

Helmut Günzler, Hans-Ulrich Gremlich

 WILEY-VCH

IR-Spektroskopie

Eine Einführung

Vierte, vollständig überarbeitete und
aktualisierte Auflage



Helmut Günzler
Hans-Ulrich Gremlich

IR-Spektroskopie

Weitere Lehrbücher zur Spektroskopie von Wiley-VCH

Matthias Otto

Analytische Chemie

Zweite Auflage

2000, ISBN 3-527-29840-1

Werner Schmidt

Optische Spektroskopie

Eine Einführung

Zweite Auflage

2000, ISBN 3-527-29828-2

Horst Friebolin

Ein- und zweidimensionale

NMR-Spektroskopie

Eine Einführung

Dritte Auflage

1999, ISBN 3-527-29514-3

Herbert Budzikiewicz

Massenspektrometrie

Eine Einführung

Vierte Auflage

1998, ISBN 3-527-29381-7

Helmut Günzler
Hans-Ulrich Gremlich

IR-Spektroskopie

Eine Einführung

Vierte, vollständig überarbeitete
und aktualisierte Auflage



WILEY-
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

Prof. Dr. Helmut Günstler

Bismarckstraße 11
D-69469 Weinheim

Dr. Hans-Ulrich Gremlich

Novartis Pharma AG
Analytics
WSJ-503.1001
CH-4002 Basel
Schweiz

Diese Auflage basiert auf der dritten Auflage von 1996,
die durch Ergänzungen von H. M. Weise zu der zweiten
Auflage von H. Günstler entstanden ist.

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet.
Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die
Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen
sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist bei
Die Deutsche Bibliothek erhältlich

© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere
Sprachen, vorbehalten.

Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung
des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikro-
verfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert
oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenver-
arbeitungsanlagen, verwendbare Sprache übertragen oder
übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen,
Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch
berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jeder-
mann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch
dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich
geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als
solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other
languages). No part of this book may be reproduced in any
form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor
transmitted or translated into machine language without written
permission from the publishers. Registered names, trademarks,
etc. used in this book, even when not specifically marked as
such, are not to be considered unprotected by law.

Printed in the Federal Republic of Germany.
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Umschlaggestaltung: Grafik-Design Schulz, Fußgönheim
Satz: Druckhaus „Thomas Müntzer“ GmbH, Bad Langensalza
Druck: betz-druck GmbH, Darmstadt
Bindung: Litges & Dopf Buchbinderei GmbH, Hemsbach

ISBN 3-527-30801-6

Vorwort

Das vorliegende Buch ist für alle diejenigen gedacht, die zum ersten Mal die IR-Spektroskopie zur Charakterisierung, Identifizierung oder Bestimmung einer Substanz anwenden möchten. Hierzu soll vorrangig mit den spektroskopischen Techniken im Bereich der Molekülschwingungen vertraut gemacht werden. Außer Grundkenntnissen in Chemie und Physik wird kein spezielles Wissen vorausgesetzt. Der Leser wird zunächst über den Aufbau und die Handhabung verschiedenartiger Spektrometer sowie über die vielfältigen Methoden zur Probenvorbereitung und -messung unterrichtet. Schließlich kann er anhand geeigneter Beispiele die Kunst der qualitativen Interpretation des Spektrums kennenlernen, wobei ebenfalls auf die neuesten Entwicklungen unter Einsatz von Computern eingegangen wird. Abschnitte über quantitative Bestimmungen, spezielle Anwendungsgebiete und über verwandte Methoden innerhalb der Schwingungsspektroskopie wie z. B. die Raman-Spektroskopie, dienen zur Abrundung des Grundwissens. Hinweise auf weitere Literatur vermitteln die Orientierung bei speziellen Fragestellungen.

Die einzelnen Themenkreise sind weitgehend in sich geschlossen behandelt, sodass die Kapitel auch unabhängig voneinander gelesen werden können. Auf notwendige Vorkenntnisse aus den vorangegangenen Abschnitten wird durch entsprechende Querverweise hingewiesen. Dies versetzt den Anfänger rasch in die Lage, ein einfaches IR-Spektrometer zu bedienen und eine Probe „kunstgerecht“ für die Messung vorzubereiten und zu messen. Für eine optimale Nutzung der umfangreichen Möglichkeiten, die die IR-Spektroskopie bietet, ist jedoch eine systematische Erarbeitung des ganzen Stoffes ratsam.

Die theoretischen Betrachtungen werden in dieser Einführung naturgemäß kurz abgehandelt, obwohl die IR-Spektroskopie auf dem Gebiet zur Bestimmung von Molekülstrukturen und Molekülstrukturen-Dynamik Erhebliches zu leisten vermag, z. B. bei Verwendung von hochauflösenden Fourier-Transform-(FT-) und Laser-Spektrometern. Für eine ausführliche Abhandlung hierzu muss auf andere Werke verwiesen werden, da praktisch-analytische Fragestellungen im Vordergrund stehen.

Die IR-Spektroskopie hat seit dem Erscheinen der dritten Auflage erneut weitere Veränderungen erlebt. So stehen in den

Laboratorien heute überwiegend FT-Spektrometer, deren Möglichkeiten hinsichtlich des erzielbaren Signal/Rausch-Verhältnisses, spektraler Auflösung und breiter nutzbarer Spektralbereiche vom Sichtbaren bis zum Fernen IR erheblich erweitert wurden. Bedingt durch bessere Geräte und Techniken, sowie den Einsatz von Computern, verfügt das analytische Labor über eine vielseitige physikalische Methode zur schnellen Identifizierung und Quantifizierung von Substanzen mit Nachweisgrenzen bis in den Pikogramm-Bereich.

Die stürmische Entwicklung hat der IR-Spektroskopie auch neue Anwendungsfelder erschlossen. Außerhalb molekülspektroskopischer Grundlagenforschung und üblicher Routineanalytik wird diese z. B. zur Prozesskontrolle, bei biologischen Fragestellungen und im klinisch-chemischen Labor eingesetzt, um nur einige Gebiete zu nennen.

Nachdem H. M. Heise, Wissenschaftler am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie in Dortmund, die dritte Auflage wesentlich erweitert und überarbeitet hatte, wurden die für die vorliegende vierte Auflage notwendigen Anpassungen und Ergänzungen von H.-U. Gremlich, Leiter des Labors für Optical Spectroscopy and Imaging bei der Novartis Pharma AG in Basel, vorgenommen.

Wir freuen uns, dass unser Buch bereits so viele Freunde gefunden hat und hoffen, dass auch die vierte, überarbeitete Auflage den gleichen Zuspruch findet. Im Sinne einer stetigen Vervollkommenung sind wir dem aufmerksamen Leser für kritische Anmerkungen zur Verbesserung immer dankbar.

So wünschen wir den Lesern bei der Lektüre viele Aha-Erlebnisse und vor allem Erfolg bei der praktischen Anwendung des Gelernten.

Weinheim und Basel,
Mai 2003

Helmut Günzler
Hans-Ulrich Gremlich

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Entwicklung der Infrarottechnik	1
1.2	Anwendungsmöglichkeiten der IR-Spektroskopie	3
1.2.1	Direkte Aussagen zur Konstitution	3
1.2.2	Substanzidentifizierung durch Spektrenvergleich	4
1.2.3	Quantitative Analyse.	5
1.2.4	Weitere Anwendungen	7
	Literatur.	7
2	Absorption und Molekülbau	9
2.1	Grundlagen	9
2.1.1	Die elektromagnetische Strahlung.	9
2.1.1.1	Die Natur der elektromagnetischen Strahlung	9
2.1.1.2	Größen und Einheiten	10
2.1.1.3	Strahlungsenergie	11
2.1.2	Der Molekülbau	13
2.1.2.1	Das Atom	13
2.1.2.2	Das Molekül.	14
2.1.3	Wechselwirkung zwischen elektromagne- tischer Strahlung und Molekül	18
2.2	Die Absorption der IR-Strahlung	19
2.2.1	Die IR-Spektren zweiatomiger Moleküle	19
2.2.1.1	Rotationsspektren	20
2.2.1.2	Schwingungsspektren	21
2.2.1.3	Rotationsschwingungsspektren	22
2.2.2	Die IR-Spektren vielatomiger Moleküle	25
2.2.2.1	Normalschwingungen	25
2.2.2.2	Schwingungsformen	26
2.2.2.3	Oberschwingungen und Kombinations- schwingungen	29
2.2.2.4	Fermi-Resonanz	29
2.2.2.5	Bandenform	31
2.2.2.6	Symmetrie-Eigenschaften der Moleküle	33
	Literatur	37
3	Das Spektrometer.	39
3.1	Aufbau	39
3.2	Strahlungsquellen	42

3.3	IR-Detektoren	44
3.3.1	Thermische Detektoren	46
3.3.2	Photodetektoren	48
3.4	Spektralzerlegung.	50
3.4.1	Dispersive Spektrometer	51
3.4.1.1	Beugungsgitter	52
3.4.1.2	Interferenz-Verlaufsfilter	53
3.4.1.3	Akusto-optisch verstimmbare Filter (AOTF)	54
3.4.1.4	Spektrale Spaltbreite, Auflösung	54
3.4.1.5	Streustrahlung	55
3.4.2	Fourier-Transform-Spektrometer.	55
3.4.2.1	Rohdatenaufnahme und Fourier-Transformation	58
3.4.2.2	Bauteile von FT-Spektrometern	62
3.4.3	Praktische Hinweise zur Spektrenmessung	64
3.5	Spektrenbearbeitung	67
	Literatur	70
4	Substanzpräparation.	73
4.1	Allgemeine Bemerkungen	73
4.1.1	Substanzmenge	73
4.1.2	Reinheitsanforderungen	74
4.1.2.1	Spektren von Reinsubstanzen, Vergleichs- spektren	74
4.1.3	Feuchtigkeit	74
4.1.4	Vorsichtsmaßnahmen	75
4.2	Festsubstanzen	75
4.2.1	KBr-Pressetechnik	76
4.2.1.1	Materialien zur Herstellung von Presslingen	76
4.2.1.2	Reinheit und Herstellung des Kaliumbromids	76
4.2.1.3	Presswerkzeuge.	77
4.2.1.4	Herstellung der Tablette	77
4.2.1.5	Mikropresslinge	79
4.2.1.6	Störung durch den Christiansen-Effekt	81
4.2.1.7	Störungen durch Reaktionen mit dem Einbettungsmittel	81
4.2.1.8	Quantitative Analysen.	84
4.2.2	Suspensionen in Öl	84
4.2.3	Film aus der Schmelze	86
4.2.4	Folien	87
4.2.4.1	Pressen von Folien	87
4.2.4.2	Gießen von Folien aus einer Lösung	88
4.2.4.3	Mikrotomschnitte	88
4.2.4.4	Allgemeine Hinweise zur Herstellung von Folien	89
4.2.4.5	Halterung für Folien	90
4.2.5	Folien als Probensubstrat	90
4.3	Flüssigkeiten und Lösungen	92

4.3.1	Küvetten	92
4.3.1.1	Küvettenfenster	92
4.3.1.2	Behandlung und Pflege von Küvettenfenstern	95
4.3.1.3	Zerlegbare Küvetten	97
4.3.1.4	Küvetten mit definierter Schichtdicke („Festküvetten“)	97
4.3.1.5	Küvetten mit variabler Schichtdicke	98
4.3.2	Flüssigkeiten	99
4.3.3	Lösungen	101
4.3.3.1	Lösungsmittel	101
4.3.3.2	Reinheit der Lösungsmittel	103
4.3.3.3	Konzentrationsbereiche	103
4.3.3.4	Herstellung der Lösungen	104
4.3.3.5	Lösungsmittelleffekte	105
4.3.3.6	Mikrotechnik bei Lösungen	106
4.4	Gase	107
4.4.1	Gasküvetten	107
4.4.2	Das Füllen von Gasküvetten	108
4.4.3	Die Gesamtdruck-Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei Gasspektren	109
4.4.4	Mikromethoden bei Gasen	111
4.4.5	Spurengasuntersuchungen	111
	Literatur	114
5	Spezielle Untersuchungstechniken	117
5.1	Reflexionsmethoden	117
5.1.1	Messung der äußeren Reflexion	117
5.1.1.1	Fresnel-Reflexion	117
5.1.1.2	Reflexions-Absorptions-Spektroskopie	122
5.1.2	Abgeschwächte Totalreflexion	123
5.1.3	Diffuse Reflexion	126
5.2	IR-mikroskopische Messungen	132
5.3	IR-Imaging	133
5.4	Photoakustische Detektion	136
5.5	IR-Emissionsspektroskopie	137
5.6	Messungen unter extremen Zustands- verhältnissen	139
5.6.1	Kryomethoden	139
5.6.2	Spektroskopie bei hoher Temperatur	140
5.6.3	Messungen unter hohem Druck	141
5.7	Messungen mit polarisierter Strahlung	141
5.8	Kombination der IR-Spektroskopie mit chromatographischen Methoden	144
5.8.1	Gas-Chromatographie/IR-Spektroskopie	144
5.8.2	Dünnschicht-Chromatographie/ IR-Spektroskopie	149
5.8.3	HPLC- und SFC/IR-Spektroskopie	151
	Literatur	152

6	Qualitative Spektreninterpretation	157
6.1	Grundlagen	157
6.1.1	Das IR-Spektrum	158
6.2	Erste Spektrenbetrachtung	159
6.3	Zuordnungen allgemeiner Art	162
6.3.1	Fingerprintgebiet	162
6.3.2	Gruppenfrequenzen	163
6.4	Die IR-Spektren der einzelnen Stoffklassen . .	165
6.4.1	Alkane	165
6.4.2	Halogenverbindungen	170
6.4.3	Alkene	172
6.4.4	Moleküle mit Dreifachbindungen	179
6.4.5	Aromatische Verbindungen - Gerüstschwingungen	180
6.4.6	Ether	188
6.4.7	Acetale und Ketale	190
6.4.8	Alkohole	191
6.4.9	Wasserstoffbrücken	194
6.4.10	Chelate	197
6.4.11	Carbonylverbindungen	199
6.4.11.1	Ketone	199
6.4.11.2	Aldehyde	204
6.4.11.3	Carbonsäuren	205
6.4.11.4	Säurechloride	209
6.4.11.5	Ester	210
6.4.11.6	Carbonsäureanhydride	212
6.4.11.7	Amide	214
6.4.11.8	Carbonsäureamidderivate	218
6.4.12	Stickstoffverbindungen	221
6.4.12.1	Amine	221
6.4.12.2	C=N-Doppelbindung	224
6.4.12.3	Nitrogruppe	225
6.4.12.4	Organische Nitrate, Nitramine, Nitrite, Nitrosamine	226
6.4.12.5	Azo-, Azoxy- und Nitroso-Verbindungen . .	228
6.4.13	Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen	228
6.4.14	Aromatische Verbindungen: Substituenten- einflüsse	230
6.4.14.1	Aromatische Kohlenwasserstoffe	230
6.4.14.2	Aromatische Halogenverbindungen	230
6.4.14.3	Aromatische Ether	231
6.4.14.4	Phenole	231
6.4.14.5	Aromatische Aminoverbindungen	232
6.4.14.6	Aromatische Nitroverbindungen	232
6.4.14.7	Aromatische Carbonylverbindungen	232
6.4.14.8	Aromatische konjugierte Dreifachbindungen und kumulierte Doppelbindungen	234

6.4.14.9	Aromatische Oxime, Azomethine und Azoverbindungen	234
6.4.15	Heterocyclen	236
6.4.16	Bor-, Silicium-, Schwefel- und Phosphorverbindungen	236
6.4.16.1	Borverbindungen	237
6.4.16.2	Siliciumverbindungen	237
6.4.16.3	Schwefelverbindungen	238
6.4.16.4	Phosphorverbindungen	239
6.4.17	Anorganische Verbindungen	239
6.5	Ursachen von Bandenverschiebungen; Beeinflussungen des Spektrums	240
6.5.1	Masseneinfluß	241
6.5.2	Sterische Wechselwirkungen	243
6.5.3	Mesomere Effekte	244
6.5.4	Induktive Effekte	244
6.5.5	Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Feld-Effekt)	245
6.5.6	Intermolekulare Wechselwirkungen	247
6.6	Die Spektreninterpretation als mehrdimensionale Aufgabe	250
6.6.1	Banden-Struktur-Korrelationen	251
6.6.2	Spektrenvergleich	252
6.6.3	Beispiele zur Spektreninterpretation	252
6.7	Besonderheiten und Artefakte	259
6.8	Spektrenberechnung	261
	Literatur	261
7	Quantitative Spektrenaussagen	265
7.1	Grundlagen	265
7.1.1	Das Lambert-Beer'sche Gesetz	265
7.1.2	Ermittlung der Schichtdicke	267
7.1.3	Bestimmung der Absorbanz	269
7.1.4	Absorptionskoeffizient	270
7.2	Kalibrierung	272
7.2.1	Basislinienkorrektur zur Absorbanzbestimmung	272
7.2.2	Ermittlung der Kalibrierdaten	273
7.2.3	Mehrkomponentenanalyse mit getrennten Analysenbanden	274
7.2.4	Auswertung über relative Absorbanzwerte	275
7.2.4.1	Quantitative Messung von Flüssigkeiten	275
7.2.4.2	Quantitative Messung bei Presslingen	276
7.2.5	Quantitative Gasanalyse	277
7.3	Die Interpretation quantitativer Ergebnisse	279
7.3.1	Mittelwert und Standardabweichung	279
7.3.2	Streubereich von Einzelmessungen und Vertrauensintervall von Mittelwerten	281

7.3.3	Zufällige und systematische Fehler	282
7.4	Kalibrierfunktionen und Vertrauensbereiche	284
7.4.1	Lineare Regression	284
7.4.2	Besondere Verfahrenskenngrößen	285
7.5	Mehrkomponentenanalyse mit multivariater Auswertung	288
7.5.1	Klassische Modellbildung	288
7.5.2	Statistische Modellbildung	290
	Literatur	294
8	Spektroskopie im Nahen und Fernen IR, sowie verwandte Verfahren	297
8.1	Spektralbereiche außerhalb des Mittleren IR	297
8.1.1	Der kurzwellige Bereich (Nahes IR)	297
8.1.1.1	Vergleich Nahes und Mittleres IR	297
8.1.1.2	Anwendungen der Nah-Infrarot-Spektroskopie	298
8.1.2	Der langwellige Bereich (Fernes IR)	300
8.2	IR-Laserspektroskopie	301
8.3	Raman-Spektroskopie	303
8.3.1	Physikalische Grundlagen	303
8.3.2	Geräteaufbau	311
8.3.2.1	Konventionelle Gitterspektrometer	311
8.3.2.2	FT-Raman-Spektrometer	313
8.3.3	Anwendungen	314
8.3.3.1	Zuordnung von Schwingungsbanden	314
8.3.3.2	Wässrige Proben	315
8.3.3.3	Quantitative Analyse	315
8.3.3.4	Feststoffuntersuchungen	316
	Literatur	316
9	Vergleichsspektren und Expertensysteme	319
9.1	Spektrensammlungen	319
9.1.1	Vergleichssammlungen	319
9.1.2	Digitale Spektrenbibliotheken	321
9.1.3	Spektroskopie im Internet	323
9.2	Rechnerunterstützte Recherchen	324
9.2.1	Bibliothekssuche	324
9.2.2	Einbindung verschiedener Spektroskopie- arten	327
9.3	Interpretative Systeme	328
9.3.1	Computer-Interpretation nach empirischen Regeln	328
9.3.2	Multivariate Methoden zur Spektren- interpretation	330
9.3.3	Mustererkennungsmethoden (Pattern Recognition)	331
9.4	Qualitative Gemischanalyse	332
	Literatur	334

10	Anhang	339
10.1	Lage der wichtigsten Störbanden im IR-Spektrum	339
10.2	Spektren gebräuchlicher Lösungsmittel	339
	Stichwort- und Spektrenverzeichnis	347

1 Einführung

1.1 Entwicklung der Infrarottechnik

Im Jahr 1800 führte *Sir William Herschel* [1] im Rahmen seiner Untersuchungen über die Energieverteilung im Sonnenspektrum einen Versuch durch, der für die Entwicklung der Infrarotspektroskopie von grundlegender Bedeutung geworden ist:

Das durch ein Prisma in den Experimentierraum eintretende Sonnenlicht fiel, in seine Spektralfarben zerlegt, auf eine Tischfläche. Zur Untersuchung der Wärmeverteilung waren dort mehrere Quecksilberthermometer mit geschwärzter Kugel angeordnet. Das überraschende Ergebnis des Versuchs war, dass das Temperaturmaximum nicht etwa im Bereich der größten physiologischen Helligkeitsempfindung – nämlich bei Gelbgrün – sondern jenseits von Rot im unsichtbaren Strahlungsbereich zu finden war. In weiteren Untersuchungen bewies Herschel, dass es sich dabei nicht um eine neue Strahlungsart handelte, sondern dass diese ebenso den Gesetzen der Optik gehorchte wie sichtbares Licht. Er nannte diesen Bereich Infrarot*.

Solange nur das Thermometer, sowie seit 1830 auch das Thermoelement und die Thermosäule, zum Nachweis infraroter Strahlung zur Verfügung standen, waren eingehendere Untersuchungen kaum möglich. Genauere Wellenlängenmessungen konnten erst nach der Einführung des Bolometers – eines Widerstandsthermometers – durch *Langley* nach 1880 erfolgen. Messungen von *Rubens*, der mit Hilfe einer nach ihm benannten Reststrahlenmethode bis in den Wellenlängenbereich um 300 μm vordrang, ließen einen kontinuierlichen Übergang vom sichtbaren Gebiet des Spektrums über den infraroten Strahlungsbereich bis zu den Hertzschen Wellen vermuten.

Nach Entwicklung ausreichend empfindlicher Detektoren war das Auffinden geeigneter Prismenmaterialien und schließ-

* Im deutschen Sprachraum wurde dafür die Bezeichnung Ultrarotstrahlung benutzt, jedoch drang der angelsächsische Begriff Infrarot seit 1945 in zunehmendem Maße auch in die deutsche Literatur ein. Mit Rücksicht auf die Einheitlichkeit der Nomenklatur wird im Folgenden stets die angelsächsische Bezeichnung Infrarot (IR) – in abkürzender Form, z. B. „IR-Spektroskopie“ – verwendet.

lich die Einführung des Echelette-Gitters zu Anfang des letzten Jahrhunderts von grundlegender Bedeutung für die Möglichkeit, gut aufgelöste IR-Spektren zu messen.

Aber auch dann war die Infrarotstrahlung im Wesentlichen ein physikalisches Phänomen und dessen eingehende Untersuchungen eine Domäne der Physiker, solange noch die Aufnahme eines Spektrums eine viele Stunden beanspruchende Fleißarbeit war, die zur Erhaltung ausreichend konstanter Umweltbedingungen nachts in abgedunkelten und übertemperierten Kellerräumen durchgeführt werden mußte. Für Zwecke der Spektralanalyse gewann der infrarote Spektralbereich erst an Bedeutung, seitdem vollautomatische Spektralphotometer gebaut werden konnten. Die erste Entwicklung eines solchen Gerätes erfolgte im Jahr 1937 durch *Lehrer* bei der BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen a. Rh. [2]. Nach 1940 begann – vor allem in den USA – eine stürmische Entwicklung der Gerätetechnik, derzufolge es seit 1950 möglich ist, gut aufgelöste IR-Spektren innerhalb weniger Minuten in normalen Laboratoriumsräumen aufzunehmen. Bereits 1946 erschien der erste umfangreiche und systematische Katalog infraroter Absorptionsspektren für analytische Zwecke [3].

Während der zugängliche Spektralbereich sich zunächst von 2–15 μm und nur unter Zuhilfenahme verschiedener Prismenmaterialien mittels hochentwickelter, teurer Umbautechniken in Etappen auch bis 50 μm erstreckte, ist mit Gitter-Spektrometern der Bereich zwischen 2 und 50 μm nahtlos und vollautomatisch zugänglich. Die jüngste Entwicklung, die in den 60er Jahren begann, erlaubt unter Anwendung der Fourier-Transformation die Erfassung des gesamten infraroten Bereiches zwischen 780 nm und 1000 μm .

Der erste Einsatz eines Interferometers für die Spektroskopie geht auf *Michelson* zurück. Eine ausführliche Abhandlung über die Entstehungsgeschichte ist zum hundertsten Jahrestag der von ihm vorgeschlagenen Apparatur erschienen [4]. Die Vorteile der interferometrischen Technik gegenüber der dispersiven wurden schon in den fünfziger Jahren (u. a. Fellgett) erkannt, doch die ersten kommerziellen FT-Spektrometer erschienen erst nach 1960. Ein Problem war die Fourier-Transformation der Interferogramme, die mit den damaligen Rechnern extrem aufwendig war. Die Wiederentdeckung des FFT (Fast-Fourier-Transform) Algorithmus 1965 hatte enorme Auswirkungen hinsichtlich der Verbreitung dieser interferometrischen Technik. Durch die Computerrevolution in den achtziger Jahren hat diese eine solche Dominanz erfahren, dass vielfach nur noch der Begriff des FT-IR in Erscheinung tritt.

Einen umfangreichen und weiterhin aktuellen historischen Überblick über die Entwicklung der gesamten Infrarottechnik findet der interessierte Leser in dem Beitrag von *Jones* [5].

1.2 Anwendungsmöglichkeiten der IR-Spektroskopie

Die große Bedeutung der IR-Spektroskopie beruht auf dem hohen Informationsgehalt eines Spektrums und auf der Vielfalt der Möglichkeiten für Probenmessung und Substanzpräparation. Die IR-Spektroskopie entwickelte sich deshalb zu einer der wichtigsten Arbeitsmethoden, sowohl für den präparativ wie auch für den analytisch arbeitenden Chemiker. Sie steht gleichrangig neben Kernresonanz (NMR)-Spektroskopie, Massenspektrometrie (MS) und Ultraviolett (UV)-Spektroskopie und vermag – je nach Art des Problems allein oder in geeigneter Kombination mit jenen – zum gewünschten Resultat zu führen oder beizutragen. Für eine möglichst effektive Nutzenanwendung der IR-Technik ist die Kenntnis ihrer Möglichkeiten und Grenzen von entscheidender Bedeutung [6]. Es soll daher im Folgenden einleitend ein kurzer Überblick darüber gegeben werden, welche Informationen aus dem IR-Spektrum mit besonderem Vorteil zu entnehmen sind, um den Leser in die Lage zu versetzen, sich in kürzester Zeit über die grundsätzliche Anwendbarkeit der Methode für einen speziellen Fall zu informieren. Dabei ist es allerdings unvermeidlich, einige Begriffe zu benutzen, deren Definition erst späteren Kapiteln vorbehalten bleibt.

1.2.1 Direkte Aussagen zur Konstitution

Unter direkten Aussagen verstehen wir solche, die dem Spektrum einer unbekannten Probe ohne Zuhilfenahme von Vergleichssubstanzen allein aufgrund theoretisch abzuleitender oder empirischer Zusammenhänge zu entnehmen sind. Bei der IR-Spektroskopie bestehen solche Zusammenhänge zwischen der Lage von Absorptionsbanden innerhalb bestimmter Abszissenbereiche des Spektrums und gewissen Strukturgruppen. So kann die Anwesenheit oder Abwesenheit von Carbonylfunktionen, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Nitrilen, aber auch von Doppelbindungen, Aromaten und vielen anderen Strukturelementen sozusagen „auf den ersten Blick“ mit zumeist sehr hoher Wahrscheinlichkeit erkannt werden. Eine genauere Untersuchung von Lage und Intensität dieser Banden unter Berücksichtigung anderer Bereiche des Spektrums und gegebenenfalls unter Zuhilfenahme empirisch gewonnener Korrelationstabellen aus der Literatur [7, 8] lassen in den meisten Fällen eine nähere Zuordnung der erkannten Strukturgruppe zu: Keton, Säure oder Ester; primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol; Substitutionstyp von Aromaten und dergleichen mehr.

Die direkte Aussagemöglichkeit über Strukturgruppen, die mit anderen Methoden vielfach weit schwieriger oder gar nicht abzuleiten sind, bildet das wesentliche Merkmal der IR-Spektroskopie und begründet ihre Bedeutung als eine der wichtigsten Methoden der Instrumentellen Analytik. Das Scherengewicht der empirischen Anwendung liegt zweifellos bei der Konstitutionsaufklärung organischer Moleküle, jedoch zeigen auch anorganische Atomgruppen charakteristische Absorptionsspektren.

1.2.2 Substanzidentifizierung durch Spektrenvergleich

Lage und Intensität der Absorptionsbanden einer Substanz sind außerordentlich stoffspezifisch. Das IR-Spektrum läßt sich infolgedessen in ähnlicher Weise wie der Fingerabdruck beim Menschen als hochcharakteristische Eigenschaft zur Identifizierung benutzen. Die hohe Spezifität beruht auf der guten Reproduzierbarkeit, mit der die Koordinaten von Absorptionsmaxima (i. Allg. Wellenzahl und Transmission) gemessen werden können. Für die Identifizierung sind natürlich besonders solche Banden geeignet, die dem Kohlenstoffgerüst des Moleküls zuzuordnen sind. Absorptionsbanden dieser Art sind mit besonders großer Häufigkeit in dem leicht zugänglichen Wellenlängenbereich zwischen etwa 1500 und 1000 cm^{-1} zu finden, weshalb dieser Spektrenausschnitt oft auch als „Fingerprint-Gebiet“ bezeichnet wird.

Entscheidend für eine erfolgreiche Substanzidentifizierung durch das IR-Spektrum sind außerdem zwei Faktoren:

1. Die im allgemeinen hohe Zahl auftretender Absorptionsmaxima. Abgesehen von Molekülen mit hoher Symmetrie und einer geringen Anzahl von Atomen treten in diesem Bereich mindestens 5, meist jedoch 10–30 und mehr Banden auf.
2. Die große Zahl der bisher gemessenen und zu Vergleichszwecken zugänglichen IR-Spektren. Allein die Firma Sadtler [9], die als eine der Ersten IR-Spektrenbibliotheken kommerziell angeboten hat, offeriert heute mehr als 65 verschiedene Datenbanken mit über 200 000 IR-Spektren in digitaler Form.

Bei einem derartig großem Umfang an Vergleichsmaterial ist die Spektren-Recherche kaum mehr manuell zu bewältigen. Verschiedene Systeme wurden entwickelt, um aufgrund der Absorptionsbanden die Auffindung des Spektrums einer unbekannten Verbindung zu ermöglichen oder um mit Hilfe der Summenformel (aus der Elementaranalyse) die Suche nach einem Vergleichsspektrum in entsprechend geordneten Ver-

zeichnissen zu erleichtern. Einen entscheidenden Fortschritt auf diesem Gebiet brachte die Nutzung der elektronischen Datenverarbeitungstechnik, mit deren Hilfe es heute gelingt, ein unbekanntes Spektrum mit der gesamten Zahl der katalogisierten und veröffentlichten IR-Spektren innerhalb weniger Minuten zu vergleichen.

1.2.3 Quantitative Analyse

Wenn I_0 die Strahlungsintensität von monochromatischer Strahlung ist, die in eine Probe eindringt, und I die Intensität der von der Probe durchgelassenen Strahlung ist, dann wird das Verhältnis I/I_0 als die *Transmission* der Probe bezeichnet. Sie hat das Symbol T und wird auf der y-Achse eines Spektrums aufgetragen. Die prozentuale Transmission ($\%T$) ist $100 \times T$. Für eine Messzelle mit der Schichtdicke b und einer absorbierenden Komponente mit der Konzentration c lautet die fundamentale Gleichung zur Beschreibung der Absorption von Strahlung

$$T = I/I_0 = 10^{-abc}$$

Hierbei ist a der *Absorptionskoeffizient*, der charakteristisch ist für eine bestimmte Probe bei einer bestimmten Wellenlänge. Gewöhnlich wird diese Gleichung durch Logarithmieren umgewandelt, wobei I/I_0 durch I_0/I ersetzt wird, um das Minuszeichen zu eliminieren:

$$\log_{10} I_0/I = abc$$

Der Ausdruck $\log_{10} I_0/I$ heißt *Absorbanz* mit dem Symbol A . Diese Beziehung ist als *Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz* oder einfach *Beer'sches Gesetz* bekannt und beschreibt den Zusammenhang zwischen der Absorbanz und der Konzentration der absorbierenden Substanz als lineare Funktion:

$$A = abc$$

Die Einheit des Absorptionskoeffizienten a variiert mit den Einheiten, die für b und c verwendet werden. So hat z. B. a die Dimension $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, wenn c in mol l^{-1} und b in cm angegeben werden. Andere Ausdrücke für die Absorbanz A lauten:

$$A = \log_{10} 1/T \quad \text{oder} \quad A = \log_{10} 100/\%T$$

Das Beer'sche Gesetz wird als additiv angenommen, d. h. in einer Mischung ist die Absorbanz bei einer bestimmten Wellenlänge gleich der Summe der abc -Werte für jede einzelne Komponente:

$$A = \sum_i a_i b c_i$$

wobei über alle i Komponenten summiert wird. Das impliziert allerdings, dass die Absorption von Strahlung durch eine Komponente nicht durch die Anwesenheit der übrigen Komponenten beeinflusst wird.

Das Beer'sche Gesetz gilt unter folgenden beiden Voraussetzungen:

Erstens ist der Absorptionskoeffizienten a streng genommen nur für eine Wellenlänge gültig. Zweitens wird angenommen, dass der Absorptionskoeffizient a unabhängig von der Konzentration ist und nicht durch z. B. Aggregations-Effekte beeinflusst wird. Dann ist die Darstellung Absorbanz gegen Konzentration eine Gerade für eine einzelne Komponente, falls Schichtdicke und Wellenlänge konstant gehalten werden. Falls das Beer'sche Gesetz nicht exakt gilt, wird die Darstellung leicht nicht-linear sein, kann aber dennoch für Analysen verwendet werden. In der Praxis wird der Zusammenhang zwischen Absorbanz und Konzentration empirisch durch Kalibrieren ermittelt, wobei Kalibrieren bedeutet, den Zusammenhang zwischen Messwert und Konzentration durch eine mathematische Beziehung zu beschreiben. Im Allgemeinen ist es erforderlich, dabei den gesamten interessierenden Konzentrationsbereich einzuschließen.

Gestützt auf diese Gesetzmäßigkeiten lässt sich aus dem IR-Spektrum jede Komponente eines Gemisches quantitativ bestimmen, sofern sich eine genügend intensive Absorptionsbande finden lässt, die durch die übrigen Gemischpartner oder durch das Lösungsmittel nicht oder in bekanntem Maß gestört wird. Im Falle unbeeinflusster Absorptionsbanden und unter optimalen apparativen Bedingungen lassen sich bei quantitativen Analysen relative Standardabweichungen bis $s \geq 0,1 \%$ erreichen (vgl. Abschn. 7.3).

Da die Auswertung in den meisten Fällen durch einen Rechner unterstützt wird, sind auch kompliziertere Mehrkomponentenanalysen durch die Vorgabe breiter Spektralbereiche und entsprechender Probenstandards möglich (sogenannte multivariate Kalibrierung; siehe auch Abschn. 7.5).

Die Konzentrationsbereiche und Stoffmengen, die mittels IR-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden können, haben sich gegenüber früher drastisch verändert, als die Aussage gültig war, dass die IR-Spektroskopie für Spurenbestimmungen ungeeignet sei. Quantitative Analysen wurden hauptsächlich für den Bereich zwischen 1 und 100 % durchgeführt, wobei die absoluten Massen im Mikrogramm-Bereich vorliegen konnten. Mittels der neuen Techniken sind Konzentrationen unter 0,01 % bestimmbar, wobei in der IR-spektrometrischen Gasanalytik ohne Anreicherungsschritte z. B. unter Verwendung spezieller Techniken Volumenanteile im ppb-Bereich erreichbar sind. Mittels sogenannter Kryotechniken ist es möglich, die zu

einer Identifikation vieler Stoffe notwendigen Substanzmengen (Stoffportionen nach DIN) unter 1 ng zu senken.

Durch quantitative IR-spektroskopische Messungen lassen sich auch zeitabhängige Vorgänge verfolgen, wie z. B. chemische Reaktionen und Ordnungsänderungen beim Strecken einer Polymerfolie. Vielfach wurden Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen und ihre Ordnung, Gleichgewichtslagen und Aktivierungsparameter bestimmt. Ein anderes Beispiel sind zeitaufgelöste Studien von biologischen Membranen, bei denen Strukturänderungen unmittelbar verfolgt werden konnten.

1.2.4 Weitere Anwendungen

Neben den bisher erwähnten, mehr praxisbezogenen Anwendungsmöglichkeiten sind aus dem IR-Spektrum wichtige Daten über den Molekülaufbau abzuleiten. Dies ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dass ein IR-Spektrum auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Schwingungen und Rotationen des Moleküls beruht („Rotations-Schwingungs-Spektrum“). Demgemäß lassen sich aus dem Gasphasen-Spektrum auch Angaben über Trägheitsmomente, Bindungslängen, Kraftkonstanten und Symmetrieeigenschaften berechnen. Im Allgemeinen werden die Spektren der Substanz in verschiedenen Phasenzuständen herangezogen.

Von besonderer Bedeutung ist das IR-Spektrum für die Berechnung thermodynamischer Konstanten, weil ein bestimmter Anteil der spezifischen Wärme jedes Stoffes in der Schwingungsenergie der Atome festgelegt ist. Dieser Schwingungsanteil der spezifischen Wärme kann infolgedessen aus der Gesamtheit der Molekülschwingungen, die oft unter Einbeziehung des Raman-Spektrums bestimmt werden, berechnet werden.

Literatur zu Kap. 1

- [1] W. Herschel, Philos. Trans. MDCCC, 284 (1800)
- [2] E. Lehrer, Z. techn. Phys. **23**, 169 (1942)
- [3] American Petroleum Research Program 44
- [4] P. Giacomo, Mikrochim. Acta **III**, 19 (1987)
- [5] R. N. Jones, „Analytical Applications of Vibrational Spectroscopy – A Historical Review“, in: J. R. Durig (Hrsg.), Chemical, Biological and Industrial Applications of Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, 1986, S. 1

- [6] Gremlich, H.-U., *Infrared and Raman Spectroscopy*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 5, 6th Edition, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000
- [7] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley: "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 3. Aufl., Academic Press, San Diego, 1990
- [8] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fately, J. G. Grasselli: "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, Boston, 1991
- [9] Bio-Rad Laboratories, Sadtler Division, Maylands Avenue, Hemel Hempstead, Herts HP27TD United Kingdom

2 Absorption und Molekülbau

2.1 Grundlagen

2.1.1 Die elektromagnetische Strahlung

2.1.1.1 Die Natur der elektromagnetischen Strahlung

Aus der Elektrizitätslehre ist bekannt, dass bewegte elektrische Ladungen magnetische Felder induzieren und dass Änderungen des magnetischen Flusses umgekehrt die Entstehung eines elektrischen Feldes bewirken. Schwingende elektrische Ladungen verursachen also eine periodische Änderung elektromagnetischer Felder, die sich als elektromagnetische Wellen geradlinig mit Lichtgeschwindigkeit im Raum ausbreiten. Je nach ihrer Erscheinungsform oder ihrer Wirkung auf die Materie und die menschlichen Sinnesorgane spricht man von verschiedenen Strahlungsarten (z. B. Licht, Wärme, Röntgenstrahlen), die sich nur hinsichtlich der Wellenlänge bzw. der Schwingungsfrequenz voneinander unterscheiden, physikalisch aber wesensgleich sind. Der Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums umfasst eine weite Skala und reicht von den γ -Strahlen bis zu den Radiowellen (Abb. 2-1).

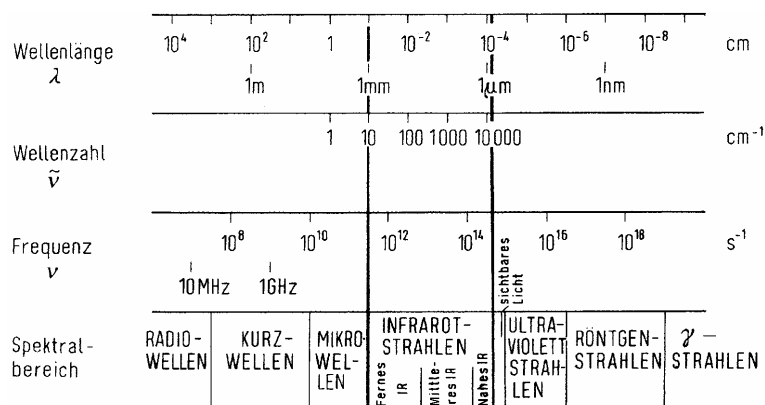


Abb. 2-1. Das elektromagnetische Spektrum.

2.1.1.2 Größen und Einheiten

Wellenlänge: Kennzeichnende Größe für die elektromagnetische Strahlung ist die Wellenlänge; Formelzeichen: λ , Basiseinheit: m, übliche Einheiten μm , nm.

Für die Wellenlängenmessungen im metrischen Maßsystem ist im Bereich der Infrarotstrahlung die Einheit μm zweckmäßig. Im nahen IR ist jedoch auch die Einheit nm üblich, wie sie sonst im sichtbaren Spektralbereich bis zum UV verwendet wird. Diese und einige weitere gebräuchliche Längeneinheiten stehen zueinander in folgendem Zusammenhang:

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^{-3} \text{ mm} = 10^3 \text{ nm} \quad (2.1)$$

Frequenz: Eine zweite, für die Charakterisierung einer Wellenbewegung häufig benutzte Größe ist die Schwingungsfrequenz ν (Abb. 2-1). Sie ist definiert als die Anzahl der Schwingungen, die der oszillierende elektrische (oder magnetische) Vektor der Strahlung in der Zeiteinheit ausführt. Ihre Einheit ist s^{-1} (Schwingung pro Sekunde), häufig wird auch die Einheit Hertz (Hz) angegeben.

Proportionalitätskonstante der Beziehung zwischen Frequenz ν und Wellenlänge λ einer Strahlung ist deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit, nämlich die Lichtgeschwindigkeit c mit der Einheit cm s^{-1} :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

Im Vakuum beträgt die Lichtgeschwindigkeit $c_0 = 2.99793 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$; dagegen ist ihr Wert in einem mit Materie erfüllten Raum kleiner und lässt sich nach

$$c_n = \frac{c_0}{n} \quad (2.3)$$

errechnen, wobei c_n die Lichtgeschwindigkeit in dem betreffenden Medium und n der Brechungsindex des Mediums bei der jeweiligen Wellenlänge ist. Da die Frequenz ν eine für den Schwingungsvorgang charakteristische, unveränderliche Größe ist, c_n aber vom Brechungsindex des Mediums abhängt, folgt nach Gl. (2.3), daß in verschiedenen Stoffen für ein und denselben Schwingungsvorgang verschiedene Wellenlängen bzw. Wellenzahlen gemessen werden. Der Unterschied zwischen c_0 und c_n ist für Luft ($n = 1.00027$) allerdings vernachlässigbar klein:

Die Frequenz einer Strahlung mit der im Vakuum gemessenen Wellenlänge $\lambda = 1 \mu\text{m} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ist

$$\nu_0 = \frac{c_0}{\lambda} = \frac{2.99793 \cdot 10^{10}}{1 \cdot 10^{-4}} = 2.99793 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

In Luft ist

$$c_n = \frac{c_0}{n} = \frac{2.99793 \cdot 10^{10}}{1.00027} = 2.99712 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \quad (2.4)$$

Damit beträgt die Wellenlänge dieser Schwingungsfrequenz in Luft

$$\lambda = \frac{c_n}{\nu_0} = \frac{2.99712 \cdot 10^{10}}{2.99793 \cdot 10^{14}} = 0.99973 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Die Bedeutung der Schwingungsfrequenz ν der elektromagnetischen Strahlung liegt in ihrer direkten Beziehung zu dem Elementarphänomen der IR-Spektroskopie: der Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Wechselfeld und der Schwingungsbewegung der Atome im Molekülverband. Wegen der großen Zahlenwerte ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$) wird diese Größe jedoch in der Praxis so gut wie nie verwendet.

Wellenzahl: Speziell in der IR-Spektroskopie hat sich eine dritte Größe durchgesetzt, welche die Frequenz und auch die Wellenlänge an Bedeutung übertrifft: Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ („nü quer“), der reziproke Wert der Wellenlänge, mit der Einheit cm^{-1} (siehe auch Abb. 2-1).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda [\text{cm}]} = \frac{1 \cdot 10^4}{\lambda [\mu\text{m}]} \quad (2.5)$$

Anschaulich bedeutet die Wellenzahl die auf einen Zentimeter entfallende Anzahl Wellenzüge einer bestimmten Wellenlänge.

Ein wichtiges Argument für die Verwendung der Wellenzahl als Messgröße ist ihre Proportionalität zur Frequenz ν und somit auch zur Energie des elektromagnetischen Wechselfeldes. Die Frequenz ν steht zur Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in folgender Beziehung:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \text{ cm}^{-1} \quad (2.6)$$

$$\text{Wellenzahl} = \frac{\text{Frequenz}}{\text{Lichtgeschwindigkeit}}$$

2.1.1.3 Strahlungsenergie

Zur Erzeugung elektromagnetischer Strahlung muss Energie in irgendeiner Form aufgewendet werden. Am bekanntesten ist die Emission von Strahlung im sichtbaren Bereich durch erhitzte

Materie wie z. B. die Strahlung des weiß glühenden Wolframfadens einer Glühlampe. Es kann aber auch die bei einer chemischen Reaktion freiwerdende Energie als Strahlung abgegeben werden (Chemilumineszenz). Die elektromagnetische Strahlung ist also ein Energieträger. Energie (Einheit: Joule) und Frequenz der Strahlung stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.7)$$

Die Größe $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js ist das plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.

Strahlungsfrequenz und Energie sind demnach einander direkt proportional. Die Lage der verschiedenen Strahlungsarten im elektromagnetischen Gesamtspektrum spiegelt auch deren Energie wieder: Die kurzwelligen bzw. hochfrequenten γ -Strahlen sind sehr energiereich, die langwelligen Radiowellen dagegen energiearm (Abb. 2-1).

Tritt die elektromagnetische Welle in Wechselwirkung mit Materie, so kann es wie bei der Strahlungserzeugung zu einem Energietransfer kommen, indem die Strahlungsenergie, $E = h \cdot \nu$, im molekularen System der Materie absorbiert und z. B. in thermische Energie umgewandelt wird. Dieser Energietransfer ist, wie wir im Folgenden für den infraroten Strahlungsbereich sehen werden, an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft. Somit ist jeder Stoff in weiten Bereichen des Spektrums durchlässig, tritt also nicht mit der Strahlung in Wechselwirkung, und ist in anderen Bereichen ganz oder teilweise undurchlässig.

Während die Abgabe von Strahlungsenergie durch eine Substanz als *Emission* bezeichnet wird, interessiert bei den meisten gebräuchlichen IR-Messungen die *Absorption* von Strahlungsenergie. Praktisch bedeutet das, dass man den Lichtdurchsatz durch die Probe mit der Hintergrund-Durchlässigkeit („Background“) des Spektrometers vergleicht. Das Ergebnis wird gewöhnlich als *Transmission* T mit $T = I/I_0$ dargestellt, wobei I die Intensität der von der Probe durchgelassenen Strahlung und I_0 die Strahlungsintensität der auf die Probe einfallenden Strahlung ist. Anstelle der Transmission T wird auch die *Absorbanz* A als Darstellungsform vor allem für quantitative Messungen verwendet (siehe Abschnitt 1.2.3). Absorbanz und Transmission sind über folgende Beziehungen miteinander verknüpft: $A = \log_{10} 1/T$ bzw. $A = \log_{10} I_0/I$.

Die Absorption von IR-Strahlung ist eine sehr charakteristische, frequenzabhängige Eigenschaft jedes Stoffes. Ihre Messung und Interpretation sind Gegenstand der Optischen Spektroskopie.

2.1.2 Der Molekülbau

Es ist bekannt, dass Atome und Moleküle nicht immer mit einfachen Bildern beschrieben werden können, da die herangezogenen quantenmechanischen Modelle, mit denen atomare und molekulare Vorgänge berechnet werden können, vielfach unanschaulich sind. Glücklicherweise können anschauliche Modelle der klassischen Mechanik herangezogen werden, um einfache spektroskopische Zusammenhänge zu erläutern.

2.1.2.1 Das Atom

Für das grundsätzliche Verständnis der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie ist es ohne Belang, ob man das Atommodell vom Standpunkt der Quantenmechanik (Bohr) oder der Wellenmechanik (Schrödinger) aus betrachtet. Im Sinne einer möglichst kurzgefassten, leicht verständlichen und praxisnahen Darstellung des Sachverhaltes wird die klassische, anschauliche Bohr'sche Modellvorstellung des Atoms gewählt. Danach besteht das Atom aus einem elektrisch positiv geladenen Kern, um den sich die negativ geladenen Elektronen auf kreisförmigen oder, wie sie von Sommerfeld als Modell-erweiterung postuliert wurden, auf exzentrisch-elliptischen Bahnen bewegen. Die Zahl der Elektronen ist gleich der Kernladungszahl, sodass das Atom als Ganzes elektrisch neutral ist. Die Kernladungszahl entspricht der Ordnungszahl des Atoms im periodischen System der Elemente.

Jede dieser Elektronen-Umlaufbahnen hat einen ganz bestimmten Energieinhalt E und ist durch eine Reihe ganzer oder halber Zahlen, die sogenannten *Quantenzahlen*, gekennzeichnet. Anders ausgedrückt: die Energie der Elektronen ist quantelt. Erfolgt der Übergang eines Elektrons von einer Umlaufbahn zu einer anderen, so geschieht dies nach ganz bestimmten *Auswahlregeln* in definierten *Quantensprüngen* und gemäß der zwischen den betreffenden Bahnen herrschenden Energiedifferenz unter Energieaufnahme oder -abgabe:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (2.8)$$

E_1, E_2 : Energie des Elektrons auf den Umlaufbahnen 1 und 2.

Die Energieaufnahme kann auf verschiedene Weise, z. B. durch Stoß mit anderen Atomen, vor allem aber auch durch Strahlungswechselwirkung erfolgen. In letzterem Fall muss die *Frequenzbedingung* (Frequenzprinzip)

$$E_1 - E_2 = h \cdot \nu \quad (2.9)$$

erfüllt sein, d. h. die Frequenz des eingestrahnten Lichtes muss genau der Energiedifferenz zwischen den betreffenden Umlaufbahnen entsprechen. Die Rückkehr eines Elektrons von dem erhöhten Energieniveau eines angeregten Zustandes in ein niedrigeres ist mit Strahlungsemission, ebenfalls nach Gl. (2.9), verbunden.

Die Wellenmechanik ersetzt die Umlaufbahnen der Elektronen durch Wellenfunktionen, die aus der *Schrödinger-Gleichung* [1] zu berechnen sind und als Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen im Raum verstanden werden müssen. Aus dieser mathematischen Formulierung folgen Quantenzahlen (vgl. Abschn. 2.1.2.2), Auswahlregeln (siehe Abschn. 2.1.2.2, 2.2.1.1, 2.2.1.2) und Übergangswahrscheinlichkeiten (siehe Abschn. 2.2.1.2) zwischen den Energiezuständen und lassen sich – wenigstens grundsätzlich – berechnen. An einem Beispiel wird dies im nächsten Abschnitt weiter erläutert.

2.1.2.2 Das Molekül

Moleküle sind Verbindungen aus zwei oder mehreren Atomen, die durch Wechselwirkung zwischen den Elektronen der äußersten Umlaufbahnen auf bestimmte Abstände gehalten werden. Dadurch ergeben sich weitere Energieformen: Schwingungs- und Rotationsenergie.

Im Molekülverband sind die Atome in ganz definierter, räumlicher Lage relativ zueinander angeordnet. Die Abstände der Atomkerne werden durch die Summe aller Kräfte festgelegt, die zwischen allen Atomen wirken. Durch Energieaufnahme können die Atome zu Schwingungsbewegungen um ihre Gleichgewichtslage angeregt werden. Wie die Energie der Elektronen, ist auch die Schwingungsenergie gequantelt, d. h. sie kann nur ganz bestimmte, durch Quantenzahlen beschreibbare Werte annehmen. Bei der Anregung von Schwingungen durch elektromagnetische Strahlung muss deshalb ebenfalls das Frequenzprinzip (Gl. 2.9) erfüllt sein. Die hierfür in Frage kommenden Frequenzen liegen im Bereich der IR-Strahlung mit Wellenlängen zwischen 780 nm und 50 μm (entsprechend 12 800–200 cm^{-1}). Der Übergang einer Molekülschwingung von einem angeregten Zustand in den nächst niedrigen bzw. in den Grundzustand kann durch Strahlungsemission oder strahlungslos durch Energieabgabe an die Umgebung (z. B. Umwandlung in Translationsenergie durch Stoß bei Gasen) erfolgen.

Bei Zufuhr geringerer Energiebeträge als solcher, die zur Schwingungsanregung erforderlich sind, können die Moleküle lediglich zur Rotation gebracht werden. Die Frequenzen, die zur Anregung der ebenfalls gequantelten Energieniveaus der