergmann, C. Schaefer: *Optik*, Band 3 von *Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1996.
- [10] T. Butz: *Fouriertransformation für Fussgänger*. Teubner, Stuttgart, 2000
- [11] A. A. Michelson, E. W. Morley: *Phil. Mag.* **24**, 449-466 (1887)
- [12] A. A. Michelson: *Phil. Mag.* **34**, 280 (1892)
- [13] J. M. Hollas: *High Resolution Spectroscopy*. Butterworths, London, 1982.
- [14] H. A. Stuart, G. Klages: *Kurzes Lehrbuch der Physik*. Springer, Heidelberg, 2000.
- [15] J. Hagens: *Technische Katalyse - Eine Einführung*. VCH, Weinheim, 1996.
- [16] J. Gronholz, W. Herres: *Comp. Anw. Lab.* **5**, 352-356 (1984)

- [17] Katalog: *Optische Filter von LASER COMPONENTS GmbH*. LASER COMPONENTS GmbH, Olching, 2005.
- [18] H. Hecht: *Optik*. Oldenbourg, München, 1996
- [19] T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlet: Appl. Spec. **45**, 380 (1991)
- [20] B. J. Barner, M. J. Green, E. I. Saez, R. M. Corn: Anal. Chem. **63**, 55 (1991)
- [21] S. P. Davis, C. Abrahams, J. W. Brault: *Fourier Transform Spectrometry*. Academic Press, San Diego, 2001
- [22] G. Heyne: *Elektronische Messtechnik - Eine Einführung für angehende Wissenschaftler*. Oldenbourg, München/Wien, 1999.
- [23] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig/Wiebaden, 1992.
- [24] C. Stampfl, M. Scheffler: Comp. Phys. Rev. Let. **78**, 1500-1503 (1997)
- [25] R. I. Masel: *Chemical Kinetics and Catalysis*. Wiley, New York, 2001.
- [26] R. Nix: *An Introduction to Surface Chemistry*.
<http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>, Online Ressource - Abruf: 20. Juni 2005.
- [27] W. Demtröder: *Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin, 2004.
- [28] C. Stampfl: *Heterogeneous Catalysis and Surface Thermodynamics*.
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/Highlights/january99.html>, Online Ressource - Abruf: 27. Juni 2005.
- [29] F. M. Hoffmann, P. N. J. Persson: Phys. Rev. B **34**, 4354 (1986)
- [30] B. N. J. Persson, R. Ryberg: Phys. Rev. B **24**, 6954 (1981)
- [31] A. F. Holleman, N. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 1995.
- [32] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega, A. M. Bradshaw: Surf. Sci. **93**, 431 (1980)
- [33] H. Pfnür, D. Menzel: J. Chem. Phys. **79**, 2400 (1983)
- [34] G. E. Thomas, W. H. Weinberg: J. Chem. Phys. **70**, 1437 (1979)
- [35] J.-S. McEwen, A. Eichler: cond. mat. **0408383**, (2004)
- [36] H. Pfnür, D. Menzel: Surf. Sci. **148**, 411 (1984)
- [37] P. Jakob: J. Chem. Phys. **120**, 9286 (2004)
- [38] B. N. J. Persson, R. Ryberg: Phys. Rev. B **32**, 3586 (1985)

- [39] F. M. Hoffmann: Surf. Sci. Rep. **3**, 107 (1983)
- [40] <http://www.fh-bochum.de/fb3/eglab/solar/solarenergie/funktionsweise.html>, abgerufen am: 27.05.2005
- [41] <http://www.ir-spektroskopie.de>, abgerufen am: 13.06.2005
- [42] <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/>, abgerufen am: 13.06.2005
- [43] http://www.physik.uni-muenchen.de/leifiphysik/web_ph12/umwelt_technik/09schwarz/schwarz.htm, abgerufen am: 05.05.2005
- [44] <http://www.dliengineering.com/vibman/Alan2-toc.htm>, abgerufen am: 02.07.2005
- [45] <http://xfel-wissen.desy.de/vakuum/vakuumpumpen/index.html>, abgerufen am: 10.07.2005

Abbildungsverzeichnis

1.1	Harmonischer und anharmonischer Oszillator	5
1.2	Schwingungsanregung	6
1.3	Drehmoment	7
1.4	Das Drehmoment in einem E-Feld	8
1.5	Wasser als permanentes Dipol	8
1.6	Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit dem Dipol- moment	9
1.7	Planck'sche Strahlungsverteilung	11
1.8	Aufbau eines FTIR-Spektrometers	11
1.9	Interferenz	13
1.10	Interferogramm drei unterschiedlicher Wellenlängen	14
1.11	Halbleiter-Bandschema	15
1.12	p/n-Übergang bei der Photodiode	16
1.13	Detektion von Photonen bei der Photodiode	16
1.14	Filter	18
1.15	Picket-Fence-Effekt	23
1.16	Boxcar-Funktion	24
1.17	Nyquist-Frequenz	27
1.18	Aliasing	28
1.19	Elektronische Filter	29
2.1	IRAS-Prinzip	31
2.2	Zusammenhang zwischen dem Wellenvektor und den Vektoren der magnetischen und elektrischen Feldstärke	32
2.3	Verschiedene Polarisationszustände elektromagnetischer Strahlung . .	33
2.4	Reflexion und Brechung elektromagnetischer Strahlung	34
2.5	Reflexionsgrad in Abhängigkeit vom Einfallswinkel	36
2.6	Polarisation eines einfallenden IR-Strahls an einer Metalloberfläche .	38
2.7	Vorteile des streifenden Einfalls	39
2.8	TDM von adsorbiertem CO an einer Metalloberfläche	40
2.9	Aufbau eines PM-IRAS-Experiments	40
2.10	Prinzip der PM-IRAS	41
3.1	Hexagonal-dichteste Kugelpackung im Rutheniumkristall und Miller- Indizes	42
3.2	Wirkung eines Katalysators auf die Aktivierungsenergie E_A	44

3.3	Grundbegriffe der Adsorption	44
3.4	Katalytischer Zyklus	46
3.5	Energiediagramm der Oxidation von CO	47
3.6	Energiediagramme der Chemisorption von CO und O ₂	48
3.7	Grundsätzlicher Verlauf der Langmuir-Adsorptionsisotherme	50
3.8	On-top- und bridged-Stellung von CO auf Ru(0001)	51
3.9	Mögliche Adsorbatstrukturen auf Ru(0001)	52
4.1	Skizze UHV-Apparatur	54
4.2	Probenhalter	55
4.3	Prinzip eines Heizleiters)	56
4.4	Herstellung eines Heizelements	57
4.5	p - T -Kurve des Probenhalters	58
4.6	Probenhalter mit durchgebranntem Heizfilament	59
4.7	Schema eines Thermoelements	60
4.8	LEED-Bild von Ru(0001)	61
4.9	LEED-Bild von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ CO auf Ru(0001)	62
4.10	Peakposition, Intensität und FWHM in Abhängigkeit von der CO-Exposition	64
4.11	Intensität und FWHM in Abhängigkeit von der Peakposition	65
4.12	Peakposition, Intensität und FWHM in Abhängigkeit von der Temperatur	66
4.13	Energieniveauschema des CO-Moleküls und Bindungsmechanismus der Ru-CO-Gruppe	68
4.14	Bandenform der CO-Streckschwingungsbande bei verschiedenen CO-Dosen	70
4.15	Bewegungsmodi eines on-top adsorbierten CO-Moleküls	71
4.16	Peakposition in Abhängigkeit von der Temperatur	72
C.1	Evaluationsbogen	IX

Tabellenverzeichnis

1.1	Infrarot-Bereiche	10
1.2	Strahlteiler	12
1.3	Filter-Angebote	20
3.1	Unterschiede zwischen Physisorption und Chemisorption	45
4.1	Heizdrahtlängen	56
4.2	Thermoelemente	60
4.3	IR-Banden der CO-Streckschwingung	67
4.4	Infrarot-Bereiche	71
A.1	Mit dem Programm SpectrumFit berechnete Werte für die Messreihe: Wellenzahl in Abhängigkeit von der CO-Dosis	I
A.2	Mit dem Programm SpectrumFit berechnete Werte für die Messreihe: Wellenzahl in Abhängigkeit von der CO-Dosis	II
A.3	Mit dem Programm SpectrumFit berechnete Werte für die Messreihe: Wellenzahl in Abhängigkeit von der CO-Dosis	II
A.4	Werte für die Druck-Temperatur-Kurve des Probenhalters mit eigenen Keramiken und Platin-Filament	III
C.1	Evaluation - Textverständnis	VIII
C.2	Evaluation - Abbildungen	VIII
C.3	Evaluation - Bedienung der OPUS-Software	VIII

A Messwerte

CO-Dosis [Torr/s]	Peakposition [cm^{-1}]	Fehler [cm^{-1}]	Fläche	Fehler	FWHH	Fehler
0,624	2015,6410	0,1690	0,19358	0,00630	5,2010	0,2390
1,248	2018,8493	0,0439	0,21986	0,00272	3,5502	0,0621
1,872	2022,2480	0,0408	0,24627	0,00199	5,0522	0,0578
2,496	2027,0856	0,0680	0,24630	0,00294	5,7108	0,0964
3,12	2030,6092	0,0685	0,23270	0,00295	5,4193	0,0970
3,744	2033,1050	0,0660	0,22615	0,00283	5,2845	0,0936
4,368	2034,9660	0,0623	0,22711	0,00268	5,2907	0,0883
4,992	2036,4526	0,0595	0,21697	0,00256	5,0466	0,0843
5,616	2037,6063	0,0555	0,21817	0,00238	5,0991	0,0786
6,24	2038,5334	0,0530	0,21741	0,00277	5,0762	0,0751
6,864	2039,2691	0,0597	0,22074	0,00256	5,1534	0,0846
7,488	2039,9365	0,0635	0,20643	0,00270	4,8675	0,0900
8,112	2040,4729	0,0588	0,22233	0,00251	5,2279	0,0834
8,736	2040,9633	0,0778	0,20036	0,00329	4,7520	0,1100
9,36	2041,4011	0,0659	0,20543	0,00279	4,8645	0,0934
9,984	2041,7759	0,0677	0,20865	0,00286	4,9409	0,0959
10,608	2042,1274	0,0785	0,20486	0,00332	4,8520	0,1110
11,232	2042,4230	0,0711	0,21223	0,00301	5,0240	0,1010
11,856	2042,7385	0,0732	0,20639	0,00309	4,8880	0,1040
12,48	2043,0005	0,0735	0,20567	0,00311	4,8670	0,1040
13,104	2043,2446	0,0717	0,20371	0,00304	4,8120	0,1020
13,728	2043,4862	0,0749	0,20663	0,00318	4,8790	0,1060
14,352	2043,7233	0,0724	0,20431	0,00307	4,8290	0,1030
14,976	2043,8892	0,0880	0,22907	0,00374	5,3950	0,1250
15,6	2044,1188	0,0779	0,19822	0,00330	4,6890	0,1100
16,848	2044,4729	0,0807	0,19385	0,00341	4,5940	0,1140
18,096	2044,7755	0,0997	0,18409	0,00420	4,3740	0,1410
19,344	2045,0316	0,0740	0,20340	0,00315	4,7820	0,1050
20,592	2045,2779	0,0742	0,20377	0,00315	4,8030	0,1050
21,84	2045,5029	0,0715	0,19707	0,00304	4,6430	0,1010
23,088	2045,7035	0,0726	0,20147	0,00509	4,7410	0,1030
24,336	2045,8866	0,0702	0,19878	0,00295	4,6692	0,0995
25,584	2046,0397	0,0627	0,20544	0,00267	4,8291	0,0888
26,832	2046,2235	0,0760	0,19253	0,00323	4,5380	0,1080
28,08	2046,3501	0,0702	0,19492	0,00299	4,5776	0,0994
29,328	2046,4126	0,0657	0,20396	0,00280	4,7936	0,0931

Tabelle A.1: Mit dem Programm SpectrumFit berechnete Werte für die Messreihe: Wellenzahl in Abhängigkeit von der CO-Dosis

CO-Exposure [Torr/s]	Peakposition [cm^{-1}]	Fehler [cm^{-1}]	Fläche	Fehler	FWHH	Fehler
0,1584	1996,8290	0,1480	0,07733	0,00263	4,3600	0,2010
0,3168	2001,5470	0,1550	0,11961	0,00332	5,6040	0,2200
0,4752	2007,4740	0,2730	0,15309	0,00586	7,1450	0,3880
0,6336	2013,5690	0,2200	0,15705	0,00641	5,4110	0,3120
0,792	2016,1210	0,1260	0,16561	0,00521	4,0140	0,1790
0,9504	2017,3065	0,0867	0,18429	0,00447	3,5740	0,1230
1,1088	2018,0088	0,0633	0,20665	0,00376	3,4822	0,0896
1,2672	2018,7689	0,0536	0,21144	0,00335	3,3904	0,0759
1,4256	2019,7997	0,0507	0,22451	0,00304	3,7527	0,0718
1,584	2021,2102	0,0564	0,22748	0,00309	4,1555	0,0799
1,7424	2022,8452	0,0687	0,23316	0,00347	4,6256	0,0975
1,9008	2024,4910	0,1130	0,21077	0,00530	4,4910	0,1600
2,0592	2026,0679	0,0941	0,22437	0,00432	4,9010	0,1330
2,2176	2027,4824	0,0902	0,22476	0,00406	5,0020	0,1280
2,376	2028,8370	0,1100	0,21276	0,00486	4,8050	0,1550
2,5344	2029,9587	0,0892	0,21799	0,00395	4,9280	0,1260
2,6928	2031,0230	0,1040	0,20889	0,00458	4,7410	0,1470
2,8512	2031,9320	0,0757	0,21797	0,00334	4,9410	0,1070
3,0096	2032,7783	0,0854	0,21163	0,00377	4,7960	0,1210
3,168	2033,5213	0,0857	0,20853	0,00379	4,7280	0,1210
3,3264	2034,1856	0,0846	0,20967	0,00374	4,7530	0,1200
3,4848	2034,5761	0,0912	0,20109	0,00401	4,5830	0,1290

Tabelle A.2: Mit dem Programm SpectrumFit berechnete Werte für die Messreihe: Wellenzahl in Abhängigkeit von der CO-Dosis

Temperatur [K]	Peakposition [cm^{-1}]	Fehler [cm^{-1}]	Fläche	Fehler	FWHH	Fehler
283	2046,4151	0,0723	0,20333	0,00308	4,7710	0,102
303	2043,5306	0,0625	0,20266	0,00261	4,8651	0,0885
313	2040,6400	0,1550	0,16035	0,00397	6,3980	0,182
323	2037,9877	0,0876	0,19405	0,00359	4,7400	0,124
333	2034,6650	0,1250	0,18683	0,00507	4,6100	0,177
343	2030,7122	0,0909	0,21377	0,00365	5,3310	0,129
353	2024,4860	0,1360	0,20223	0,00556	4,9750	0,193
363	2017,8631	0,0642	0,20832	0,00359	3,7290	0,0908
373	2016,9396	0,0600	0,20042	0,00345	3,4910	0,085
383	2015,8134	0,0734	0,18468	0,00390	3,4730	0,104
393	2014,1538	0,0780	0,17900	0,00357	3,9140	0,11
403	2009,9050	0,1401	0,15911	0,00451	4,9680	0,199
413	2001,0570	0,2130	0,10470	0,00480	4,6630	0,302
418	1995,4660	0,1210	0,08597	0,00201	5,1910	0,172
423	1991,3450	0,1910	0,06357	0,00193	6,2860	0,271
428	1987,5380	0,3360	0,02900	0,00177	5,5410	0,477
433	1981,6710	0,5370	0,02863	0,00155	10,2360	0,769

Tabelle A.3: Mit dem Programm SpectrumFit berechnete Werte für die Messreihe: Wellenzahl in Abhängigkeit von der CO-Dosis

Druck [mbar]	Temperatur [K]
$3,50 \cdot 10^{-10}$	58
$3,50 \cdot 10^{-10}$	100
$3,50 \cdot 10^{-10}$	130
$3,50 \cdot 10^{-10}$	180
$3,50 \cdot 10^{-10}$	250
$3,50 \cdot 10^{-10}$	300
$5,00 \cdot 10^{-10}$	350
$5,00 \cdot 10^{-10}$	500
$6,00 \cdot 10^{-10}$	540
$7,00 \cdot 10^{-10}$	550
$9,00 \cdot 10^{-10}$	573
$1,00 \cdot 10^{-9}$	595
$1,00 \cdot 10^{-9}$	604
$2,00 \cdot 10^{-9}$	620
$3,00 \cdot 10^{-9}$	635
$4,00 \cdot 10^{-9}$	640
$5,00 \cdot 10^{-9}$	650
$6,00 \cdot 10^{-9}$	655
$7,00 \cdot 10^{-9}$	661
$8,00 \cdot 10^{-9}$	663
$2,00 \cdot 10^{-8}$	691
$5,00 \cdot 10^{-8}$	716
$6,00 \cdot 10^{-8}$	743
$1,00 \cdot 10^{-7}$	766
$2,00 \cdot 10^{-7}$	793

Tabelle A.4: Werte für die Druck-Temperatur-Kurve des Probenhalters mit eigenen Keramiken und Platin-Filament

B Literatur zur Infrarot-Reflexions-Absorptions- Spektroskopie

Die IRAS ist für das Verständnis der an katalytisch aktiven Oberflächen ablaufenden Reaktionen unabdingbar. In dieser Wissenschaftlichen Hausarbeit sind nur elementare Grundlagen dieser wichtigen Messmethode erklärt, ohne aber ins Detail zu gehen. Auch in Lehrbüchern sind teilweise nur allgemeine Erklärung zu finden, besonders im Hinblick auf PM-IRAS. Die folgende Literaturliste soll dazu dienen, einen tieferen Einstieg in das Thema zu ermöglichen. Zudem soll ein Überblick über Anwendungen der IRAS gegeben werden. Dies ist selbstverständlich nur ein kleiner Ausschnitt.

Bezugnehmend auf die aktuelle Forschung, in der IRAS angewendet wird, sind Veröffentlichungen von JACOBI (Department of Physical Chemistry, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin) und JAKOB (TU München) aufgeführt.

B.1 Grundlagen

- R. P. Eischens: *The effect of Surface Coverage on the Spectra of Chemisorbed CO*, J. Phys. Chem. **60**, 194 (1956)
R. G. Greenler: *Infrared Study of Adsorbed Molecules by Reflection Techniques*, J. Chem. Phys. **44**, 310 (1966)
R. G. Greenler: *Reflection Method for Obtaining the Spectrum of a Thin Layer on a Metal Surface*, J. Chem. Phys. **50**, 1963 (1968)
J. D. E. McIntyre: *Differential Reflection Spectroscopy of Very Thin Surface Films*, Surf. Sci. **24**, 417 (1971)
R. G. Greenler: *Design of a Reflection-Absorption Experiment for Studying the IR Spectrum of Molecules Adsorbed on a Metal Surface*, J. Vac. Sci. Techn. **12**, 1410 (1975)
F. M. Hofmann: *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules*, Surf. Sci. Rep. **3**, 107 (1983)
G. P. Williams: *IR Investigations of Surfaces and Adsorbates*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 11367 (2001)
M. Trenary: *Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and the Structure of Molecular Adsorbates on Metal Surfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 381 (2000)
Y. J. Chabal: *Surface Infrared Spectroscopy*, Surf. Sci. Rep. **8**, 211 (1988)
T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlat: *Polarization Modulation FT-IR Spectroscopy of Surfaces and Ultra-thin Films: Experimental Procedure and Quantitative Analysis*, Appl. Spec. **45**, 380 (1991)
L. A. Nafie: *Polarization Modulation FTIR Spectroscopy*. In: M. W. Mackenzie (Hrsg.): *Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Son Ltd., New York (1988) E. S. Aydil, R. A. Gottscho, Y. J. Chabal: *Real-time Monitoring of Surface Chemistry During Plasma Processing*, Pure and Appl. Chem. **66**, 1381 (1994)

B.2 Anwendungen

- W. A. Pliskin, R. P. Eischens: *Infrared Spectra of Chemisorbed Olefins and Acetylene*, J. Chem. Phys. **24**, 482 (1956)
S. R. Bare: *Vibrational Studies of the Surface Phases of CO on Pt(110) at 300K*, Surf. Sci. **144**, 347 (1984)

- J. E. Butler: *Surface IRRAS Using a Tunable Diode Laser*, Surf. Sci. **163**, L708 (1985)
M. A. Chesters: *FT-IRRAS of Adsorbates on Cu(100) and Cu(111)*, Surf. Sci. **165**, 179 (1986)
M. M. Walczak: *Cyclic Ethers Adsorbed on Ru(001)*, Surf. Sci. **238**, 180 (1990)
C. J. Hirschmugl: *Adsorbate-Substrate Resonant Interactions for CO on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **65**, 480 (1990)
X.-D. Wang: *Direct Structure Determination of Oxygene Adsorbed on Silver by Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy with Isotopic Substitution*, Phys. Rev. B **43**, 6808 (1991)
A. S. S. Pinto et al.: *Fermi Resonance Coupling in the C-H-Stretching Region of Mehtoxide Adsorbed on clean Ru(001): a Combined RAIRS and Theoretical Study*, Surf. Sci. **566-568**, 965 (2004)
J. P. Camplin, J. K. Eve, E. M. McCash: *RAIRS of Small Alkyned on Pd(100)*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 4433 (2000)
P. Gardner, S. LeVent, M. J. Pilling: *A Theoretical Investigation of the Far-Infrared RAIRS Experiment Applied to a Burried Metal Layer Substrate*, Surf. Sci. **559**, 186 (2004)

B.3 Veröffentlichungen von Karl Jacobi

- U. A. Paulus, Y. Wang, K. Jacobi: *CO Adsorption on the Reduced RuO₂(110) Surface*, Surf. Sci. **547**, 349 (2003)
S. H. Kim, U. A. Paulus, Y. Wang et al.: *Interaction of CO with the Stoichiometric RuO₂(110) Surface*, J. Chem. Phys. **119**, 9729 (2003)
Y. Wang, A. Lafosse, K. Jacobi: *Adsorption and Reaction of CO₂ on the RuO₂(110) Surface*, J. Phys. Chem. B **106**, 5476 (2002)
J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi et al.: *The Kinetics of CO Oxidation on RuO₂(110): Bridging the Pressure Gap*, J. Phys. Chem. B **106**, 3422 (2002)
J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi et al.: *Adsorption and Reaction of CO on RuO₂(110) Surfaces*, Surf. Sci. **481**, 113 (2001)
C. Y. Fan, J. Wang, K. Jacobi et al.: *The Oxidation of CO on RuO₂(110) at Room Temperature*, J. Chem. Phys. **114**, 10058 (2001)
Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt et al.: *Characterization of Various Oxygen Species on an Oxide Surface: RuO₂(110)*, J. Phys. Chem. B **105**, 6808 (2001)
P. He, K. Jacobi: *Vibrational Analysis of the 1x1-O Overlayer on Ru(0001)*, Phys. Rev. B **55**, 4751 (1997)

B.4 Veröffentlichungen von Peter Jakob

- P. Jakob: *High Density Gradients in the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-CO Layer on Ru(0001)*, J. Chem. Phys. **120**, 9286 (2004)
A. Schlapka, M. Lischka, A. Groß, U. Käsberger, P. Jakob: *Surface Strain Versus Substrate Interaction in Hetero-epitaxial Metal Layers:Pt on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett. **91**, 016101-1 (2003)
A. Schlapka, U. Käsberger, D. Menzel, P. Jakob: *Vibrational Spectroscopy of CO Used as a Local Probe to Study the Surface Morphology of Pt on Ru(001) in the Submonolayer Regime*, Surf. Sci. **502-503**, 129 (2002)
P. Jakob, M. Gsell, D. Menzel: *Interactions of Adsorbates with Locally Strained Substrate Lattices*, J. Chem. Phys. **114**, 10075 (2001)
P. Jakob: *Investigation of One- and Two-Dimensional Vibrational Density of States Using Two-Phonon Infrared Absorption Spectroscopy*, J. Chem. Phys. **114**, 3692 (2000)
R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, P. Jakob, D. Menzel: *Lateral Interactions in Coadsorbate Layers: Vibrational Frequency Shifts*, J. Chem. Phys. **111**, 2115 (1999)
G. Witte, K. Weiss, P. Jakob, J. Braun, K. L. Kostov, Ch. Wöll: *Damping of Molecular Motion on a Solid Substrate: Evidence for Electron-Hole Pair Creation*, Phys. Rev. Lett. **80**, 121 (1998)
M. Gsell, P. Jakob, D. Menzel: *Effect of Substrate Strein on Adsorption*, Science **280**, 717 (1998)
P. Jakob: *Fermi Resonance Distortion of the Ru-CO Stretching Mode of CO Adsorbed on Ru(001)*, J. Chem. Phys. **108**, 5035 (1998)
P. Jakob, B. N. J. Persson: *Infrared Spectroscopy of Overtones and Combination Bands*, J. Chem. Phys. **109**, 8641 (1998)
P. Jakob: *Identification of a Surface Reaction Product by Detection of a Vibrational Combination Band*, Chem.

Phys. Lett. **263**, 607 (1996)

M. Staufer, K. M. Neyman, P. Jakob, V. A. Nasluzov, D. Menzel, N. Rösch: *Density Functional and Infrared Spectroscopy Studies of Bonding and Vibration of NH Species Adsorbed on the Ru(001) Surface: a Reassignment of the Bending Mode Band*, Surf. Sci. **369**, 300 (1996)

P. Jakob: *Localization and Relaxation of Weakly Interacting Anharmonic Oscillators Studied by Infrared Absorption Spectroscopy*, Physica D **119**, 109 (1998)

P. Jakob: *Comment on "Coupling to Dipole Forbidden Modes: CO on Pt(111) Studied by Infrared Spectroscopy"*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2919 (1997)

C Skript für den Versuch F28 des Fortgeschrittenenpraktikums

Im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums des Physikalisch-Chemischen Instituts wird für Chemiestudenten ein Versuch zur FT-IR-Spektroskopie angeboten, bei dem das Transmissionsspektrum von CO in der Gasphase aufgenommen wird. Meine Aufgabe bestand darin, in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. Over und Dr. G. Mellau das begleitende Skript zu diesem Versuch zu überarbeiten. Dabei befasste ich mich hauptsächlich mit dem praktischen Teil. Mein Ziel war es, dass die Studenten ohne Vorkenntnisse in der Lage sein sollten, durch sorgfältige Vorbereitung auf Basis des Skriptes den Versuch eigenständig durchzuführen.

Der praktische Teil des Versuchs setzt sich aus zwei Hauptkomponenten zusammen:

- Bedienung des Spektrometers über die Software "OPUS" der Firma Bruker
- Befüllen der Messzelle mit CO

Bei der Bedienung der Software "OPUS" sind verschiedene Teilaspekte zu vermitteln.

- grundsätzliche Bedienung des Programms
- Justierung des Spektrometers
- Einstellung der Optik- und Messparameter
- Manipulationsmöglichkeiten der Spektren
- Speicherung der Daten

Das überarbeitete Skript ist dem Anhang beigelegt.

Um einzuschätzen, inwiefern sich die Handhabung des Skriptes, insbesondere des praktischen Teils, für die Studenten gestaltet, habe ich einen Evaluationsbogen (vgl. C.1) konzipiert. Dieser wurde drei teilnehmenden Gruppen (pro Gruppe 4 Studenten) ausgehändigt. Die Ergebnisse sind den Tabellen C.1, C.2 und C.3 zu entnehmen. Die Studenten hatten auch die Möglichkeit für jedes Kapitel in Stichpunkten zu notieren, was ihrer Meinung nach verbesserungswürdig ist und was positiv aufgefallen ist. Für Kapitel 14 wurde vorgeschlagen:

- Das Kapitel sollte an der Stelle der Durchführung stehen, an der diese Anleitung benötigt wird, d.h. nach Messung des Hintergrundes.

Für Kapitel 15 wurde vorgeschlagen:

- Überprüfung der Strahlungsintensität - was wird erwartet?.
- Abbildungen etwas klein zum Ablesen der Werte. Möglichst keine Wörter am Seitenende trennen.

Kapitel	ja	teilweise	nein
14	2	1	-
15	1	2	-
16	3	-	-

Tabelle C.1: Das Kapitel war verständlich.

Kapitel	ja	teilweise	nein
14	3	-	-
15	3	-	-
16	3	-	-

Tabelle C.2: Die Abbildungen haben mir geholfen mich zurecht zu finden.

Kapitel	ja	teilweise	nein
15	3	-	-
16	2	1	-

Tabelle C.3: Aufgrund der Anweisungen im Text konnte ich die OPUS-Software gut bedienen.

In Kapitel 16 waren nach Meinung der Studenten keine Mängel festzustellen. Abschließend lässt sich festhalten, dass das Skript gut angenommen wurde. Die Studenten waren im praktischen Teil sehr motiviert, weil sie die Messungen größtenteils eigenständig durchführen durften.

Evaluation zur Praktikumsanleitung „F28: Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie“

Kapitel 14 – Durchführung der Messungen

Das Kapitel war verständlich ☐ja ☐teilweise ☐nein

Die Abbildungen haben mir geholfen mich zurechtzufinden ☐ja ☐teilweise ☐nein

Bitte notieren Sie in Stichpunkten, was Ihrer Meinung verbesserungswürdig ist:

Bitte notieren Sie in Stichpunkten, was Ihrer Meinung verbesserungswürdig ist:

Kapitel 16 – Datenaufbereitung

Das Kapitel war verständlich ☐ja ☐teilweise ☐nein

Aufgrund der Anweisungen im Text konnte ich die OPUS-Software gut bedienen ☐ja ☐teilweise ☐nein

Die Abbildungen haben mir geholfen mich zurechtzufinden ☐ja ☐teilweise ☐nein

Bitte notieren Sie in Stichpunkten, was Ihrer Meinung verbesserungswürdig ist:

Bitte notieren Sie in Stichpunkten, was Ihnen positiv aufgefallen ist:

Abbildung C.1: Evaluation zur Praktikumsanleitung "F28: Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie.

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwandt, und die Stellen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, mit Quellenangaben kenntlich gemacht habe.

In die Versicherung sind gegebenenfalls auch Zeichnungen, Skizzen und bildliche Darstellungen sowie Ton- und Datenträger einzuschließen.

Rolf Goldstein

Gießen, den 23. Juli 2005

F28: Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

1 Aufgabe

Aufnahme eines Transmissionsspektrums des Moleküls Kohlenmonoxid CO in der Gasphase mit dem Bruker IFS120 Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer. Im Einzelnen sind die folgenden Arbeiten durchzuführen:

1. Bestimmung von spektroskopischen Konstanten der CO Bande und mit den Literaturwerten zu vergleichen
2. Untersuchung des Alias-Effekts durch Aufnahme von Interferogramm-Spektren bei unterschiedlichen Abtastfrequenzen.
3. Berechnung der Rotationstemperatur aus den Linienintensitäten.

2 Motivation

Die Fourier-Transform-Methode hat in den letzten Jahrzehnten in der gesamten Spektroskopie - von der Kernresonanz- über die Mikrowellen-, Infrarot- und UV/VIS- bis hin zur Massenspektroskopie - Einzug gehalten. Daher ist es wichtig, die theoretischen Grundlagen sowie die Vor- und Nachteile dieser weit verbreiteten Technik zu kennen. Die Infrarot-Spektroskopie ist eines der wichtigsten Werkzeuge in der chemischen Analytik. Sie erlaubt sowohl die qualitative als auch die quantitative Bestimmung von chemischen Substanzen in allen Aggregatzuständen. Die instrumentelle Entwicklung ermöglicht es heute, chemische Bestandteile in den verschiedensten Proben - auch in situ - empfindlich nachzuweisen. Populäre Beispiele sind die Analyse von Verbrennungsvorgängen und die Bestimmung von Spurengasen in der Atmosphäre vom Erdboden, von Flugzeugen, Satelliten und Raumfähren aus, wobei Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer Verwendung finden. Aus solchen Messungen sind Rückschlüsse sowohl auf die Kinetik als auch auf die Dynamik der entsprechenden Systeme zu ziehen, die von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von globalen Bedrohungen wie dem Treibhauseffekt sind, aber gleichermaßen auch der Optimierung von beispielsweise Verbrennungsvorgängen dienen. Neben der prominenten Anwendung der Infrarot-Spektroskopie in der Analytik erlaubt die Methode aber auch durch die hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie immer tiefere Einblicke in die interne Dynamik von Molekülen und schwach gebundenen Komplexen. Diese Kenntnisse erweitern das Grundlagenwissen über die Natur der chemischen Bindung und die Energiedissipation in Molekülen und können über die Bestimmung von Energiehyperflächen neue Wege zum Verständnis chemischer Reaktionen weisen.

3 Grundlagen der Spektroskopie

Der Spektralbereich des Infraroten (IR) erstreckt sich zwischen dem Mikrowellenbereich (MW) und dem sichtbaren Bereich (VIS) des Spektrums der elektromagnetischen Wellen (EMW). Die in der IR-Spektroskopie vorwiegend verwendete Einheit für die Abszisse des Spektrums ist die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$, wobei λ die Wellenlänge, ν die Frequenz und c die Lichtgeschwindigkeit darstellen. Man unterteilt das IR in folgende drei Bereiche

Bei der Wechselwirkung zwischen IR-Strahlung und Materie kann es zur Anregung von Rotationen und/oder Schwingungen kommen. Hierbei ist von entscheidender Bedeutung, in welchem Aggregatzustand sich die Materie befindet. Wir wollen uns hier auf den gasförmigen Zustand beschränken, in dem sich benachbarte Moleküle im allgemeinen wesentlich weniger beeinflussen als im flüssigen oder festen Aggregatzustand. Die Gasmoleküle besitzen diskrete

Bereich	Wellenzahl	Frequenz	Wellenlänge
fernes Infrarot	$3 \text{ cm}^{-1} - 300 \text{ cm}^{-1}$	100 GHz - 10 THz	3 mm - 30 μm
mittleres Infrarot	$300 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$	10 THz - 120 THz	30 μm - 2.5 μm
nahes Infrarot	$4000 \text{ cm}^{-1} - 10000 \text{ cm}^{-1}$	120 THz - 300 THz	2.5 μm - 1 μm

Tabelle 1: Einteilung des Infrarot-Spektrums

Energieniveaus der Schwingung und Rotation, deren Lage von der Struktur und den Bindungsverhältnissen im Molekül abhängt. Entspricht der Energieinhalt $E = hc\tilde{\nu}$ eines Strahlungsquants der Differenz zweier solcher Energieniveaus, so kann es zur Absorption des Quants kommen, wobei das Molekül vom energetisch niedrigeren Zustand E'' in den energetisch höheren Zustand E' übergeht. Die Übertragung der Energie des Photons auf das Molekül setzt die Ankoppelung der EMW an die Molekülbewegung voraus. Hierzu muss bei der reinen Rotationsanregung ein permanentes elektrisches Dipolmoment vorhanden sein ($\mu_0 \neq 0$); bei der Vibrationsanregung muss sich das elektrische Dipolmoment des Moleküls mit der Schwingungskordinate q der anzuregenden Schwingung ändern ($x\mu/xq \neq 0$). Ein Strahlungsquant besitzt neben der Energie aber auch noch einen linearen Impuls p ($p = h/\lambda$ nach DeBroglie) und einen Spin, der als Drehimpulskomponente in Ausbreitungsrichtung verstanden werden kann. Das Photon besitzt die Spinquantenzahl $s_{ph} = 1$; somit kann der Drehimpuls die Werte ± 1 annehmen. Sowohl der lineare Impuls als auch der Spin müssen beim Absorptionsvorgang erhalten bleiben, d.h. auf das Molekül übergehen. Die Drehimpulserhaltung stellt die Grundlage dar für die später noch zu erläuternden Auswahlregeln.

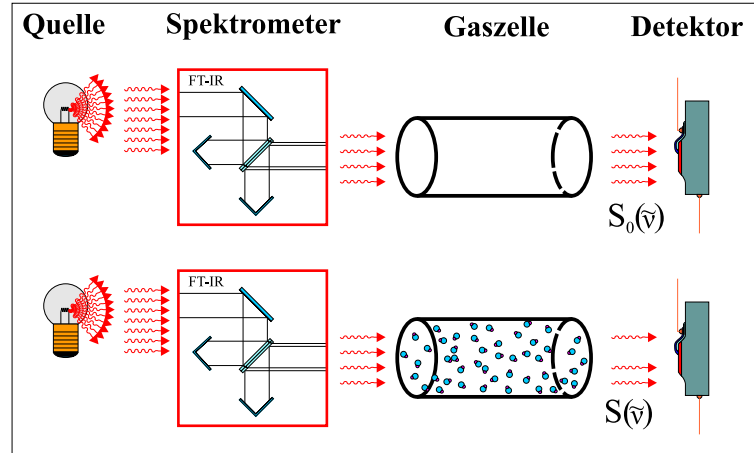


Abbildung 1: Aufnahme eines Einkanalspektrums mittels FTIR-Spektroskopie. Oben: Aufnahme des Hintergrundspektrums; unten: Aufnahme eines Einkanalspektrums der Probe

Makroskopisch äußert sich eine Rotations- bzw. Rotationsschwingungsanregung in einer Schwächung des ursprünglich vorhandenen Strahlungsfeldes. Dies wird durch das Lambert-Beersche Gesetz quantifiziert:

$$-\log \frac{S(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})} = \varepsilon(\tilde{\nu})cd \quad (3.1)$$

$S_0(\tilde{\nu})$ ist die Lichtintensität (=Energie/(Fläche und Zeit), Einheit: W/m^2) beim Eintritt in das absorbierende Medium und $S(\tilde{\nu})$ die korrespondierende Größe beim Austritt aus dem Medium. Das Verhältnis $S(\tilde{\nu})/S_0(\tilde{\nu})$ wird auch als Transmissionsgrad T (engl.: transmittance) bezeichnet; die Differenz $S = 1 - T$ als Absorptionsgrad (engl.: absorptance). Der negative dekadische Logarithmus der Transmission ist die Extinktion oder Absorbanz $A = -\log T$ (engl.: absorbance). $\varepsilon(\tilde{\nu})$ ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient (Einheit: m^2/mol), c ist die

Konzentration (Einheit: mol/m^3) und d ist die Schichtdicke des Mediums (Einheit: m). $\varepsilon(\tilde{\nu})$ wird mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers bestimmt. Dazu werden ein Hintergrundspektrum $S_0(\tilde{\nu})$ mit evakuierter Gaszelle und ein Einkanalspektrum mit gefüllter Gaszelle aufgenommen (siehe Abb. 1). Durch Division von $S_0(\tilde{\nu})$ durch $S(\tilde{\nu})$ erhält man ein Transmissionsspektrum. Da ε eine Funktion der Wellenzahl ist, gibt man die Stärke einer Absorptionsbande als integralen Absorptionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}$ an:

$$\bar{\varepsilon} = \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (3.2)$$

$\bar{\varepsilon}$ ist bei bekannter Konzentration und Schichtdicke leicht aus der Fläche unter der Bande in der Absorbanzdarstellung zu errechnen. Die Struktur eines IR-Spektrums ist durch das Energietermschema des entsprechenden Moleküls, d.h. durch die beteiligten Vibrationsniveaus und die ihnen überlagerten Rotationsniveaus geprägt. Wir wollen uns hier auf die Theorie der rovibronischen Spektren linearer Moleküle beschränken.

4 Schwingungszustände linearer Moleküle

Jedes lineare N-atomige Molekül besitzt neben den 3 Translationsfreiheitsgraden noch 2 Rotations- und $3N-5$ Vibrationsfreiheitsgrade. Die Vibrationsfreiheitsgrade verteilen sich auf $N-2$ jeweils zweifach entartete Knickschwingungen und $N-1$ Streckschwingungen. Bei einem dreiatomigen Molekül erwarten wir demzufolge eine zweifach entartete Knickschwingung und zwei Streck-schwingungen, insgesamt also drei Grundschiwingungen. Weiterhin treten noch Obertöne und Kombinationsschwingungen auf. Im letzteren Fall sind mehrere Grundschiwingungen gleichzeitig angeregt. Zum Verständnis der Schwingungsspektren von Molekülen ist es nötig, den Zusammenhang zwischen den beobachtbaren Bandenpositionen im Spektrum und den dynamischen Verhältnissen innerhalb des Moleküls zu studieren. Die Ergebnisse zeigen, daß bestimmte Schwingungen näherungsweise auf einzelne Bindungsgruppierungen und zum Teil auf einzelne Bindungen lokalisiert betrachtet werden können ("local modes"). So kann man zum Beispiel die beiden Streck-schwingungen im HCN-Molekül näherungsweise als CH- und CN-Streck-schwingung - mit jeweils typischer Bandenlage - betrachten. Dieses ist besonders für die Analytik eine wichtige Tatsache. Das einfachste Modell, womit man die Schwingungszustände eines Moleküls beschreiben kann, sind die Eigenwerte des harmonischen Oszillators mit einer Parabel als Potentialfunktion.

Bei dem realistischeren Fall des anharmonischen Oszillators ist der Potentialfunktion durch die Morsefunktion wiedergegeben:

$$E_{pot} = D_{sp}[1 - \exp(-\beta R)]^2 \quad (4.3)$$

$$\beta = \pi \tilde{\nu}_0 c \sqrt{\frac{2\mu}{D_{sp}}} \quad (4.4)$$

D_{sp} = spektroskopische Dissoziationsenergie

μ = reduzierte Masse des Moleküls

R = Abstand zweier Fragmente im Molekül

Abb. ?? zeigt einen Vergleich zwischen Parabel- und Morsefunktion für eine Streckschwingung und ihren zugehörigen Termschemata der Vibrationsenergie, die sich als Lösung der entsprechenden Schrödingergleichungen ergeben. Im anharmonischen Fall findet mit zunehmender v -Quantenzahl neben dem Zusammenrücken der Niveaus auch eine Verschiebung des mittleren Bindungsabstandes zu größeren Werten statt. Die Vibrationsenergie des anharmonischen Oszillators ergibt sich unter Vernachlässigung eines Anteils aus dem schwingungsinduzierten Drehimpuls (siehe [3,7]) zu:

$$E_{vib} = hc \left[\sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{k \geq j} x_{kj} \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \dots \right] \quad (4.5)$$

ω_i = Schwingungswellenzahl der i-ten Grundschiwingung

x_{kj} = Anharmonizitätskonstante [cm^{-1}] bzgl. der k-ten und j-ten Grundschiwingung

v_i = Schwingungsquantenzahl der i-ten Grundschiwingung

d_i = Entartungsgrad der i-ten Grundschiwingung

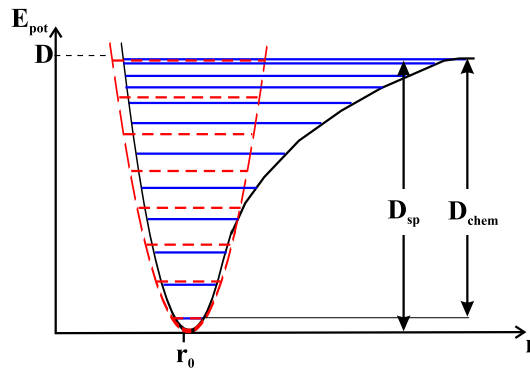


Abbildung 3: Vergleich der Potentialkurven und Energieschemata für die Modelle harmonischer (gestrichelt) und anharmonischer Oszillatoren. D_{sp} und D_{chem} sind die spektroskopische und chemische Dissoziationsenergie

Für eine Streckschwingung oder ein zweiatomiges Molekül vereinfacht sich diese Gleichung zu:

Normalschwingungen von HCN und CNH

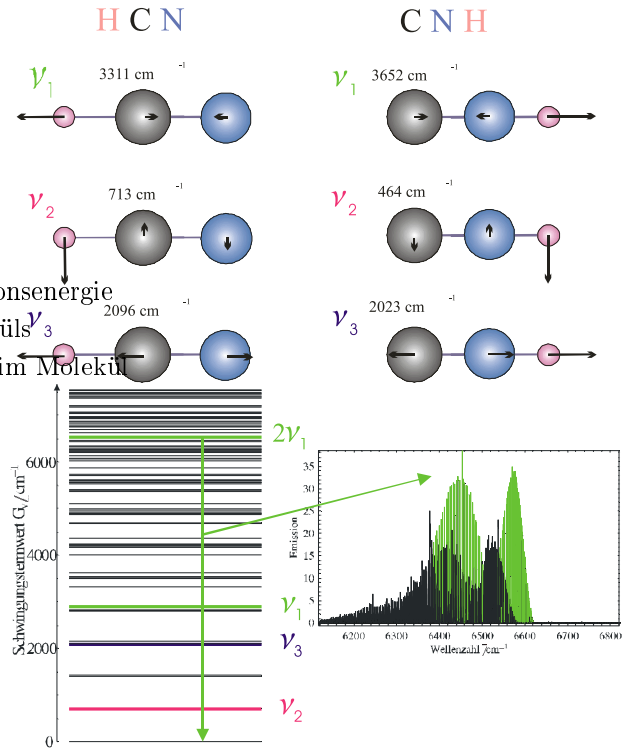


Abbildung 2: Normalschwingungen der HCN- und CNH-Bindungen

$$E_{vib} = hc\omega_i(v_i + \frac{1}{2}) + hc x_{ii}(v_i + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (4.6)$$

Die Bezeichnung der Vibrationszustände erfolgt durch Angabe der Schwingungsquantenzahlen in einer Klammer in der Reihenfolge ihrer Indizes, also $(v_1, v_2, v_3 \dots)$. Die Indizes werden nach absteigender Symmetrie der Grundschiwingung und absteigender Wellenzahl der entsprechenden Fundamentalbande vergeben.

5 Rotationszustände linearer Moleküle

Die Rotationsstruktur unterscheidet sich wesentlich für lineare Moleküle, symmetrische Kreiselmoleküle (z.B. CH_3Cl , NH_3) und asymmetrische Kreiselmoleküle. Die Rotationsenergie des linearen Moleküls als nicht-starrem Rotator ergibt sich aus der Schrödingergleichung als

$$E_{rot} = hc\{B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + \dots\} \quad (5.7)$$

B_v	=	Rotationskonstante im Schwingungszustand v in Wellenzahlen
B_v	=	$\frac{h}{(8\pi^2 c I_v)}$
I_v	=	Trägheitsmoment im Schwingungszustand v
D_v	=	Zentrifugalverzerrungskonstante im Schwingungszustand v in Wellenzahlen
J	=	Rotationsquantenzahl

6 Schwingungsspektrum linearer Moleküle

Die grundlegenden Voraussetzungen für die Absorption von EMW bei Vibrationsübergängen wurden bereits erläutert. Die quantenmechanische Herleitung der Auswahlregeln bzgl. der Quantenzahlen anhand der Übergangsmomente, siehe [2, 7], soll hier nicht behandelt werden. Aus ihr ergeben sich folgende Auswahlregeln für Vibrationsübergänge :

harmonischer Oszillator	:	$\Delta v = v' - v'' = \pm 1$
anharmonischer Oszillator	:	$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$

Die Obertöne mit $\Delta v > 1$ treten in der Regel nur mit geringer Intensität auf. Jeder IR-aktive Vibrationsübergang erzeugt im niedrig aufgelösten Spektrum eine Schwingungsbande. Bei genügender Auflösung tritt die Rotationsstruktur, die für die Bandenform verantwortlich ist, zu Tage. Betrachtet man nur Fundamentalbanden, d.h. Übergänge zwischen $v_i = 0$ und $v_i = 1$, so kann man näherungsweise die Anharmonizitätseffekte vernachlässigen und findet für die Wellenzahl der entsprechenden Bande:

$$\tilde{\nu}_0 = (E'_{vib} - E''_{vib})/hc = \omega_i \quad (6.8)$$

7 Rotationsschwingungsspektrum linearer Moleküle

Im niedrig aufgelösten Gasphasenspektrum findet man für jeden Rotationsschwingungsübergang eine Bande mit dem Zentrum entsprechend Gl. (6.8). Bei genügender Auflösung erhält man ein Linienspektrum, d.h. die Rotationsstruktur der Bande wird aufgelöst.

Wie schon erläutert, muß der Drehimpuls des Photons (± 1) bei dessen Absorption erhalten bleiben, d.h. auf das Molekül übergehen. Dieses ist bei jedem Rotationsschwingungsübergang der Fall, wenn sich gleichzeitig der Rotationszustand senkrecht zur Molekülachse ändert ($\Delta J = \pm 1$). Somit sind für jeden Schwingungsübergang ein R- und ein P-Zweig zu erwarten. In Abb.3 sind die entsprechenden Übergänge als Pfeile in einem Energietermschema dargestellt. Die Positionen der einzelnen Linien ergeben sich dann zu:

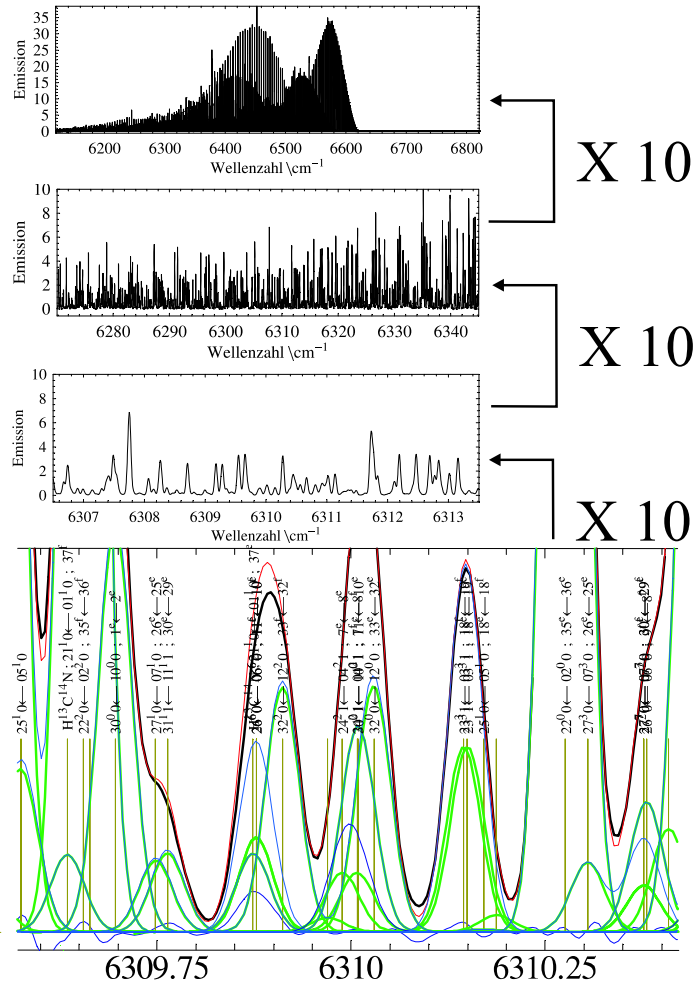


Abbildung 4: Rotationsschwingungsspektrum von HCN bei verschiedenen Auflösungen

$$\tilde{\nu}(J', J'') = (E'_{vib} + E''_{vib}) - (E''_{vib} + E''_{rot}) = \tilde{\nu}_0 + B'J'(J' + 1) - D'[J'(J' + 1)]^2 - B''J''(J'' + 1) + D''[J''(J'' + 1)]^2 \quad (7.9)$$

Schwingungsübergänge linearer Moleküle mit $\Delta J = 0$ (Q-Zweige) sind nur dann erlaubt, wenn sich dabei entweder der Drehimpuls entlang der Molekülachse oder der elektronische Drehimpuls ändert. Der zuerst genannte Fall ist immer dann gegeben, wenn eine Knickschwingung angeregt wird, da das Molekül dann im Mittel ein Trägheitsmoment um die Molekülachse aufweist. Dieser Fall kann somit bei zweiatomigen Moleküle nicht auftreten d.h. es gibt keine Q-Zweige im Spektrum. Der seltenere zweitgenannte Fall findet sich bei den "odd molecules" (z.B. NO), wo ungepaarte Elektronen den Drehimpuls des Photons aufnehmen können. Die Rotationsschwingungsübergänge in einer Streckschwingungsbande. Die einzelnen Pfeile sind in der üblichen Weise mit dem Buchstaben für den entsprechenden Zweig und der Quantenzahl J'' in Klammern bezeichnet. Jeder Pfeil entspricht einer Linie im schematisch dargestellten Spektrum in der Abbildung unten. Das Zusammenrücken der Linien mit wachsendem J'' im R-Zweig ist auf die im Verhältnis zu B'' kleiner Rotationskonstante B' im oberen Zustand zurückzuführen. Die Intensitäten zeigen schematisch den Einfluss der Boltzmann-Verteilung im unteren Zustand und den Einfluss des J' - und J'' -Wertes

Gl. (7.9) gibt die Linienposition als Funktion von J' und J'' . Setzt man für den R Zweig $m = J'' + 1 = J'$ und für den P-Zweig $m = -J'' = -J' - 1$, so erhält man für die gesamte Bande die Linienpositionen als Polynom 4. Ordnung in m :

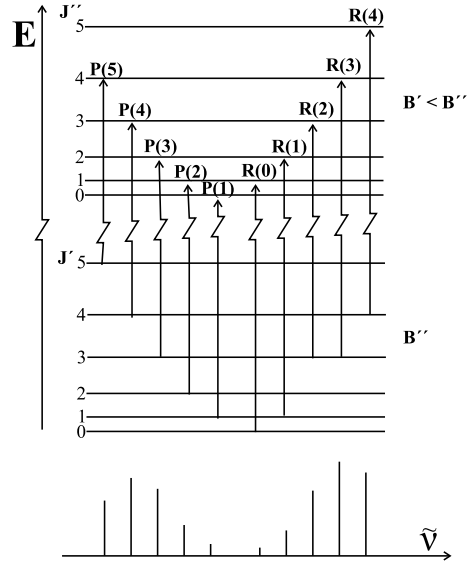


Abbildung 5: Die Rotationsschwingungsübergänge in einer Streckschwingungsbande

$$\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'')m + (B' - B'' + D'' - D')m^2 + (-2D' - 2D'')m^3 + D'' - D' \quad (7.10)$$

Unter der Annahme, dass die Zentrifugalverzerrungskonstanten in den beiden involvierten Schwingungszuständen vergleichbar sind und sich durch eine gemeinsame effektive Konstante, $D_{eff} \cong D'' \cong D'$, wiedergeben lassen, erhält man aus Gl. (7.10) ein Polynom 3. Ordnung (mit drei Konstanten $\tilde{\nu}_0, B', B''$ und D_{eff}):

$$\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 - 4D_{eff}m^3 \quad (7.11)$$

Da die Rotationskonstante bei Anregung einer Streckschwingung in der Regel abnimmt, gilt $B' - B'' < 0$, wodurch die Linien im R-Zweig näher zusammenliegen. Die Intensität einer Linie im Rotationsschwingungsspektrum für den Fall der Absorption ergibt sich zu:

$$I_{abs} = C_{abs} \tilde{\nu} c \left(\frac{hcB''}{kT_{rot}} g_J'' (J' + J'' + 1) \exp\left[-\frac{hcB'' J'' (J'' + 1)}{kT_{rot}}\right] \right) \quad (7.12)$$

Diese Gleichung enthält im Faktor C_{abs} sowohl das Übergangsmoment als auch die Anzahl der Moleküle im unteren Vibrationszustand. Das statistische Gewicht g_J'' berücksichtigt die Entartung des unteren Niveaus aufgrund der Kernspinstatistik. g_J'' ist für die in diesem Versuch betrachteten Moleküle gleich eins. Der Term $(J' + J'' + 1)$ enthält die Entartung des unteren Niveaus, wobei dieser Ausdruck anstelle des üblichen Entartungsgrads $(2J'' + 1)$ die Abhängigkeit des Übergangsmomentes von der Rotationsquantenzahl näherungsweise einbezieht (siehe [8]). Die anderen Faktoren enthalten die Abhängigkeit von der Boltzmannverteilung über die Rotationsniveaus im unteren Vibrationszustand. Die multiplikativ eingehende Wellenzahl der entsprechenden Linie stammt aus der Beziehung für die Absorption. Die Temperatur T_{rot} in Gl. (7.12) wird als "Rotationstemperatur" bezeichnet, da sie ein Maß für die Verteilung der Moleküle über die Rotationsniveaus im unteren Schwingungszustand darstellt. Da C_{abs} für eine Rotationsschwingungsbande als konstant angesehen werden kann und sonst nur messbare Größen auftreten, kann man über eine Intensitätsmessung verschiedener Linien die Rotationstemperatur T_{rot} bestimmen.

8 Grundlagen der Fourier-Transform-IR-Spektroskopie

Das Herz der meisten FTIR-Spektrometer bildet das Michelson-Interferometer. Die Entwicklung dieses Interferometerkonzepts geht auf A.A. Michelson zurück, der damit Ende des 19. Jahrhunderts die Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit vom Inertialsystem zeigte, d.h. die Existenz eines "Lichtäthers" widerlegte. In herkömmlichen ("dispersiven") IR-Spektrometern wird die Strahlung einer breitbandigen Strahlungsquelle (eines glühenden Körpers) im Monochromator mittels eines Prismas oder Gitters im Raum in kleine Wellenzahlintervalle zerlegt, deren Intensitäten dann nacheinander vom Detektor durch Abfahren der räumlich getrennten Strahlungskomponenten gemessen werden. So erhält man unmittelbar die Intensität der Strahlung als Funktion der Wellenzahl, muss aber dafür sequenziell jede benötigte Frequenzkomponente einzeln messen. Die Bandbreite eines jeden Wellenzahlintervalls und die Detektorempfindlichkeit für diesen Intervall bestimmen direkt die Auflösung des Spektrometers. Auflösung bezeichnet im folgenden die Wellenzahldifferenz zweier gerade noch als getrennt erkennbarer spektraler Komponenten.

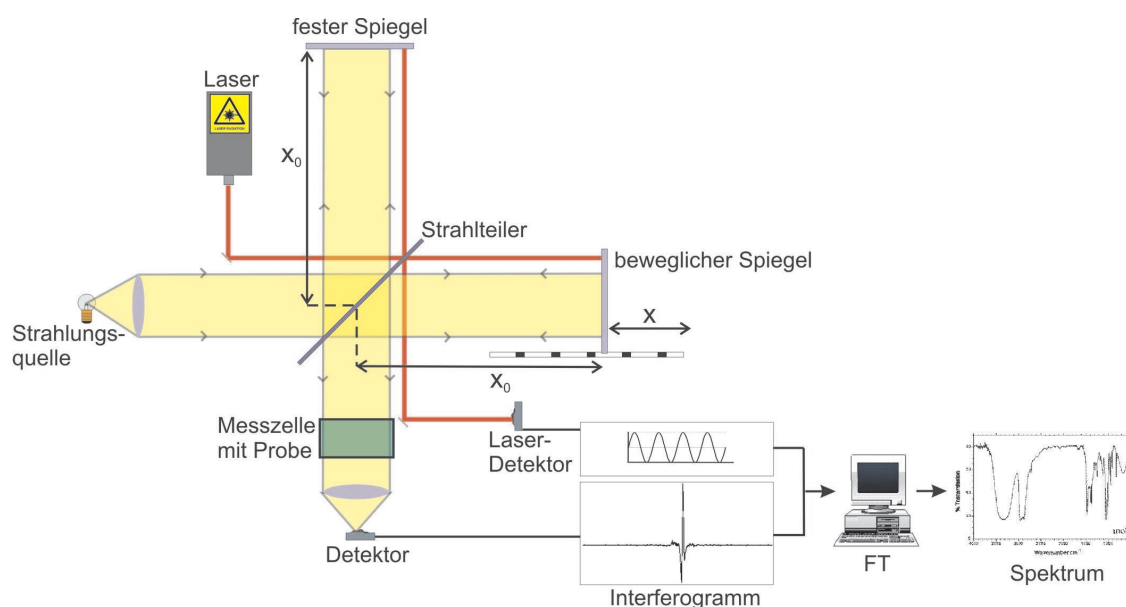


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines FT-IR-Spektroskops mit Michelson-Interferometer [15]

Das in Abb.6 gezeigte Michelson-Interferometer hingegen kodiert die gesamte spektrale Information - d.h. alle Wellenzahlen gleichzeitig - als Funktion des optischen Gangunterschieds im Interferogramm. Da wir einem Interferogramm nicht unmittelbar die gewünschte spektrale Information entnehmen können, muss es durch eine relativ aufwendige Rechnung mittels Computer in das Spektrum übertragen ("transformiert") werden.

9 Funktionsweise des Michelson-Interferometers für monochromatische Strahlung

Das parallele Strahlenbündel einer IR-Quelle fällt im Winkel von in der Regel 45° auf einen Strahlenteiler, der im Idealfall 50% durchlässt und 50% reflektiert. Trifft der polychromatische Strahl auf den Strahlteiler, wird er aufgeteilt. Ein Teilstrahl gelangt zum festen Spiegel, durch den er zurück zum Strahlteiler reflektiert wird, der andere Teilstrahl trifft auf den beweglichen Spiegel und wird ebenfalls zum Strahlteiler reflektiert. Durch Reflexion bzw. Transmission am Strahlteiler gelangt die sich überlagernden Strahlen zum Detektor, an dem die Intensität der

Strahlung gemessen wird. Diese Intensität ist eine Funktion des optischen Gangunterschiedes $x = 2x_0 - 2(x_0 + x)$, d.h. der Wegdifferenz in den beiden Interferometerarmen. Nehmen wir zunächst an, dass von der Quelle monochromatische Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1/\tilde{\nu}$ auf den Strahlenteiler fällt: Ist der Gangunterschied nach der Rekombination null oder ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge, so tritt konstruktive Interferenz der Teilstrahlen ein, und am Detektor wird ein Maximum der Intensität gemessen. Wird der bewegliche Spiegel um die Strecke $\lambda/4$ verschoben, so beträgt der optische Gangunterschied ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge, und es tritt destruktive Interferenz auf, d.h. am Detektor wird die Intensität null gemessen. Bewegt sich der Spiegel nun mit einer Geschwindigkeit v über mehrere Wellenlängenintervalle, so erhält man vom Detektor ein kosinusförmiges Signal als Funktion des Gangunterschiedes, das Interferogramm $I(x)$ einer monochromatischen Quelle, wie es in Abb.5a rechts gezeigt ist. Der mathematische Zusammenhang ergibt sich zu

$$I(x) = S(\tilde{\nu}) \frac{1}{2} [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)], \quad \frac{x}{\lambda} = \tilde{\nu}x \quad (9.13)$$

$S(\tilde{\nu})$ repräsentiert hier das Spektrum, also Intensität als Funktion der Wellenzahl. Die Frequenz des Kosinussignals am Detektor ν_D liegt nicht im IR-Bereich. Es findet eine Amplitudenmodulation statt, welche durch eine minimale Vor- und Rückwärtsbewegung des beweglichen Spiegels verursacht wird. Die Frequenz hängt so von der Geschwindigkeit der Spiegelbewegung ab:

$$\nu_D = v\nu \quad (9.14)$$

v = Geschwindigkeit der Spiegelbewegung in $[cm/s]$

Beispiel: $\tilde{\nu} = 1000cm^{-1}$ (d.h. $\nu = 3 \cdot 10^{11}Hz$), $v = 1cm/s \Rightarrow \nu_D = 1kHz$. Das Beispiel zeigt, dass man das Michelson-Interferometer auch als Frequenzumsetzer ansehen kann, der die hohe Frequenz der IR-Strahlung auf leicht messbare Frequenzen im Audibereich transformiert.

10 Funktionsweise des Michelson-Interferometers für polychromatische Strahlung

Betrachtet man das Interferogramm einer dichromatischen Quelle, so besteht es aus der Superposition der beiden Kosinussignale der Einzelwellenzahlen. Geht man zu einem polychromatischen, kontinuierlichen Spektrum über, wie es Abb.7 veranschaulicht, dann ist im Interferogramm nur noch ein einziges Hauptmaximum zu sehen. Dieses befindet sich am Ort $x = 0$ ("Interferogrammpeak", "central fringe", "centerburst"), wo sämtliche von der Quelle emittierten Wellenzüge aller Wellenzahlen konstruktiv interferieren. Hieraus ist direkt zu folgern, daß der Wert $I(x = 0)$ ein Maß für die gesamte im Spektrum enthaltene Energie ist. Mathematisch ergibt sich das IFG einer polychromatischen Quelle als Summe

$$I(x) = \sum_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} S(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)] \quad (10.15)$$

bzw. als Integral

$$I(x) = \int_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} S(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)] d\tilde{\nu} \quad (10.16)$$

$$I(x) = \int_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} S(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} + \int_{\tilde{\nu}=0}^{\tilde{\nu}=\infty} \frac{1}{2} S(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} \quad (10.17)$$

für den Fall kontinuierlicher Spektren. Der erste Term in Gl.(10.17) stellt eine Konstante dar und beträgt genau die Hälfte des oben schon erwähnten Wertes des Interferogramms für $x = 0$.

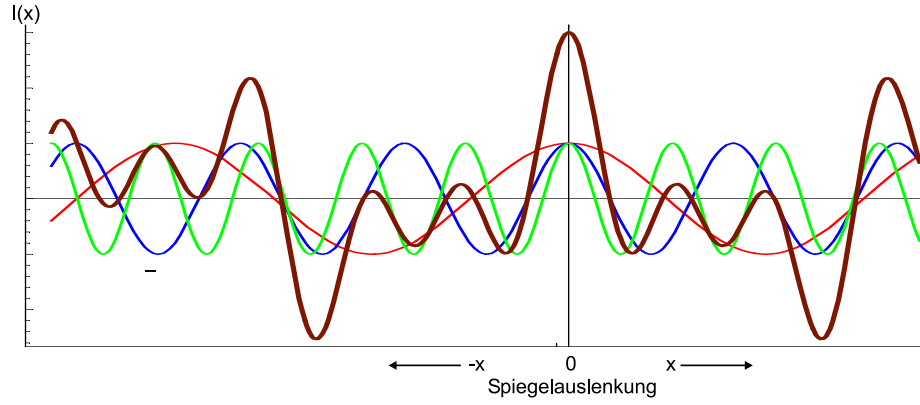


Abbildung 7: Interferogramm (braun) von drei unterschiedlichen Wellenlängen

Ein Vergleich von Spektren und der zugehörigen Interferogramme in zeigt, daß deren Struktur in Bezug auf ihre Abszissen in einem reziproken Verhältnis zueinander stehen. Ein Spektrum mit nur einer einzigen hochaufgelösten Komponente erzeugt ein bezüglich x unendlich langes Interferogramm, während das Interferogramm für ein breitbandiges kontinuierliches Spektrum nur noch einen relativ scharfen Interferogrammpeak aufweist. Aus diesem Vergleich lässt sich folgern, dass die niedrigaufgelöste spektrale Information im Interferogramm in dem Bereich um $x = 0$ kodiert ist, während die Information über den hochaufgelösten Anteil im Spektrum in den äußeren Regionen des Interferogramms steckt.

11 Berechnung des Spektrums aus dem Interferogramm

Das in Gl. (10.17) beschriebene Interferogramm wird als Spannungssignal am Detektor des FT-IR Spektrometers gemessen. Den ersten konstanten Term kann man mit Hilfe eines Kondensators unterdrücken, der zweite Term dieser Gleichung entspricht einer oben dargestellten Cosinus-Transformation. Da die FT einer geraden Funktion immer wieder eine gerade Funktion erzeugt, besitzt das unendliche Interferogramm $I(x) = \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 x)$ ein zu $\tilde{\nu} = 0$ spiegelsymmetrisches Spektrum mit den Komponenten $-\tilde{\nu}_0$ und $+\tilde{\nu}_0$. Die FT eines polychromatischen Interferogramms ergibt damit ebenfalls ein positives und ein negatives Bild des Spektrums. $B(\tilde{\nu})$ wird so durch eine inverse Cosinus-Transformation des Interferogramms berechnet

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx = 2 \int_{x=0}^{x=+\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx \quad (11.18)$$

Gl. (11.18) zeigt, daß es genügen sollte, ein einseitiges Interferogramm aufzunehmen, da es - zumindest theoretisch (siehe unten) - alle zur Berechnung des Spektrums nötige Informationen enthält. Das bedeutet eine 50%ige Reduzierung der Spiegelbewegung und damit eine entsprechende Verkürzung der Meßdauer.

11.1 Transformation eines endlichen Interferogramms

Die oben dargestellten Fourier-Paare sollen uns nun helfen, schrittweise von unserem unendlichen kontinuierlichen und zu $x = 0$ symmetrischen - also idealisierten - IFG zu einem realen IFG und dem daraus resultierenden Spektrum überzugehen. Experimentell ist es nicht möglich, ein unendlich langes IFG aufzunehmen; die Spiegelbewegung ist auf maximal einige Meter beschränkt. Dies bedeutet, daß man das theoretisch nicht endliche IFG bei einem bestimmten maximalen optischen Gangunterschied (**M**aximum **O**ptical **P**ath **D**ifference, **MOPD**) x_{max} abschneidet. Das ist mathematisch äquivalent der Multiplikation des Interferogramms mit der Boxcar Funktion von $-x_{max}$ bis $+x_{max}$. Die Multiplikation zweier Funktionen in der Interfero-

grammdomäne entspricht der Faltung ("Konvolution") ihrer Transformierten in der Spektraldomäne. Die Faltung des "idealen" Spektrums mit der sinc Funktion ergibt das "reale" Spektrum, das sich auch aus der FT des realen gemessenen IFG ergibt.

Ein unendliches Interferogramm einer monochromatischen Strahlung ist definiert durch

$$I(x) = S(\tilde{\nu}_0)(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}_0x)) \quad (11.19)$$

Die Fourier-Transformation eines unendlichen Interferogramms ergibt eine Dirac-Funktion bei der Frequenz der monochromatischen Strahlung.

$$S(\tilde{\nu}) = \delta(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \quad (11.20)$$

Ein endliches Interferogramm einer monochromatischen Strahlung ergibt sich aus

$$I_{obs}(x) = I(x)\Pi\left(\frac{x}{L}\right) \quad (11.21)$$

Die Fourier-Transformation führt zum ILS.

$$S_{obs}(\tilde{\nu}) = S(\tilde{\nu}) \otimes 2L\text{sinc}(2L\tilde{\nu}) \quad (11.22)$$

$$S_{obs}(\tilde{\nu}) = \delta(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \otimes 2L\text{sinc}(2L\tilde{\nu}) = 2L\text{sinc}(2L\tilde{\nu}_0) \quad (11.23)$$

$$ILS(\tilde{\nu}) = 2L\text{sinc}(2L\tilde{\nu}_0) \quad (11.24)$$

Die Folge des endlichen IFG ist also ein Spektrum, dessen spektrale Linien nicht unendlich schmale Dirac-Linien sind, sondern eine instrumentelle Linienform (**I**nstrumental **L**ine **S**hape, **ILS**), i.d.R. eine Sinc-Funktion, aufweisen. Die Linienbreite in halber Höhe (**F**ull **W**idth at **H**alf **H**eights, **FWHH**) der Sinc-Funktion beträgt $1,207/(2x_{max})$.

$$FWHH = \frac{1,2}{2L} \quad (11.25)$$

Dies zeigt, daß die Auflösung des FT-Spektrometers durch den maximalen optischen Gangunterschied x_{max} beschränkt ist. Praktisch sind zwei Spektrallinien schon nicht mehr auflösbar, wenn ihr Abstand kleiner als $1/x_{max}$ ist (*Rayleigh-Kriterium*), weswegen auch dieser Wert im allgemeinen als Auflösung angegeben wird. Es sei hier angemerkt, daß es unsinnig ist, Spektren mit einer Auflösung zu messen, die wesentlich kleiner ist als die Breite der auftretenden Absorptionen, da dies eine Verschwendung von Meßzeit darstellt.

11.2 Digitalisierung des Interferogramms

Um eine Computerauswertung durchführen zu können, muß man das vom Detektor kommende kontinuierliche Interferogramm in Intervallen der konstanten Länge x digitalisieren. In der Regel wird zur genauen Bestimmung von x das Interferogramm eines He/Ne-Lasers (monochromatisch, $\lambda = 638,2\text{nm}$, $\tilde{\nu} = 15800\text{cm}^{-1}$), der parallel zum IR-Strahl durch das Michelson-Interferometer läuft, mittels einer Photodiode aufgenommen. Bei jedem Nulldurchgang des Laser-Interferogramms erfolgt eine Messung. Die Digitalisierung wird jeweils nach einem Vielfachen N_s des vollen Zyklus des kosinusförmigen Laser-Interferogramms vorgenommen (*Sampling*).

11.3 Transformation des digitalisierten Interferogramms

Die Digitalisierung entspricht einer Multiplikation des endlichen IFG mit der Shah-Funktion mit Intervall d , also der Faltung des Spektrums mit der Shah-Funktion des Intervalls $1/d$ in der Spektraldomäne. Man erkennt, daß sich das Spektrum als Folge der schrittweisen Digitalisierung in Abständen von $1/d$ wiederholt. Für $N_s = 1$ ergibt sich ein Abtastintervall $d = \lambda$,

d.h. das Spektrum wiederholt sich in Abständen von etwa 15800cm^{-1} .

Als Folge dieser Wiederholung des Spektrums tritt ein im Englischen als *Aliasing* bezeichnetes Phänomen auf, das hier kurz erläutert werden soll. Im deutschen Sprachgebrauch hat sich dafür das Wort "Faltung" eingebürgert, das von der Kurzbezeichnung für das Faltungsintegral zu unterscheiden ist. Zur Verdeutlichung des Effektes nehmen wir an, daß wir einen Spektralbereich von 0cm^{-1} bis $\tilde{\nu}_{max}$ untersuchen wollen. Zeichnet man das Interferogramm in Intervallen d mit einer Spiegelgeschwindigkeit v auf, ergibt sich die Abtastfrequenz zu $\nu_s = v/d$. Im Zeitintervall $\Delta t = \nu_s^{-1}$ wird also jeweils ein Interferogrammpunkt aufgenommen. Wenn ein Signal mit der Frequenz $2\nu_s + \nu_1$ am Detektor ankommt, so wird durch die Transformation ein zusätzliches Signal $2\nu_s - \nu_1$ vorgetäuscht, d.h. in den zu untersuchenden Spektralbereich hereingefaltet (näheres siehe [13]). Da man in der Praxis nicht von vornherein unterscheiden kann, ob eine Spektrallinie echt oder gefaltet ist, muß die Abtastfrequenz ν_s also mindestens doppelt so groß gewählt werden wie die Frequenz der höchstfrequenten Komponente im Detektorsignal; mit anderen Worten: Die Abtastfrequenz ν_s muss doppelt so hoch sein wie die höchste Messfrequenz ν_{mess} . Bei genauerer Betrachtung ergibt sich, daß durch die Abtastfrequenz nicht das absolut höchstfrequente Detektorsignal, sondern nur das auf einmal meßbare Frequenzintervall limitiert wird [$\nu_s \geq 2(\nu_{max} - \nu_{min})$, *Nyquist-Theorem*]. Um also ein Aliasing zu vermeiden, muß das maximale Wellenzahlintervall auf $1/(2d) = 7900\text{cm}^{-1}$ beschränkt werden. In unserem obigen Beispiel wird dieses auf einmal meßbare Intervall auch als freier Spektralbereich (**Free Spectral Range, FSR**) bezeichnet. Um unerwünschte höherfrequente Komponenten von vornherein aus dem IFG auszuschließen, werden zusätzlich optische Filter für die IR-Strahlung und elektronische Filter im Audibereich für das Detektorsignal verwendet. Die Zahl N der Interferogrammpunkte, um eine Auflösung von D bei einem zu messenden Wellenzahlintervall $(\nu_{max} - \nu_{min})$ zu erhalten, ist

$$N = \frac{2(\nu_{max} - \nu_{min})}{\Delta\nu} \quad (11.26)$$

11.4 Diskrete Fourier-Transformation (DFT)

Eine weitere Folge der Digitalisierung des Interferogramms ist, daß man bei der Transformation in Gl.(35) vom Integral zu einer Summe übergehen muß. Als mathematische Operation folgt hieraus die diskrete Fourier-Transformation (*DFT*):

$$S(k\Delta\tilde{\nu}) = 2 \sum_{n=0}^{n=N} I(nd) [\cos(2\pi nk/N)]. \quad (11.27)$$

Die kontinuierlichen Variablen ν_s und x sind hier durch die diskreten Stützpunkte $k\Delta\tilde{\nu}$ und nd ersetzt. Der Abstand zweier Stützpunkte im Spektrum $\Delta\nu$ ergibt sich aus dem Abtastintervall d zu $\Delta\tilde{\nu} = 1/(Nd)$ und entspricht somit der Auflösung des Spektrums.

11.5 Nyquist-Theorem: Fehlerfreie Interpolation (Zerofilling)

Ein zu berücksichtigendes Phänomen in der realen FT-Spektroskopie ist der Lattenzauneffekt. Sind im IFG Frequenzkomponenten vorhanden, die genau zwischen zwei Frequenzstützstellen im Spektrum fallen, so kann deren Intensität um bis zu 36% unterbewertet werden, etwa so, als ob man das Spektrum durch einen Lattenzaun anschaut und das Maximum einer Linie genau hinter einer Latte liegt. Dieser Mangel kann, da unser Interferogramm mit einer von der Nyquist-Theorem verlangten Frequenz digitalisiert wurde, durch die Nyquist-Theorem beschriebene Interpolationsmethode einfach kompensiert werden. Man kann zeigen, daß diese Interpolationsmethode äquivalent ist mit der einfachen Anhängen von Nullen an das IFG. Diese als Zerofilling bezeichnete Prozedur entspricht einer Interpolation in der Spektraldomäne (die

Operation bewirkt eine Erhöhung der Anzahl der Punkte pro Wellenzahl im Spektrum) hat aber im Gegensatz zu einer Polynominterpolation keinen Einfluss auf die Signalfunktion. Im allgemeinen ist die ursprüngliche Interferogrammgröße mindestens zu verdoppeln, d.h. ein Zerofilling-faktor (ZFF) von 2 ist zu wählen.

11.6 Phasenkorrektur

Durch instrumentelle Einflüsse ist ein reales zweiseitiges IFG nicht mehr spiegelsymmetrisch zu $x = 0$. Ursache ist beispielsweise, daß der erste Punkt nicht genau bei $x = 0$, sondern im Abstand digitalisiert wird. Ähnliche Effekte können durch optische und elektronische Bauteile hervorgerufen werden. Für die Cosinusterme in Gl.(38) hat das zur Folge, daß ein zusätzlicher oft frequenzabhängiger Phasenwinkel ε hinzukommt. Man erhält Terme wie $\cos[2\pi\tilde{\nu}(x + \varepsilon)]$. Daraus folgt nach dem Additionstheorem der trigonometrischen Funktionen [$\cos(\alpha + \beta) = \cos\alpha\cos\beta - \sin\alpha\sin\beta$] das Auftreten ungerader Sinusterme im IFG. Für die DFT ergibt sich jetzt:

$$S(k\Delta\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{n=N} I(nd)[\cos(2\pi k/N) + i\sin(2\pi k/N)] \quad (11.28)$$

oder

$$S(k\Delta\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{n=N} I(nd)\exp(i2\pi nk/N) \quad (11.29)$$

Es resultiert also über die DFT ein komplexes Spektrum $C(\tilde{\nu})$ mit einem reellen Anteil $\Re(\tilde{\nu})$ und einem imaginären Anteil $\Im(\tilde{\nu})$:

$$C(\tilde{\nu}) = \Re(\tilde{\nu}) + i\Im(\tilde{\nu}) = S(\tilde{\nu})\exp[i\Phi(\tilde{\nu})] \quad (11.30)$$

Dieser Übergang zu einer komplexen Darstellung des Spektrums wird gemacht, da sich so die weitere Berechnung sehr vereinfacht. Die gesuchte spektrale Information ist $S(\tilde{\nu})$. Um sie aus $C(\tilde{\nu})$ zu isolieren, führt man eine Phasenkorrektur durch, indem man das Interferogramm für wenige hundert Punkte auch nach negativen Werten von x aufnimmt. Man hat also ein kurzes doppelseitiges IFG, aus dem man den reellen und den imaginären Anteil ermitteln kann, mit anderen Worten also ein niedrig aufgelöstes Phasenspektrum $\phi(\tilde{\nu})$. Letzteres ergibt sich aus:

$$\Phi(\tilde{\nu}) = \arctan \frac{\Im(\tilde{\nu})}{\Re(\tilde{\nu})}. \quad (11.31)$$

Somit erhält man $S(\tilde{\nu})$ bei bekanntem Phasenspektrum aus Gl. (11.30). Eine andere Methode ist, $S(\tilde{\nu})$ als Quadratwurzel aus dem Powerspektrum $P(\tilde{\nu})$ zu berechnen:

$$S(\tilde{\nu}) = \sqrt{P(\tilde{\nu})} = \sqrt{[\Re(\tilde{\nu})]^2 + [\Im(\tilde{\nu})]^2}. \quad (11.32)$$

In der Praxis wird die DFT aber nicht nach Gl. (11.32) durchgeführt, da diese höchst redundant ist.

11.7 Fourier-Synthese und Zerlegung

Die verschiedenen Cosinus- und Sinusterme in der Summation müssen nicht jedesmal neu berechnet werden, sondern lassen sich auf wenige Cosinus- und Sinusberechnungen zurückführen. Zudem läßt sich auch die Zahl der auszuführenden Multiplikationen reduzieren. Dies nutzen die praktisch eingesetzten Fast-Fourier-Transform- (**FFT**-) Algorithmen aus, von denen der *Cooley-Tukey-Algorithmus* der bekannteste ist. Ein und dieselbe Transformation wird durch FFT-Algorithmen bis zu einige hundertmal schneller berechnet als mit der direkten DFT in Gl. (11.28).

11.8 Apodisierung

Die ausgeprägten "Füße" der sinc-Funktion haben die unangenehme Eigenschaft, schwache Linien zu überdecken bzw. weitere vorzutäuschen. Ferner enthalten die Füße einen beträchtlichen Anteil der Intensität der Spektrallinie ("spectral leakage"). Dem kann man entgegenwirken, indem man das IFG mit einer zusätzlichen Funktion multipliziert, die die Wirkung der experimentell vorgegebenen Boxcar-Funktion auf die Linienform reduziert. Diese Prozedur wird als Apodisierung bezeichnet. Als Apodisierungsfunktionen werden z.B. die Dreiecksfunktion (triangulare Apodisation), deren Transformierte die sinc^2 -Funktion ist, oder die anderen in Abb.7 gezeigten Funktionen verwendet. Der gemeinsame Nachteil aller Funktionen ist, daß ihre Transformaten eine größere FWHH aufweisen als die sinc -Funktion [z.B. $\text{FWHH}(\text{sinc}^2 x) \approx 1,3 \text{FWHH}$, $\text{FWHH}(\text{sinc} \cdot x)$]. Die letztlich resultierende ILS ist damit sowohl durch die verwendete Apodisierungsfunktion als auch durch instrumentelle Unzulänglichkeiten bedingt.

11.9 Berechnung eines Spektrums

Der gesamte Vorgang bis zum fertigen Spektrum wird nun noch einmal im Überblick dargestellt:

1. Aufnahme des Interferogrammes;
2. Multiplikation des Interferogrammes mit einer Apodisierungsfunktion;
3. Zerofilling;
4. Diskrete Fourier-Transformation als Fast-Fourier-Transformation;
5. Phasenkorrektur.

Danach verfügt man über ein Einkanalspektrum, das abgespeichert wird. Nimmt man das Einkanalspektrum der leeren Meßzelle (Background Spectrum) $S_0(\tilde{\nu})$ und das Einkanalspektrum $S(\tilde{\nu})$ der zu spektroskopierenden Substanz in der gleichen Meßzelle unter sonst identischen experimentellen Bedingungen auf, so erhält man durch Division direkt das Transmissionsspektrum $T(\tilde{\nu})$:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{S_0(\tilde{\nu})}{S(\tilde{\nu})}. \quad (11.33)$$

12 Vorteile der FTIR gegenüber der herkömmlichen IR-Spektroskope

- Da bei der FTS alle Wellenzahlen auf einmal gemessen werden, hat man einen Zeitvorteil, oder anders gesagt, man kann in der gleichen Meßzeit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Signal to Noise Ratio, S/N) erzielen, da dieses nach der Informationstheorie mit der Wurzel aus der Meßzeit ansteigt (Felgett oder Multiplexvorteil).
- Da man bei der FTS keine spaltförmige, sondern eine kreisrunde Apertur benötigt, hat man einen wesentlich besseren Strahlungsdurchsatz, was besonders bei hoher Auflösung einen deutlichen Empfindlichkeitsgewinn bringt (Jaquinot Vorteil).
- Der Laser zur Ermittlung der Abtastintervalle bildet eine interne Kalibration, die im allgemeinen bis zu einer Genauigkeit von 0.01cm^{-1} eine weitere Kalibration überflüssig macht (Connes Vorteil).

- Als Folge des Felgett- und Jaquinot-Vorteils und der Tatsache, daß die Auflösung nur vom maximalen optischen Gangunterschied abhängt, sind hochauflösende IR-Spektrometer auf Basis des FT-Prinzips relativ leicht zu bauen.
- Alle instrumentellen Einflüsse auf das Spektrum können relativ genau vorausberechnet werden, da die Theorie des FT-Spektrometers sehr genau untersucht und verstanden ist.

13 Durchführung der Messungen und Bedienung des Spektrometers

Das Interferometer ist wegen seines Arbeitsprinzips empfindlich gegenüber Dejustierungen der Strahlen. Aus diesem Grund sollte vermieden werden, das Gehäuse mit Gegenständen zu belasten.

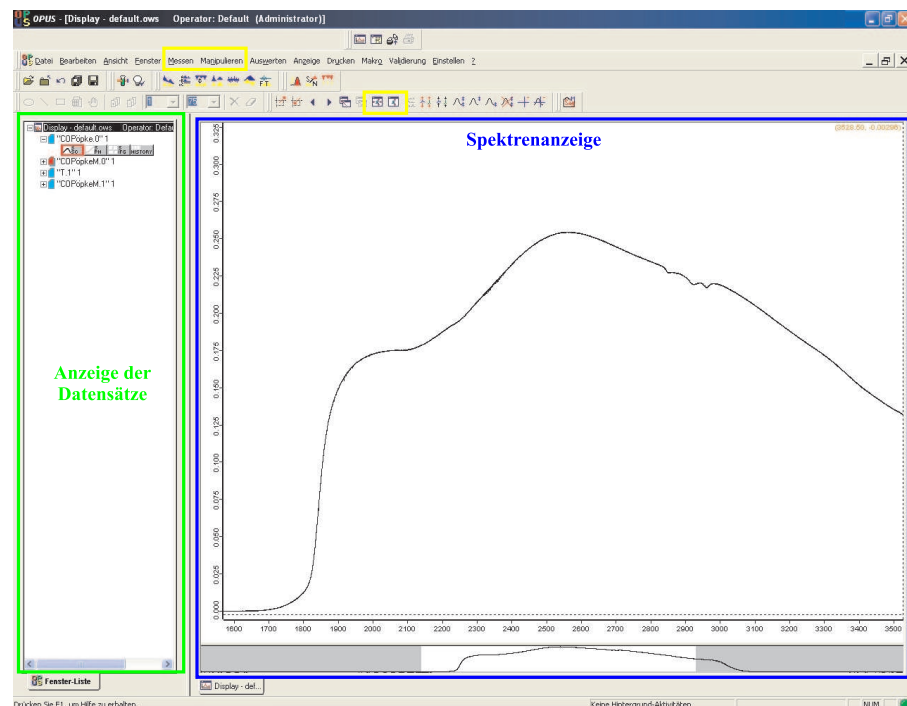


Abbildung 8: Die Benutzeroberfläche von "OPUS"

Das Spektrometer wird mittels der Software "OPUS" von Bruker bedient. In Abb. 8 ist die Oberfläche des Programms dargestellt. In der linken Spalte werden die aufgenommen Datensätze angezeigt, symbolisiert durch kleine Kästchen. Durch Anklicken des Kästchens mit der Abkürzung "SC" wird im großen Fenster das gewünschte Spektrum dargestellt. Um ein Spektrum aus der Spektralanzeige zu entfernen, geht man mit einem Rechtsklick auf das gewünschte Kästchen in der linken Spalte, wodurch sich ein Menü öffnet. Dort wählt man "aus Display entfernen" aus.

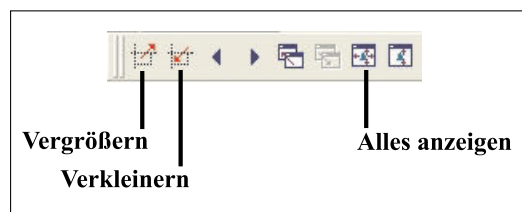


Abbildung 9: Wichtige Befehle für die Spektralanzeige

Vor der Aufnahme eines jeden Spektrums sollte die Energie der Strahlungsquelle überprüft werden. Dazu geht man in das Untermenü "Messen $\Rightarrow$ Erweiterte Messung $\Rightarrow$ Justiermodus". Dort kann man sich folgendes Anzeigen lassen:

- Interferogramm
- Spektrum
- ADC-Wert

Alle paar Sekunden wird vom Spektrometer ein Interferogramm mit geringer Auflösung aufgenommen, welches in ein Spektrum umgerechnet wird. Beides lässt sich im Justiermodus überprüfen. Das Spektrum zeigt einen charakteristischen Verlauf, je nach den apparativen Gegebenheiten (Art der Strahlungsquelle, Filter, Detektortyp,...). Im Interferogramm sollte bei richtiger Einstellung des Geräts der zentrale Peak deutlich zu erkennen sein. Die Anzeige des ADC Wertes führt zu Abb. 10. Der dargestellte Wert der Amplitude ist ein Maß für die Höhe des zentralen Peaks und damit für die gesamte Strahlungsleistung, durch diesen wird das Signal/Rausch-Verhältnis im Spektrum mitbestimmt. Der untere Wert zeigt die aktuelle Position des Spiegels an. Die Auflösung kann wegen der Begrenzung des Spiegelwegs nicht besser als 0.0016cm^{-1} gewählt werden.

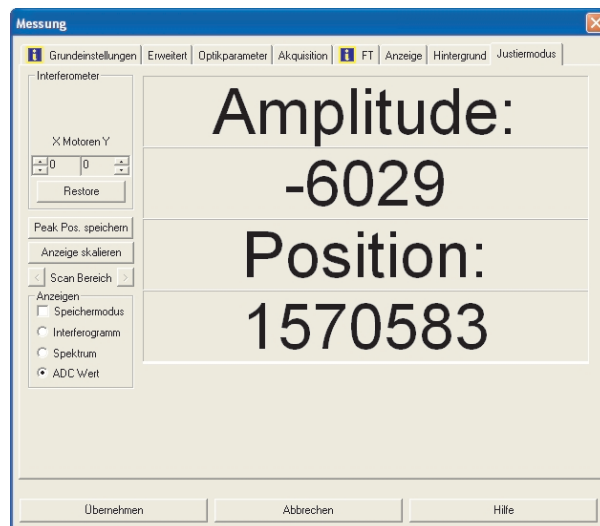


Abbildung 10: Der Justiermodus im Programm Opus

13.1 Aufnahme des Transmissionsspektrums von CO in der Gasphase

Nachdem im Justiermodus alles überprüft wurde, werden im Menü "Erweitert" zuerst Dateiname (z.B. "NachnameBG" für das Hintergrundspektrum und "NachnameCO" für das CO-Spektrum) und Speicherpfad gewählt (C:\praktikum\Nachname). Für das Hintergrundspektrum wird eine Auflösung von $0,1\text{cm}^{-1}$ gewählt, für das spätere CO-Spektrum die bestmögliche Auflösung. Die Anzahl der Scans (hier ≥ 20 empfohlen) wird bei *Messzeit Probe* eingetragen. Die Daten werden im Bereich $0 - 5000\text{cm}^{-1}$ gespeichert.

In den Menüpunkten *Optikparameter* und *Aquisition* sollten die Werte wie in Abb. 12 und 13 übernommen werden.

Nun kann die Messung über den Button "Probenmessung" im Menüpunkt "Grundeinstellung" gestartet werden. Die Messung ist beendet, wenn oben links auf dem Bildschirm im Datensatz-Fenster ein neuer Eintrag erscheint. In der Regel wird das gemessene Spektrum sofort im großen Fenster angezeigt.

Das Messen des Hintergrundspektrums erfolgt unter den anfänglich gegebenen Bedingungen.

Messung

Grundeinstellungen | **Erweitert** | Optikparameter | Akquisition | FT | Anzeige | Hintergrund | Justiermodus

Experiment: Laden Speichern RAIRAS#19.XPM

Dateiname:

Plad: C:\praktikum\ ...

Auflösung: 0.01 cm-1

Messzeit Probe: 3 Scans

Messzeit Hintergrund: 1 Scans

Daten speichern von: 0 cm-1 bis: 3159 cm-1

Resultatspektrum: Absorbance

☐ Zusätzliche Datenbehandlung

Interferogramm Größe: 571571 Punkte FT Größe: 1024 K

Zu speichernde Datenblöcke:

☐ Absorbance	☒ Phasenspektrum
☒ Einkanalsspektrum	☐ Hintergrundspektrum
☒ Probeninterferogramm	☐ Hintergrundinterferogramm

Übernehmen Abbrechen Hilfe

Abbildung 11: Erweiterte Einstellungen

Messung

Grundeinstellungen | **Erweitert** | Optikparameter | Akquisition | **FT** | Anzeige | Hintergrund | Justiermodus

Quelle: Globar (MIR)

Strahlenteiler: KBr

Optisches Filter: OPEN

Apertur: 2.0 mm

Messkanal: Front Parallel Exit

Kanal Hintergrundmessung: Front Parallel Exit

Detektor: Bolometer 2

Spiegelgeschwindigkeit: 8 ; 40.0 KHz

Vorverstärker: 0

Verstärkung der Probe: Automatic

Verstärkung der Referenz: Automatic

Schallverstärkung: ON

Fenster in Punkten: 350

Wartezeit nach Änderung: 0 Sek.

Wartezeit vor der Messung: 0 Sek.

Übernehmen Abbrechen Hilfe

Abbildung 12: Optikparameter

Messung

Grundeinstellungen | **Erweitert** | Optikparameter | **Akquisition** | FT | Anzeige | Hintergrund | Justiermodus

Gewünschte obere Frequenz: 4000 5266.00 cm-1

Gewünschte untere Frequenz: 0 0.00 cm-1

Laser Wellenzahl: 15798.00

Interferogramm Größe: 952619 Punkte FT Größe: 1024 K

Hochpass Filter: 9 ; 4 KHz 1580 cm-1

Tiefpass Filter: 7 ; 12 KHz 4739 cm-1

Akquisitionsmodus: Single Sided Fast Return

Korrelationsmodus: Around Peak Low

☐ Digitale Filter verwenden

Daten speichern von: 0 cm-1 bis: 3159 cm-1

Übernehmen Abbrechen Hilfe

Abbildung 13: Acquisition

In der Messzelle herrscht zu diesem Zeitpunkt ein Ultrahochvakuum (UHV). Der Druck beträgt ca. 10^{-9} mbar . Diesen Wert kann man an der Anzeige (siehe Abb. 14A) ablesen. Zum Füllen der Meßzelle muss zunächst der Sperrschieber (Abb. 14B) durch Betätigen der Kurbel in die Stellung "closed" gebracht werden. Der geschlossene Zustand ist durch ein Einrasten des Schiebers erkennbar. Auf der Rückseite der Messzelle dreht man vorsichtig das Ventil auf (Abb. 14C), bis der Druck in der IR-Kammer zu steigen beginnt. Hat sich der gewünschte Druck eingestellt ($10^{-1} - 10^{-2} \text{ mbar}$), schließt man den Hahn zur Zelle. Abhängig von den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Banden der zu untersuchenden Moleküle muß bei unterschiedlichen Drücken gemessen werden. Der Druck ist in jedem Fall so einzustellen, daß auszuwertende Peaks eine Transmission zwischen maximal 90% und minimal 20% aufweisen. Je nach relativer Intensität werden so für eine Substanz eventuell mehrere Messungen notwendig!

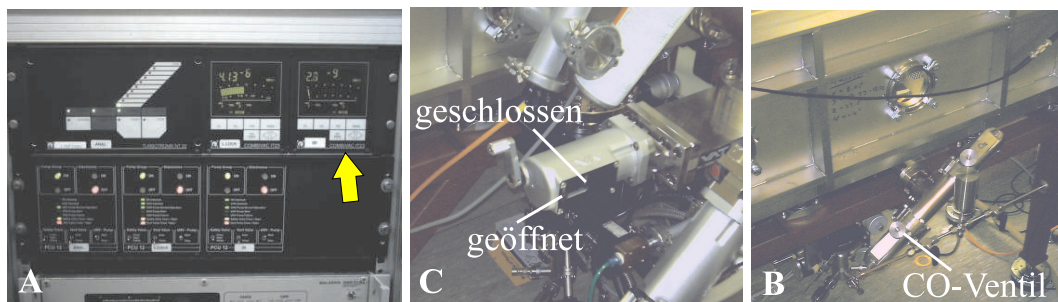


Abbildung 14: Druckanzeige der Messzelle (A), Sperrschieber der Messzelle (B), Gasventil auf der Rückseite der Kammer (C)

Nach dem Einfüllen des CO erfolgt die Aufnahme des Substanzspektrums. Hierzu geht man wieder in das Untermenü "*Messen*⇒*Erweiterte Messung*". Bevor die Messung der Probe gestartet werden kann, müssen drei Parameter geändert werden:

- der Dateiname ("NachnameCO"),
- die Auflösung und
- die Anzahl der Scans (hier: 20).

Aufgrund des so genannten Doppler-Effekts¹, der in der Gasphase auftritt, ist es nicht sinnvoll die maximale Spektrometer-Auflösung von $0,001 \text{ cm}^{-1}$ zu wählen. Dieser Effekt entsteht durch die Bewegung der Gasmoleküle in der Messzelle. Gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung weisen die einzelnen CO-Moleküle unterschiedliche Geschwindigkeiten relativ zur ruhenden Strahlungsquelle auf (siehe Abb. 15). Für die Frequenzverschiebung eines einzelnen CO-Moleküls mit der relativen Geschwindigkeit v gilt:

$$\tilde{\nu}_{\text{absorbiert}} = \tilde{\nu} \left(1 + \frac{v}{c}\right)^{-1} \quad (13.34)$$

In Tabelle 2 sind die Frequenzverschiebungen für verschiedene relative Geschwindigkeiten eines CO-Moleküls nach Gl. (13.34) berechnet. Es kommt zu Frequenzverschiebungen über einen Bereich, der durch eine Gaußkurve beschrieben werden kann. Dieses Phänomen wird als Doppler-Verbreiterung bezeichnet. Die Doppler-Breite $\Delta\tilde{\nu}$ eines Moleküls lässt sich durch Gl. (13.35) berechnen.

$$\Delta\nu_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \sqrt{T/m} \quad \text{bzw.} \quad \Delta\tilde{\nu}_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \tilde{\nu}_0 \sqrt{T/m} \quad (13.35)$$

Damit ist es möglich die Doppler-Breite bzw. maximal mögliche Auflösung für gasförmiges CO bei Raumtemperatur (25°C) zu bestimmen. Für die Streckschwingung $\nu_{\text{CO}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ beträgt sie $\Delta\tilde{\nu} = 0,005 \text{ cm}^{-1}$.

¹benannt nach dem Entdecker Christian Doppler (1803-1853)

REL. GESCHW. [km/s]	DETEKTIERTE ABSORPTIONSBANDE [cm ⁻¹]
0	2143,000
-4	2143,028
3	2142,971

Tabelle 2: Doppler-Effekt

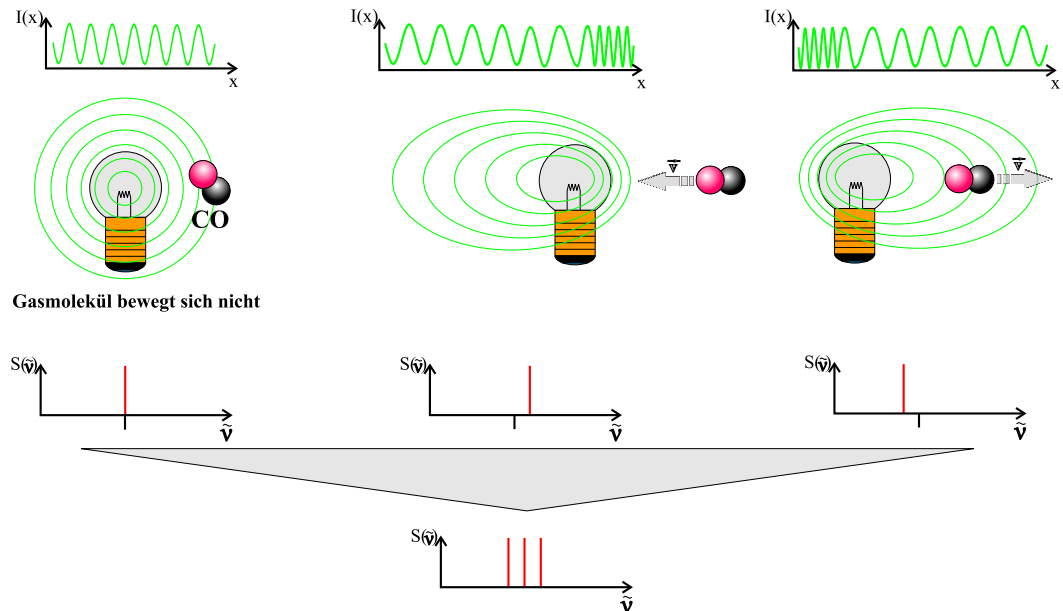


Abbildung 15: Ruht ein CO-Molekül, erfolgt die Absorption bei 2143cm^{-1} . Bewegt es sich auf die Strahlungsquelle zu, absorbiert es Strahlung einer tieferen Frequenz, weil die Strahlung durch den Doppler-Effekt eine Frequenzverschiebung in höherfrequente Bereiche erfährt. Entfernt sich das CO-Molekül, tritt eine Absorption einer höheren Frequenz auf. Hier erfährt die von der Strahlungsquelle emittierte Strahlung eine Verschiebung in niederfrequente Bereiche.

Nach Beendigung der Messung wird durch Division des CO-Spektrums durch das Hintergrundspektrum das Transmissionsspektrum erhalten. Hierzu wählt man durch Anklicken das CO-Spektrum aus (siehe Abb. 16) und geht anschließend auf den Menüpunkt "Manipulieren⇒Spektrenrechner". Dort erscheint in dem kleinen Fenster die Datei des aufgenommenen CO-Spektrums. Nach Betätigung der Divisionstaste doppelklickt man das Hintergrundspektrum im Datensatz-Fenster an. Die zugehörige Datei erscheint im Spektrenrechner. Nach der Berechnung erscheint bei den Datensätzen des CO-Spektrums ein weiteres Kästchen mit der Abkürzung "TR". Hierbei handelt es sich um das Transmissionsspektrum. Weil Hintergrundspektrum und Probenspektrum für die weitere Auswertung uninteressant sind, werden sie aus der Spektrenanzeige gelöscht.

13.2 Demonstration des Zerofillings

Zunächst werden alle Spektren aus dem Display entfernt. Anschliessend doppelklickt man auf das aufgenommene CO-Spektrum und zoomt einen Peak soweit heran, bis dieser die Spektrenanzeige ausfüllt (ähnlich Abb. 17). Im Menü "Manipulieren⇒Zerofill nach der Messung" wird als Faktor 4 eingegeben. Nach dem Starten des Zerofillings dauert es einen Moment, bis das Spektrum neu berechnet ist. Vergleichen Sie den Peak vor und nach dem Zerofilling.

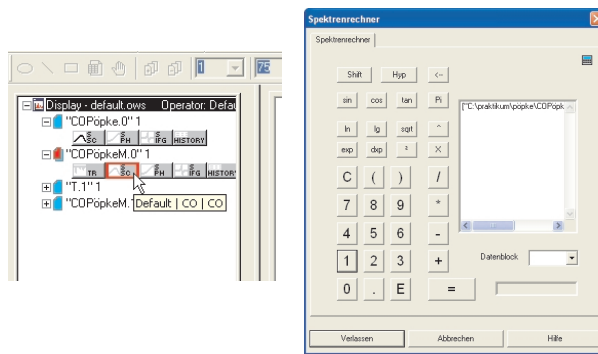


Abbildung 16: Spektrenrechner



Abbildung 17: Zerofilling

13.3 Auswirkung des Alias-Effekts auf die Aufnahme eines Spektrums bei falscher Bandbreite

Um den Alias-Effekt zu untersuchen, gilt es das Nyquist-Theorem (Gl. 11.26) zu brechen. Hierzu wird eine weitere Messung durchgeführt. Im Menü "*Messen*⇒*Erweiterte Messung*⇒*Aquisition*" wird als obere Frequenz 3000cm^{-1} gewählt. Der Dateiname zur Speicherung lautet "NachnameAlias".

14 Datenaufbereitung

Um die Rotationsschwingungsübergänge des CO Moleküls integrieren zu können, muss man zuerst die Bande aus dem Gesamtspektrum ausschneiden. Man wählt das Transmissionsspektrum im Datensatz-Fenster aus und geht im Menü auf "*Manipulieren*⇒*Abschneiden*". Dort bestätigt man durch Anklicken von "*Abschneiden*". Durch diese Operation werden die relevanten Peaks erhalten.

Zur Speicherung eines Spektrums wird das entsprechende Kästchen im Datensatz-Fenster mit der Maus ausgewählt und das Menü "*Datei*⇒*Speichern unter...*" aufgerufen. Dort wird im Menüpunkt *Modus* die Option "*Datenpunkttabelle*" ausgewählt. So wird eine einfache ASCII-Datei mit x- und y-Werten gespeichert, die sich in EXCEL einbinden lässt.

14.1 Datenspeicherung

Nach den Messungen wird der Drehschieber zurück in die Stellung "opened" gebracht.

Zur Speicherung eines Spektrums wird das entsprechende Kästchen im Datensatz-Fenster mit der Maus ausgewählt und das Menü "*Datei*⇒*Speichern unter...*" aufgerufen. Dort wird im Menüpunkt *Modus* die Option *Datenpunkttabelle* ausgewählt. So wird eine einfache ASCII-Datei mit x- und y-Werten gespeichert, die sich in EXCEL einbinden lässt.

15 Auswertung

Die Berechnung der spektroskopischen Konstanten ($\tilde{\nu}_0, B', B''$ und D_{eff}) erfolgt mit dem Ergebnis des entsprechenden Polynomfits und der im Theorieteil angegebenen Formel. Die erhaltenen Konstanten sind mit Literaturwerten zu vergleichen. Als nächstes trägt man $\ln\{I_{abs}/[(J' + J'' + 1)]\}$ gegen $J''(J'' + 1)$ auf und berechnet die Rotations-temperatur T_{rot} aus der Steigung der Ausgleichsgeraden:

$$\ln\left(\frac{I_{abs}}{\tilde{\nu}g_j''(J' + J'' + 1)}\right) = A - \frac{B''hc}{kT_{rot}}J''(J'' + 1). \quad (15.36)$$

Die Auswertung wird für R- und P-Zweig separat durchgeführt. Es sind grafische Darstellungen der beiden Geraden anzufertigen.

16 Hinweise für ein weiterführendes Studium

Die hier erläuterten Grundlagen der hochauflösenden Molekülspektroskopie finden sich in den Literaturstellen [1, 2, 3]. Als weiterführende Literatur werden [4, 5, 6, 7] empfohlen. Die behandelten Grundlagen der FT-Spektroskopie sind aus [9] und [12] entnommen. Zum weiterführenden Studium werden [13] und [14] empfohlen.

17 Fragen

1. In dem Transmissionsspektrum tritt neben der zu erwartenden CO-Streckschwingung eine weitere Absorptionsbande auf. Erklären Sie diesen Befund!
2. Vor einer Messung stellen Sie im Menü "*Erweiterte Messung*⇒*Aquisition*" die gewünschte obere und untere Frequenz ein. Dahinter stehen die tatsächlichen Frequenzgrenzen des Spektrometers (Beispiel: gewünschte obere Frequenz $\tilde{\nu}_{max} = 3000cm^{-1}$, tatsächliche Frequenz $\tilde{\nu}_{max} = 3159,60cm^{-1}$). Warum kann das Spektrometer nicht genau bis zur gewünschten Frequenz messen?

Literatur

- [1] W.J. MOORE UND D.O. HUMMEL, Physikalische Chemie, de Gruyter, Berlin (1976)
- [2] K. HENSEN, Molekülbau und Spektren, in R. HAASE AACHEN (Hrsg.): Grundzüge der Physikalischen Chemie, Band IX, Steinkopf, Darmstadt (1983).
- [3] M.J. HOLLAS, High Resolution Spectroscopy, Butterworths, London (1982).
- [4] W. GORDY UND R.L. COOK, Microwave Molecular Spectra, in A. WEISSBERGER (Hrsg.): Techniques of Chemistry, Vol. XVIII, Wiley, New York (1984).
- [5] E.B. WILSON, JR., J.C.DECIUS UND P.C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw Hill, New York (1955).
- [6] G.W. KING, The Classical Theory of Molecular Vibrations, in EYRING, HENDERSON und JOST (Hrsg.): Physical Chemistry, Acad. Pr., NY. (1970).
- [7] D. PAPOUEK UND M.R. ALIEV, Molecular Vibrational Rotational Spectra, Elsevier, Amsterdam (1982).
- [8] G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, in Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, Krieger, Malabar (1989).

- [9] L.M. FAIRES, *Analytical Chemistry* 58, 1023 1034 (1986).
- [10] W. HERRES UND J. GRONHOLZ, *Comp. Anw. Lab.* 5, 352 356 (1984).
- [11] J. GRONHOLZ UND W. HERRES, *Comp. Anw. Lab.* 6, 418 425 (1984).
- [12] J. GRONHOLZ UND W. HERRES, *Comp. Anw. Lab.* 5, 230 240 (1985).
- [13] P.R. GRIFFITHS, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, in P.J. ELVING und J.D. WINEFORDNER (Hrsg.): *Chemical Analysis*. Vol. 43, Wiley, New York (1975).
- [14] J.W. BRAULT, *Fourier Transform Spectrometry*, in R.S. BOOTH, J.W. BRAULT UND A. LABEYRIE (Hrsg.): *High Resolution in Astronomy*, *Proceedings of the 15th Advanced Course of the Swiss Society of Astronomy and Astrophysics in Saas Fee*, Genfer Observatorium, CH 1290 Saubervy (1985).
- [15] R. GOLDSTEIN, *Infrarotspektroskopie an katalytisch aktiven Oberflächen*, *Wissenschaftliche Hausarbeit*, Gießen (2005).

ANHANG A

$I(x)$	=	Interferogramm
$S(\tilde{\nu})$	=	Spektrum
x	=	Auslenkung des beweglichen Spiegels
ν	=	Frequenz
λ	=	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	=	Wellenzahl
δ	=	Abstand zwischen zwei Messpunkten
$\Phi(\tilde{\nu})$	=	Phasenspektrum
ε	=	Phasenwinkel