

# ANGEWANDTE CHEMIE

88. Jahrgang 1976

Heft 1

Seite 1–32

## Ferninfrarot-Fourier-Spektroskopie als Methode zur Strukturaufklärung in der Chemie

Neue analytische  
Methoden (4)

Von Erich Knözinger<sup>[\*]</sup>

Hinter dem für so manchen verwirrenden Begriff „Fourier-Spektroskopie“ verbirgt sich das Zusammenspiel einer grundlegenden physikalischen Idee, eines einfachen mathematischen Prinzips und moderner Datentechnik. Durch Einführung dieser relativ jungen Methode in die Meßgerätetechnologie haben die Kernresonanz- und die Infrarot-Spektroskopie neue Impulse erhalten. Ganz besonders hat die infrarot-spektroskopische Untersuchung niederfrequenter Molekülschwingungen davon profitiert; man spricht in diesem Zusammenhang von Ferninfrarot-(FIR)-Fourier-Spektroskopie, die eine Vielfalt interessanter Anwendungsmöglichkeiten in der Organischen, Anorganischen und Physikalischen Chemie erschlossen hat.

### 1. Einleitung

Zur Konstitutionsaufklärung werden in der Chemie heute neben der NMR- und der Massenspektroskopie die Methoden der Schwingungsspektroskopie – die IR- und die Raman-Spektroskopie – benutzt<sup>[1, 41]</sup>. Sie ermöglichen im Prinzip einen nahezu kompletten Überblick über das Schwingungsverhalten von Molekülen, aus dem Strukturparameter qualitativ und quantitativ ermittelt werden können. Dabei zeichnen sich die beiden Methoden durch den komplementären Charakter der durch sie erhältlichen Information aus. Schwingungen, die mit einer starken Dipolmomentsänderung einhergehen, lassen sich besonders gut im IR-Spektrum beobachten (intensive IR-Absorptionsbanden); Schwingungen, die mit einer starken Polarisierbarkeitsänderung einhergehen, lassen sich besonders gut im Raman-Spektrum beobachten (intensive Raman-Linien). Weist eine Molekülsorte ein Symmetriezentrum auf, so machen sich Schwingungen entweder nur im IR-Spektrum (ausschließlich IR-aktive Schwingungen) oder nur im Raman-Spektrum (ausschließlich raman-aktive Schwingungen) bemerkbar.

Der Idealfall der schwingungs-spektroskopischen Analyse, bei dem die Frequenzen sämtlicher Normalschwingungen einer Molekülsorte bestimmt werden können, ist jedoch selten gegeben. Dies hat weniger theoretische, als vielmehr apparative und probenpräparative Gründe, die sich insbesondere im Bereich niederfrequenter Schwingungen durch eine Beeinträchtigung der Informationsqualität auswirken. Unter ihnen ist an erster Stelle die Tatsache zu nennen, daß sich bei der IR-spektroskopischen Untersuchung niederfrequenter Schwingungen – abhängig von dem der Messung zugrundeliegenden Meßprinzip – mehr oder weniger ausgeprägte Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Kleinheit der zu verwertenden Meßsignale ergeben. Hier hat die Fourier-Methode oder Fourier-Spektroskopie als Meßprinzip gegenüber der konventionellen dispersiven Methode wesentliche Fortschritte gebracht. Man bezeichnet den Spektralbereich elektromagnetischer Strahlung, der zum einen die niederfrequenten Schwingungen umfaßt und in dem zum anderen die Vorteile der Fourier-Methode besonders deutlich werden, als den fernen IR- oder FIR-Bereich. Seine obere und untere Grenze liegen bei ca.  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $20\text{ }\mu\text{m}$ ;  $1.5 \cdot 10^{13}\text{ Hz}$ ) bzw.  $10\text{ cm}^{-1}$  ( $1000\text{ }\mu\text{m}$ ;  $3 \cdot 10^{11}\text{ Hz}$ ).

Im vorliegenden Beitrag werden zunächst die im FIR-Bereich zu erwartenden Schwingungstypen kurz charakterisiert. Die Fülle an Strukturinformation, die sich darin äußert, läßt

[\*] Dr. E. Knözinger  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Gesamthochschule  
59 Siegen 21, Postfach 21 02 09

den doch erheblichen apparativen Aufwand zur Erschließung des FIR-Bereichs als gerechtfertigt erscheinen. Zur Zeit kann man auf dem Markt bereits unter einem halben Dutzend kommerzieller FIR-Geräte wählen. Sie stützen sich mit einer Ausnahme auf das gleiche Meßprinzip: die Fourier-Methode. Bei einer möglichst anschaulichen Beschreibung dieses Meßprinzips und seiner wichtigsten Konsequenzen werden im folgenden neben den im FIR-Bereich besonders ausgeprägten Vorteilen der Fourier-Methode gegenüber der konventionellen dispersiven Methode auch die grundsätzlichen Gemeinsamkeiten erörtert.

## 2. Anwendungsmöglichkeiten der FIR-Spektroskopie in der Chemie

Worin besteht die Information, die dem FIR-Spektrum einer bestimmten Substanz entnommen werden kann? Sie umfaßt Auskünfte bezüglich des Rotations- und Schwingungsverhaltens von Molekülen. Dabei kommt der Hauptakzent den Schwingungen zu, denen – im Fall gasförmiger Proben – natürlich Rotationsübergänge überlagert sein können<sup>[5]</sup>; denn nur sehr wenige kleine Moleküle wie H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CO, NH<sub>3</sub>, HCl etc.<sup>[6, 7]</sup> zeigen reine Rotationsübergänge im FIR-Bereich. Abgesehen von diesen Ausnahmen ist der typische Spektralbereich für reine Rotationsübergänge das Mikrowellengebiet.

Unter Zugrundelegung eines harmonischen Oszillators errechnet sich die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  (gemessen in cm<sup>-1</sup>) für die Eigenschwingung eines zweiatomigen Moleküls nach:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (1)$$

wobei  $m_r$ , die reduzierte Masse,  $k$  die Kraftkonstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Bei mehratomigen Molekülen tritt an die Stelle der Eigenschwingung des zweiatomigen Moleküls ein Satz sogenannter Normalschwingungen. Je komplizierter ein Molekül aufgebaut ist – wir verstehen unter diesem Begriff auch Riesenmoleküle, wie sie in Form von Kristallen vorliegen –, desto komplizierter wird im allgemeinen die Berechnung seiner Schwingungsfrequenzen und Schwingungsformen. Formel (1) läßt sich in folgender Weise für mehratomige Moleküle verallgemeinern: Die Frequenz oder die Wellenzahl jeder beliebigen Normalschwingung ist um so kleiner, je größere Massen (bei Drehschwingungen: Trägheitsmomente) an der Schwingung beteiligt sind und je kleinere Kräfte (bei Drehschwingungen: Drehmomente) der Entfernung einzelner Molekülbausteine aus der Gleichgewichtslage entgegenwirken. Aufgrund der Erfahrung mehrerer Jahrzehnte<sup>[\*]</sup> bei der Zuordnung der MIR-Spektren (MIR-Bereich: 4000 bis ca. 400 cm<sup>-1</sup>) von organischen und anorganischen Substanzen kann man über diese Verallgemeinerung der Formel (1) auf den FIR-Bereich extrapolieren. Man kann somit eine Voraussage machen, in welchen Molekülen Normalschwingungen auftreten, deren Frequenzen oder Wellenzahlen im FIR-Bereich liegen.

Die entsprechenden Schwingungstypen sollen im folgenden kurz charakterisiert und anhand von Beispielen erläutert werden. Die dabei angegebenen Zahlenwerte für die Kraftkonstanten sind nur als Richtwerte aufzufassen.

Auf die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der FIR-Spektroskopie im Bereich der Physik, insbesondere der Festkörperphysik, kann im Rahmen dieses Fortschrittsberichtes nicht eingegangen werden. Dazu sei auf das Buch von Möller und Rothschild<sup>[2]</sup> verwiesen, das unter anderem eine Übersicht über alle aktuellen physikalischen Anwendungsgebiete der FIR-Spektroskopie bietet.

### 2.1. Valenzschwingungen

Als Valenzschwingungen bezeichnet man Normalschwingungen, bei denen sich überwiegend die Bindungslängen ändern. Man beobachtet diesen Schwingungstyp dann im FIR-Bereich<sup>[9]</sup>, wenn schwere Bindungspartner in einem Molekül vorliegen und deren Bewegung tatsächlich einen Beitrag zur Änderung der betreffenden Bindungsabstände liefert. Als solche schweren Bindungspartner sind in diesem Zusammenhang – das ist natürlich kein Gesetz, sondern eine Regel – die Elemente der vierten und höheren Perioden des Periodensystems der Elemente zu verstehen. Typische Anwendungsbeispiele sind FIR-Untersuchungen an Carbonyl-<sup>[10]</sup> und Halogenmetallkomplexen<sup>[11, 12]</sup>.

Die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Valenzschwingung im FIR-Bereich anzutreffen, wird noch durch zwei Effekte erhöht:

- Von Periode zu Periode nimmt nicht nur die Masse der Atome, sondern auch der Ionenradius zu. Je größer der Ionenradius der Bindungspartner ist, um so größer ist die Bindungslänge und – gemäß der Badgerschen Regel<sup>[8]</sup> – um so kleiner die Kraftkonstante.
- Häufig sind nicht nur die Massen der an einer Valenzschwingung unmittelbar beteiligten Bindungspartner, sondern größere Massen wirksam, die sich dadurch ergeben, daß diese Bindungspartner unter bestimmten Voraussetzungen mit ihren übrigen Liganden nahezu im Gleichtakt schwingen. Man spricht in diesem Fall auch von Gerüstschwingungen (siehe Abschnitt 2.3).

### 2.2. Deformationsschwingungen

Als Deformationsschwingungen bezeichnet man Normalschwingungen, bei denen sich überwiegend Bindungswinkel ändern. Sie treten bei niedrigerer Wellenzahl auf als vergleichbare Valenzschwingungen, da die Kräfte, die einer Auslenkung von Molekülbestandteilen aus der Gleichgewichtsanlage entgegenwirken in Bindungsrichtung immer größer sind als senkrecht dazu. Demnach haben in jedem Falle diejenigen Verbindungen Deformationsschwingungen im FIR-Bereich<sup>[9]</sup>, für die dort bereits Valenzschwingungen zu finden sind (z. B. Carbonyl-<sup>[10]</sup> und Halogenmetallkomplexe<sup>[11, 12]</sup>). Ferner erscheinen im FIR-Bereich auch Deformationsschwingungen, bei denen leichte Atome (Elemente der zweiten und dritten Periode) gegeneinander schwingen. Als Beispiel sei die Deformationsschwingung, bei der der Winkel COC im Methylester der Ameisensäure oder der Essigsäure verändert wird, genannt (325 bzw. 303 cm<sup>-1</sup>). Noch niedrigere Wellenzahlen werden für derartige Deformationsschwingungen registriert, wenn mit den betrachteten Atomen ganze Atomgruppen im Gleichtakt oder nahezu im Gleichtakt schwingen. Das läßt sich z. B. im Fall der Ameisensäurealkylester zeigen, wenn man die Methylgruppe durch größere Alkylgruppen ersetzt<sup>[13]</sup>. Man

[\*] Die ersten Absorptionsspektren im IR-Bereich wurden 1905 von W. W. Coblentz gemessen.

spricht in diesem Fall auch von Gerüstschwingungen (siehe Abschnitt 2.3).

### 2.3. Gerüstschwingungen von Makromolekülen

Das Gerüst von Makromolekülen besteht zwar im allgemeinen aus relativ leichten Atomen (z. B. C-Atomen), es zeigt aber Schwingungsformen, bei denen größere Gruppen von im Gleichtakt schwingenden benachbarten Gerüstatomen gegen andere solche Gruppen schwingen. Dabei ist nahezu die gleiche Kraftkonstante wirksam wie bei Valenz- und Deformationsschwingungen der Gerüstatome eines vergleichbaren kleineren, z. B. dreiatomigen Moleküls; hingegen sind im allgemeinen sehr viel größere Massen wirksam, die sich – in erster Näherung – jeweils aus der Summe der Atommassen der im Gleichtakt schwingenden Atome ergeben. Entsprechend tief liegen die Wellenzahlen für solche Gerüstschwingungen.

Ein Spezialfall dieser Gerüstschwingungen von Makromolekülen sind die sogenannten eindimensionalen Gitterschwingungen von langkettigen, unverzweigten Molekülen. Dazu gehört z. B. die „Akkordeonschwingung“ unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe<sup>[14, 15]</sup>, deren Wellenzahl im Falle von zehn oder mehr C-Atomen weniger als  $220\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Allerdings ist speziell diese Schwingung nur raman-aktiv, da das Gerüst der Kette aus lauter gleichartigen Atomen (z. B. C-Atomen) besteht und sich an den Gerüstatomen lauter gleichartige Substituenten befinden.

### 2.4. Gerüstschwingungen von ringförmigen Molekülen

Gerüstschwingungen ringförmiger Moleküle liegen im allgemeinen dann im FIR-Bereich, wenn dabei Bindungslängen und Bindungswinkel nur geringfügig geändert werden. Derartige Schwingungsformen ergeben sich bei planaren und nahezu planaren Ringen, wenn die Ringatome aus der „Ringebe“ herauschwingen. Im Fall der Vier- und Fünfringe ist diese Bewegungsform als „ring puckering“-Schwingung bekannt (vgl. Abb. 1).

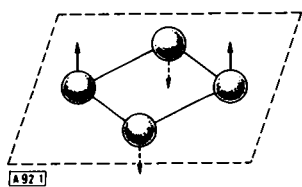


Abb. 1. Schematische Darstellung der „ring puckering“-Schwingung eines viergliedrigen Ringes (Substituenten an den Ringatomen sind zur Vereinfachung weggelassen).

Bei Abwesenheit von Doppelbindungen ist die Kraftkonstante für diesen Schwingungstyp hauptsächlich durch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Substituenten an unterschiedlichen Ringatomen bestimmt. Diese Kräfte haben die Größenordnung von intermolekularen Wechselwirkungen. Das erklärt die niedrige Wellenzahl von „ring puckering“-Schwingungen, die beispielsweise an Oxetanen zwischen 50 und  $160\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind<sup>[16]</sup>. Sobald Doppelbindungen im Ring vorliegen, treten die entsprechenden Schwingungen bei höheren Wellenzahlen auf.

### 2.5. Torsionsschwingungen

Auch bei Torsionsschwingungen (ähnlich wie bei den „ring puckering“-Schwingungen) werden Bindungslängen und Bindungswinkel in erster Näherung nicht geändert. Was sich ändert ist ein Diederwinkel (Abb. 2), d. h. die relative Anordnung zweier Molekülteile zueinander, wobei der einzige Freiheitsgrad die Drehbewegung der beiden Molekülteile ( $AX_2$ ,  $BY_2$ ) um die sie verknüpfende chemische Bindung (AB) ist. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  für die Torsionsschwingung hängt vom reduzierten Trägheitsmoment  $I_r$  und von der Drehmomentskonstante  $D$  ab:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{D}{I_r}} \quad (2)$$

Dabei ergibt sich das reduzierte Trägheitsmoment aus den Trägheitsmomenten der beiden Molekülteile analog wie die reduzierte Masse eines zweiatomigen Moleküls aus den beiden Atommassen. Für die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist also nicht nur die Masse der an der Schwingung beteiligten Atome, sondern auch ihr senkrechter Abstand von der Drehachse verantwortlich.

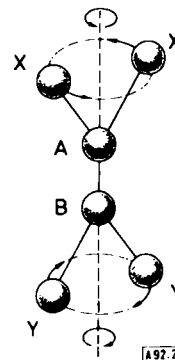


Abb. 2. Schematische Darstellung der Torsionsschwingung des Moleküls  $X_2ABY_2$  um die Achse der AB-Bindung.

Im Fall der Torsionsschwingung um eine Einfachbindung wird die Drehmomentskonstante bezüglich dieser Bindung durch die Wechselwirkung zwischen den Substituenten am einen Bindungspartner (A) einerseits und denen am anderen Bindungspartner (B) andererseits bestimmt; das bedeutet, daß sie maßgeblich von den sterischen Verhältnissen abhängt. Typische Beispiele sind die Torsion der Methylgruppe um CC-, CO- oder CN-Einfachbindungsachsen<sup>[17–21, 27]</sup> sowie die Torsion von OH-Gruppen in aliphatischen Alkoholen<sup>[22]</sup> und von  $NH_2$ -Gruppen in primären Aminen<sup>[23]</sup> und Hydrazinen<sup>[24]</sup>. – Anders sieht es bei Torsionsschwingungen um eine Bindungsachse aus, die Doppelbindungscharakter hat. Hier ist die Drehbarkeit um diese Bindung zusätzlich eingeschränkt. Die Drehmomentskonstante kann in solchen Fällen überwiegend durch den Doppelbindungscharakter bestimmt sein. Wie Untersuchungen an Butadien und Glyoxal sowie davon abgeleiteten Verbindungen (CC-Bindungsachsen mit partiellem Doppelbindungscharakter)<sup>[25, 26]</sup> und an Alkylestern von Monocarbonsäuren (CO-Bindungsachsen mit partiellem Doppelbindungscharakter)<sup>[27]</sup> zeigen, hängt die Wellenzahl für die entsprechende Torsionsschwingung stark von den Eigenschaften der Substituenten ab, die über das reduzierte Trägheitsmoment und über die Drehmomentskonstante (induktive und mesomere Effekte) Einfluß nehmen können.

## 2.6. Interatomare Schwingungen

Die Zahl  $N$  der Normalschwingungen eines nichtlinearen Moleküls, das aus  $n$  Atomen zusammengesetzt ist, errechnet sich nach:

$$N = 3n - 6 \quad (3)$$

Lagern sich  $x$  Moleküle mit insgesamt  $n_x = n \cdot x$  Atomen zu einem Assoziat zusammen, so werden entsprechend  $N_x$  Normalschwingungen beobachtet:

$$N_x = 3n_x - 6$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung von Gl. (3):

$$N_x - x \cdot N = 6(x - 1) \quad (4)$$

Im Assoziat gibt es  $6(x - 1)$  Normalschwingungen mehr als in der Gesamtheit der  $x$  isolierten Moleküle. Wo rühren diese  $6(x - 1)$  Schwingungen her?

Die Gesamtzahl der Freiheitsgrade bezüglich Rotation, Translation und Schwingung ist für ein System aus  $n \cdot x$  Atomen konstant – unabhängig davon, wie diese Atome in Molekülen und Assoziaten zusammengeschlossen sind. Beim Zusammenschluß von  $x$  Molekülen zu einem Assoziat verschwinden  $3(x - 1)$  Freiheitsgrade der Rotation und  $3(x - 1)$  Freiheitsgrade der Translation. Das Einzelmolekül kann sich nicht mehr unabhängig von den anderen translatorisch oder rotatorisch bewegen; diese Möglichkeit der Bewegung besteht nur noch für das Assoziat als Ganzes. Aus den insgesamt  $6(x - 1)$  verlorenen Freiheitsgraden der Rotation bzw. der Translation werden die vorher genannten  $6(x - 1)$  zusätzlichen Schwingungsfreiheitsgrade (Librations- bzw. Translationsschwingungen) im Assoziat. Sie entsprechen sogenannten intermolekularen Schwingungen, bei denen die einzelnen Moleküle als mehr oder weniger starre Gebilde gegeneinander schwingen. Dabei werden relativ große Massen – nämlich die der Moleküle – gegen relativ kleine Kräfte – nämlich die intermolekularen Wechselwirkungen – bewegt. Daraus resultieren niederfrequente Schwingungen, die im allgemeinen im Bereich unterhalb  $300\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind. Die Kraftkonstanten haben Werte zwischen  $1.0$  und  $0.001\text{ mdyne/\AA}$ , sind also normalerweise um Größenordnungen kleiner als die Kraftkonstanten für Hauptvalenzen (ca.  $20$  bis  $1\text{ mdyne/\AA}$ ).

Bekanntlich kann man den Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen auf einzelne Moleküle anhand verschiedener spektroskopischer Methoden wie MIR-, UV/VIS- und NMR-Spektroskopie studieren. All diesen Methoden ist aber gemeinsam, daß sie nur Information aus „zweiter Hand“ liefern. Sie geben Antwort auf die Frage: „Wie ändert sich das Gerüst und die Elektronenverteilung eines Moleküls unter dem Einfluß bestimmter intermolekularer Wechselwirkungen?“ Auskunft über die Art dieser Wechselwirkungen selbst erhält man nur durch Untersuchung der niederfrequenten Schwingungen, d.h. durch die FIR-Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie. Entsprechende Anwendungsmöglichkeiten der FIR-Spektroskopie werden in den Abschnitten 2.6.1 bis 2.6.4 aufgezeigt.

### 2.6.1. H-Brücken

Für Wasser, Alkohole, Carbonsäuren, Amine etc.<sup>[28]</sup> sowie Gemische<sup>[31]</sup> aus diesen und ähnlichen polaren Verbindungen

beobachtet man in der flüssigen und in der festen, oft auch in der gasförmigen Phase Assoziation über Wasserstoffbrücken. Die Kraftkonstanten für Schwingungen der einzelnen Moleküle in Richtung der H-Brücke betragen zwischen  $1$  und  $0.1\text{ mdyne/\AA}$ ; die Kraftkonstanten der anderen sogenannten H-Brücken-Schwingungen sind entsprechend kleiner. Besonders intensiv sind FIR-spektroskopisch die H-Brücken in Carbonsäuren untersucht worden<sup>[29, 30]</sup>. – Als ein Sonderfall dieses Typs von intermolekularer Wechselwirkung sind intramolekulare H-Brücken aufzufassen. Sie machen sich als eine Art intermolekularer Wechselwirkung im FIR-Spektrum nur in Form intramolekularer Schwingungen bemerkbar. Untersuchungen an Verbindungen vom Typ der Salicylsäure sind noch im Gang<sup>[32]</sup>.

### 2.6.2. „Schwache“ intermolekulare Wechselwirkungen

In diese Gruppe gehören Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen etc. Die Kraftkonstanten sind im allgemeinen um  $1$  bis  $2$  Größenordnungen kleiner als im Fall der H-Brücken, die Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen daher sehr niedrig (kleiner als  $100\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[32, 34]</sup>. Die beobachteten Absorptionsbanden sind wegen der Vielfalt unterschiedlicher Kraftkonstanten bei festen und flüssigen Proben unter Normalbedingungen oft stark verbreitert (vgl. Abb. 3). Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang an  $\pi$ -Elektronen reiche (Dispersionskräfte!) und stark polare Substanzen (Dipol-Dipol-Wechselwirkung!). Um den Informationsgehalt des FIR-Spektrums voll ausschöpfen zu können, bedarf es zusätzlichen experimentellen Aufwandes (Matrix-Isolations-Technik<sup>[83]</sup>).

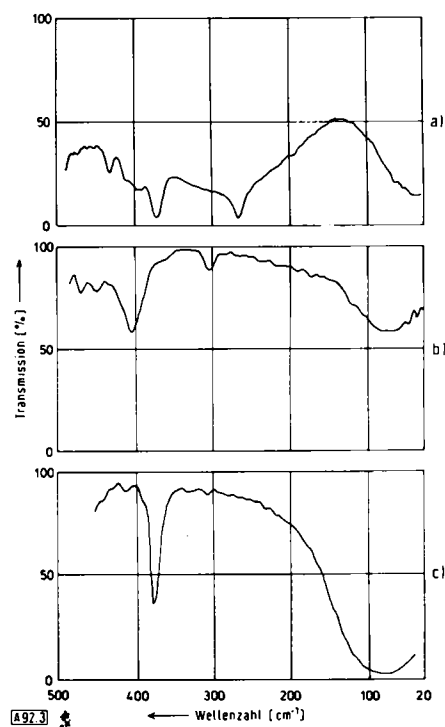


Abb. 3. FIR-Spektren von a) Chloroform und b) Benzol (flüssig; Schichtdicke  $1\text{ mm}$ ) sowie von c) Acetonitril (gelöst in  $\text{CCl}_4$ ,  $c \approx 10\text{ Mol-\%}$ ; Schichtdicke  $1\text{ mm}$ ).

### 2.6.3. Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen und Adsorbens

Die Untersuchung der Schwingungen adsorbierter Moleküle gegen das Adsorbens ermöglicht Aussagen über die Art

der zwischen ihnen bestehenden Wechselwirkung. Hier können unter anderem H-Brücken, Dispersionskräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle spielen. – Solche Studien sind für die Oberflächenchemie und für die heterogene Katalyse von Bedeutung. Als Beispiele sind Untersuchungen der Adsorption von Wasser<sup>[36, 37]</sup> sowie von organischen Molekülen<sup>[35]</sup> an Silicagel zu nennen. Allerdings ist der Informationsgehalt der FIR-Spektren wegen der Heterogenität der betreffenden Oberflächen meist stark eingeschränkt (Bandenverbreiterung).

#### 2.6.4. Gitterkräfte in Molekulkristallen

Man kann Molekulkristalle als Assoziate ansehen, in denen eine sehr große Zahl von Molekülen miteinander verknüpft ist, wobei verschiedenartige Wechselwirkungskräfte beteiligt sein können. Man nennt die intermolekularen Schwingungen eines solchen Kristalls Gitterschwingungen. Im Bereich der IR- und der Raman-Spektroskopie lassen sich nur Gitterschwingungen beobachten, bei denen benachbarte Elementarzellen in Phase (Gleichtakt) schwingen. Das bedeutet, daß für die Ermittlung der im IR- und im Raman-Spektrum beobachtbaren intermolekularen Schwingungen eines Molekulkristalls nur die Anzahl der in einer Elementarzelle vereinigten Moleküle in Rechnung zu stellen ist; sie tritt an die Stelle von  $x$  in Gl. (4). In diesem Fall muß Formel (4) jedoch noch modifiziert werden. Es sind nämlich neben den Librations- und Translationsschwingungen innerhalb einer Elementarzelle noch die drei in Phase ablaufenden Librationsschwingungen der ganzen Elementarzelle um die drei Raumachsen im IR- und Raman-Spektrum sichtbar. Dies gilt natürlich nicht für die drei in Phase ablaufenden Translationsschwingungen der ganzen Elementarzelle in Richtung der drei Raumachsen; ihnen entspricht die translatorische Bewegung des ganzen Kristalls. Die Zahl der mit den Methoden der Schwingungsspektroskopie beobachtbaren Gitterschwingungen eines Molekulkristalls beträgt somit nicht  $6(x-1)$  [Formel (4)], sondern  $6x-3$ . Der für diese Gitterschwingungen in Frage kommende Spektralbereich liegt unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$ <sup>[33, 38]</sup>.

Ein spezielles Problem aus dem Bereich der Kristallstrukturen betrifft die kristallinen Anteile von Polymeren. Im Polyäthylen rufen kristalline Anteile z. B. eine Gitterschwingung bei  $72\text{ cm}^{-1}$  hervor<sup>[39, 40]</sup>.

Bei hinreichend großen Massen der Kristallbausteine können natürlich auch Gitterschwingungen von Valenz- und Ionenkristallen im FIR-Bereich liegen (z. B. Alkalimetallhalogenide wie KBr etc.).

### 3. Bedeutung und Problematik der FIR-Spektroskopie in der Chemie

Alle Verbindungen, die im FIR-Bereich absorbieren, weisen im mittleren IR- und/oder im UV/VIS-Bereich Absorptionsbanden mit erheblich höheren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  auf;  $\epsilon$  nimmt z. B. im mittleren IR-Bereich maximal Werte von etwa  $2000\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  an, während entsprechende Werte im FIR-Bereich mindestens um den Faktor 1/5 kleiner sind, was sich natürlich einerseits bei den erforderlichen Probenmengen bemerkbar macht und andererseits – zur Gewährleistung eines brauchbaren Signal-Rausch-Verhältnisses im Spektrum – erhöhte Anforderungen an das Gerät bedingt. Noch ausge-

prägter sind die Unterschiede im Extinktionskoeffizienten beim Vergleich des FIR- mit dem UV/VIS-Bereich. Daraus folgt, daß quantitative Analysen mit sehr viel höherer Empfindlichkeit und – aus apparativen Gründen – mit günstigerer Nachweisgrenze in diesen kürzerwelligen Spektralbereichen durchgeführt werden können. Die quantitative Analyse, ebenso wie die Identifizierung unbekannter Substanzen, ist daher nur im Ausnahmefall das Ziel der FIR-Spektroskopie. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist die Strukturaufklärung.

Zweifelloos ist für viele Verbindungen, insbesondere organische, der Informationsgehalt des FIR-Bereichs kleiner als der des MIR-Bereichs. Trotzdem kommt aber dem FIR-Bereich für die Chemie – auch für die organische Chemie – eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zu. Grund dafür ist die Tatsache, daß die Zuordnung des FIR-Spektrums nicht als Selbstzweck und nicht nur zur Vervollständigung der Spektrensammlungen geschieht, sondern den Zugang zu wichtigen physikalischen und physikalisch-chemischen Erkenntnissen ermöglicht:

- Die Struktur vieler Verbindungen, die einen oder mehrere schwere Bindungspartner enthalten, läßt sich anhand schwingungsspektroskopischer Methoden nur unter Mitberücksichtigung des FIR-Bereichs ermitteln.
- Zur Normalkoordinatenanalyse benötigt man eine möglichst vollständige Information über das Schwingungsverhalten von Molekülen; man kann nicht willkürlich den niederfrequenten Bereich ausklammern; wenn es geschieht, so handelt es sich um eine Näherungslösung.
- Bei der Ermittlung thermodynamischer Funktionen spielen gerade die niederfrequenten Normalschwingungen eine entscheidende Rolle<sup>[41]</sup>.
- Informationen über Potentialbarrieren bei der Umwandlung von Konformeren ineinander stehen in engem Zusammenhang mit den Wellenzahlen von Torsions- und „ring pucker“-Schwingungen, die ausschließlich im FIR-Bereich zu finden sind.
- Intermolekulare Wechselwirkungen, die häufig für die Konformation einer Substanz verantwortlich sind sowie deren physikalisches Verhalten maßgeblich bestimmen, lassen sich im FIR-Bereich direkt untersuchen.

Die Problematik der Zuordnung im FIR-Bereich liegt darin, daß eine große Zahl unterschiedlicher Schwingungstypen (siehe Abschnitte 2.1 bis 2.6) nebeneinander auftreten kann, und daß der Begriff der sogenannten Gruppenfrequenzen, die die Zuordnung im MIR-Bereich so sehr erleichtern, im FIR-Bereich nur noch in Ausnahmefällen brauchbar erscheint. Dies ist eine Folge davon, daß an den niederfrequenten Normalschwingungen im allgemeinen eine relativ große Zahl von Atomen mit nicht zu vernachlässigender Amplitude beteiligt ist. Bei Gerüstschwingungen, Torsionsschwingungen und intermolekularen Schwingungen ist das ganz offensichtlich. Bei einer Torsionsschwingung um eine bestimmte Bindungsachse bewegen sich z. B. sämtliche Atome eines Moleküls mit Ausnahme der in dieser Achse befindlichen. Man kann deshalb bei Torsionsschwingungen nur dann von einer Gruppenfrequenz sprechen, wenn das reduzierte Trägheitsmoment nahezu mit dem Trägheitsmoment der untersuchten Gruppe bezogen auf die Torsionsachse identisch ist, wenn also dieses Trägheitsmoment klein gegenüber dem entsprechenden Trägheitsmoment des anderen Molekülteils ist. – Eine zusätzliche Komplikation bei der Interpretation des FIR-Spektrums ergibt sich durch die mit abnehmender Wellenzahl an Intensität zuneh-

menden „hot bands“ (bei  $500\text{ cm}^{-1}$  befindet sich bereits ungefähr 1/10 der untersuchten Moleküle im ersten angeregten Zustand!<sup>[41]</sup>) und durch Bandenaufspaltungen, die unter anderem bei Torsionsschwingungen auftreten und in speziellen Potentialkurven mit zwei oder drei Minima ihre Ursache haben<sup>[17]</sup>. Ferner können – ebenso wie im mittleren IR-Bereich – Differenz-, Kombinations- und Obertöne stören; sie führen allerdings im allgemeinen zu intensitätsschwachen Banden.

Wie vielfältig die im FIR-Bereich vorhandene Information auch bei rein organischen Molekülen (nur leichte Bindungspartner!) in einem weitgehend inerten Lösungsmittel (keine oder nur sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen!) ist, zeigt Abbildung 4, wo die FIR-Spektren einiger Alkylester der Essigsäure zusammengestellt sind. Der Versuch der Zuordnung<sup>[27]</sup> macht natürlich den zusätzlichen Einsatz der Raman-Spektroskopie notwendig.

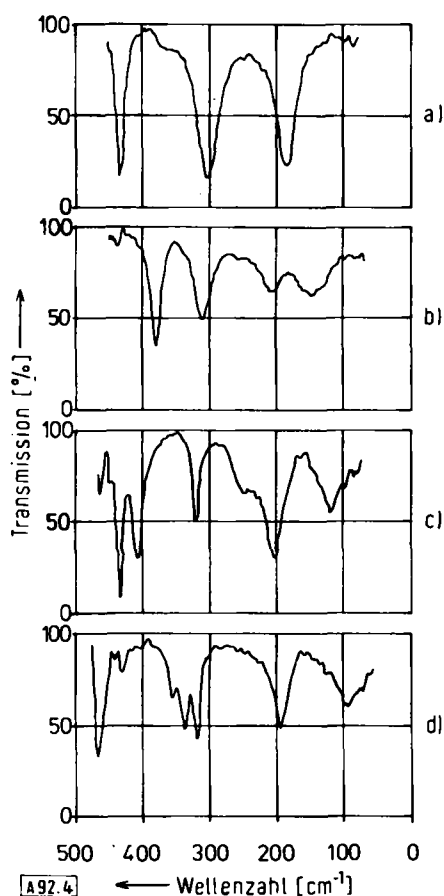


Abb. 4. FIR-Spektren von Alkylestern der Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOR}$  (gelöst in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $c \approx 5$  bis  $10\text{ Mol-}\%$ ; Schichtdicke  $2\text{ mm}$ ): a)  $\text{R} = \text{CH}_3$ , b)  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , c)  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , d)  $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$ .

Im Bereich um und unter  $100\text{ cm}^{-1}$  stößt man im Bemühen um eine optimale Ausschöpfung des Informationsgehaltes des FIR-Spektrums auf weitere Schwierigkeiten. Das hat folgende Gründe:

- In diesem niederfrequenten Schwingungsbereich treten sogenannte „hot bands“ bei Raumtemperatur mit beträchtlicher Intensität auf.
- Niederfrequente intramolekulare Schwingungen werden durch intermolekulare Wechselwirkungen stark beeinflusst.
- Die den schwachen intermolekularen Wechselwirkungen entsprechenden niederfrequenten Schwingungen sind in fe-

ster und insbesondere in flüssiger Phase durch eine große Vielfalt unterschiedlicher Kraftkonstanten gekennzeichnet.

Dadurch verursacht, findet man bei vielen Substanzen, insbesondere in flüssiger Phase, unterhalb  $100\text{ cm}^{-1}$  eine einzige, breite Absorptionsbande vor (vgl. Abb. 3). Die darin verborgene Information kann dem Chemiker unter Umständen mit der Matrix-Isolations-Technik<sup>[83]</sup> zugänglich gemacht werden. Hier eröffnet sich ein weites und sehr interessantes Anwendungsgebiet für die FIR-Fourier-Spektroskopie, wobei allerdings der ergänzenden Informationsquelle in Form des Raman-Spektrums aufgrund prinzipieller Schwierigkeiten (hohe Strahlungsleistung auf der gekühlten Probe!) nicht mehr die gewohnte Bedeutung zukommt.

Die Zuordnung eines FIR-Spektrums setzt voraus, daß die zu untersuchende Probe in geeigneter Weise präpariert wurde. Bezüglich der in diesem Zusammenhang auftretenden Probleme und ihrer Bewältigung sei auf die Literatur verwiesen<sup>[63, 73–82]</sup>.

## 4. Grundlagen der Fourier-Methode

### 4.1. Allgemeine Problemstellung der optischen Spektroskopie

Die allgemeine Problemstellung der optischen Spektroskopie besteht – unabhängig vom Spektralbereich – darin, die Intensität  $I$  von elektromagnetischer Strahlung als Funktion der Frequenz  $\nu$ , der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  oder der Wellenlänge  $\lambda$  zu bestimmen. Daß man speziell in der IR-Spektroskopie den Transmissionsgrad  $T_{(\tilde{\nu})} = I_{(\tilde{\nu})}/I_{0(\tilde{\nu})}$  oder dessen negativen dekadischen Logarithmus, die Extinktion, angibt, ist von untergeordneter Bedeutung und geht darauf zurück, daß als Analysenergebnis eine substanzspezifische Information angestrebt wird, die von der gerätespezifischen Intensitätsverteilung  $I_{0(\tilde{\nu})}$  unabhängig sein muß. Zur Feststellung einer Intensitätsverteilung müssen die in einer polychromatischen Lichtwelle enthaltenen Wellenzüge unterschiedlicher Wellenzahl meßtechnisch voneinander unterschieden werden<sup>[42]</sup>. Dazu braucht man einen Code, der im Sinne der Informationstheorie<sup>[43]</sup> dem Wertvorrat der Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_i$  einen Wertvorrat irgendwelcher meßbarer Größen  $A_i$  zuordnet:

$$(\tilde{\nu}_i) \Leftrightarrow (A_i) \quad (5)$$

Man mißt sodann die Intensität als Funktion dieser meßbaren Größen  $A_i$  und ermittelt bei der Decodierung schließlich die Abhängigkeit  $I_{(\tilde{\nu}_i)}$ .

Bei der Auswahl des Codes [Formel (5)] sind die Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung zu berücksichtigen. Zur eindeutigen Beschreibung einer nicht polarisierten, monochromatischen elektromagnetischen Welle im Vakuum müssen vier Größen bekannt sein:

Intensität  $I$   
Wellenzahl  $\tilde{\nu}$   
Ausbreitungsrichtung  $\vec{c}$   
Phasenlage  $\varphi$

$I$  ist die eine hier interessierende Meßgröße,  $\tilde{\nu}$  die andere. Es sind also noch zwei Bestimmungsgrößen frei, die für eine Codierung herangezogen werden können, nämlich  $\vec{c}$  und  $\varphi$ .

$$(\tilde{\nu}_i) \Leftrightarrow (\vec{c}_i) \quad (5a)$$

$$(\tilde{\nu}_i) \Leftrightarrow (\varphi_i) \quad (5b)$$

Das Problem der Codierung löst sich von selbst, wenn als Lichtquelle ein Gerät verfügbar ist, mit dem monochromatische elektromagnetische Strahlung variabler Wellenzahl erzeugt werden kann. Dabei wird der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_i$  jeweils eine ganz bestimmte Einstellung  $X_i$  eines Geräteparameters zugeordnet:

$$(\tilde{\nu}_i) \Leftrightarrow (X_i) \quad (5c)$$

Die Entscheidung für oder gegen die eine oder die andere Form der Codierung hängt von den folgenden Kriterien ab:

- Grad an Eindeutigkeit;
- Grad an Genauigkeit;
- Apparativer Aufwand;
- Strahlungsfluß durch die Meßvorrichtung.

Der FIR-Bereich liegt zwischen dem Mikrowellenbereich ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ) und dem mittleren IR-Bereich ( $> 500 \text{ cm}^{-1}$ ). Es ist die Frage, ob die in diesen Spektralbereichen üblichen und seit langem bewährten Methoden der Wellenzahlencodierung im FIR-Bereich anwendbar und zweckmäßig sind.

Das Mikrowellengebiet ist eine Domäne der nicht-dispersiven Spektroskopie. Man arbeitet mit elektronisch durchstimmbaren Höchstfrequenzröhren, z. B. Reflexklystrons, die als monochromatische Lichtquellen fungieren. Dabei ordnet man der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_i$  z. B. eine Reflektorspannung  $U_i$  zu. Die Intensität wird dann in Abhängigkeit von der Größe  $U_i$  gemessen; aufgrund der eindeutigen Zuordnung (5c) ergibt sich schließlich die Intensitätsverteilung  $I_{(\tilde{\nu}_i)}$  (Decodierung).

Im mittleren IR-Bereich bedient man sich der sogenannten konventionellen dispersiven Spektroskopie. Ein Monochromator bewirkt, daß jeder Wellenzug entsprechend seiner Wellenzahl  $\tilde{\nu}_i$  einer bestimmten Ausbreitungsrichtung  $\vec{c}_i$  zugeordnet wird. Praktisch benutzt man dazu

- die Wellenzahlenabhängigkeit des Brechungswinkels des Lichtes an einem geeigneten Prisma oder
- die Wellenzahlenabhängigkeit des Beugungswinkels des Lichtes an einem geeigneten Strichgitter.

In bestimmter Entfernung vom dispersiven Element (Prisma oder Gitter) kann man so – eine geeignete Abbildungsoptik vorausgesetzt – mit einer Aperturblende und einem dahinter befindlichen Detektor die zu jeder Ausbreitungsrichtung gehörende Intensität  $I_{(\vec{c}_i)}$  messen. Anhand des bekannten Codes (5a) wird schließlich die Intensitätsverteilung  $I_{(\tilde{\nu}_i)}$  erhalten. Gemessen an den zuvor genannten Kriterien ist diese Methode der Codierung nur in einem Punkt nicht zufriedenstellend: Der Strahlungsfluß von der Lichtquelle zum Detektor wird erheblich reduziert. Das hat zwei Gründe:

- Die Aperturblende vor dem Strahlungsdetektor läßt in erster Näherung jeweils nur Licht einer bestimmten Ausbreitungsrichtung und damit einer bestimmten Wellenzahl  $\tilde{\nu}_i$  passieren. Alle Lichtwellen mit  $\tilde{\nu} \neq \tilde{\nu}_i$  werden vom Detektor ferngehalten.
- Die Ablenkung des Lichtes am dispersiven Element geschieht in einer Dimension; dementsprechend muß die den Strahlungsfluß begrenzende Aperturblende Spaltform haben. Je feinere Details der Intensitätsverteilung  $I_{(\tilde{\nu}_i)}$  erfaßt werden sollen, desto geringer muß die Spaltbreite sein. Gegenüber einer vergleichbaren kreisförmigen Aperturblende (siehe Abschnitt 4.2) wird der Strahlungsfluß vermindert. Eine kreisförmige Aperturblende kann immer dann verwendet werden, wenn man auf den Code (5a) verzichtet, wenn

also die Wellenzüge unterschiedlicher Wellenzahl gleiche Ausbreitungsrichtung behalten.

Solange in Spektralbereichen gearbeitet wird, für die sowohl intensive Lichtquellen als auch empfindliche Detektoren zur Verfügung stehen, macht sich die Reduzierung des Strahlungsflusses nur in Ausnahmefällen störend, d. h. durch ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis oder/und lange Meßzeiten, bemerkbar. Diese Ausnahmefälle sind gegeben

- bei hoher Untergrundabsorption (z. B. Lösungsmittel);
- bei Untersuchungen unter Hochauflösungsbedingungen;
- bei der Untersuchung von Mikroproben.

Solche Spektralbereiche, in denen die konventionelle dispersive Methode, d. h. der Code (5a), in den meisten Fällen zu brauchbaren Ergebnissen führt, sind neben dem mittleren IR-Bereich der nahe IR- und der UV/VIS-Bereich.

#### 4.2. Prinzip der Fourier-Methode im Hinblick auf ihre Verwendung bei der FIR-Spektroskopie

Die im Mikrowellengebiet praktizierte, nicht-dispersive Spektroskopie ist auf den FIR-Bereich nicht übertragbar; elektronisch durchstimmbare Höchstfrequenzröhren sind nur bis zu maximal einigen 100 GHz verfügbar ( $100 \text{ GHz} \approx 3,3 \text{ cm}^{-1}$ ). Allerdings ist zu erwarten, daß in einigen Jahren durchstimmbare Laser im FIR-Bereich die Funktion der elektronisch durchstimmbaren Höchstfrequenzröhren im Mikrowellengebiet übernehmen werden. – Beim Einsatz der konventionellen dispersiven Spektroskopie im FIR-Bereich (Codierung gemäß der Beziehung (5a)) wirkt sich der reduzierte Strahlungsfluß schon unter Normalbedingungen nachteilig aus, da es für den Spektralbereich unterhalb  $500 \text{ cm}^{-1}$  nur relativ intensitätsschwache Lichtquellen und relativ unempfindliche Strahlungsdetektoren gibt.

Für den FIR-Bereich sollte man sich also auf eine andere Art der Codierung stützen<sup>[45, 46]</sup>. Dazu bietet sich die Beziehung (5b) an, bei der jeder Wellenzahl eindeutig eine bestimmte Phasenlage oder Phasendifferenz zugeordnet wird, wobei aber alle Wellenzüge unterschiedlicher Wellenzahl die gleiche Ausbreitungsrichtung behalten. Der Begriff Phasendifferenz macht bereits deutlich, daß es zweier Partner bedarf, zwischen denen die Phasendifferenz bestehen soll; man muß daher die zu untersuchende Lichtwelle in zwei Teilwellen aufteilen. Nehmen wir zunächst an, daß eine monochromatische – der Einfachheit halber – ebene Lichtwelle gegeben sei, und daß ihre Aufteilung in zwei Teilwellen gleicher Intensität  $I_{(\tilde{\nu})}$ , gleicher Ausbreitungsrichtung und gleichen Polarisationszustandes gelungen sei. Diese beiden Teilwellen bringen wir nun, nachdem wir zwischen ihnen eine veränderliche Phasendifferenz  $\varphi$  erzeugt haben, zur Überlagerung. Im Überlagerungsbereich mißt man die von  $\varphi$  abhängige Intensität:

$$I_{(\varphi)} = 2I_{(\tilde{\nu})}(1 + \cos \varphi) \quad (6)$$

Ist  $\varphi = 0$  oder ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$ , so nimmt  $I_{(\varphi)}$  den höchsten Wert  $4I_{(\tilde{\nu})}$  an. Ist  $\varphi$  ein ungeradzahliges Vielfaches von  $\pi$ , so nimmt  $I_{(\varphi)}$  den kleinstmöglichen Wert, nämlich Null, an. Man nennt  $I_{(\varphi)}$  das Interferogramm und den von  $\varphi$  abhängigen Beitrag in Formel (6):

$$F_{(\varphi)} = I_{(\varphi)} - 2I_{(\tilde{\nu})} = 2I_{(\tilde{\nu})} \cos \varphi \quad (7)$$

die Interferogrammfunktion.

Zur Erzeugung der veränderlichen Phasendifferenz zwischen den beiden ebenen Lichtwellen läßt man diese unterschiedliche, definierte Wegstrecken durchlaufen. Die Phasendifferenz  $\varphi$  hängt von der optischen Wegdifferenz  $x$  und von der Wellenlänge  $\lambda$  oder der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ab:

$$\varphi(x) = 2\pi \frac{x}{\lambda} = 2\pi \tilde{\nu} x \quad (8)$$

Damit ist die gewünschte Codierung bereits erreicht: nach Formel (8) wird der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  eindeutig eine Phasendifferenz  $\varphi$  als Funktion der optischen Wegdifferenz  $x$  zugeordnet. Der zu untersuchenden monochromatischen Lichtwelle entspricht somit nach Formel (7) und (8) im vorliegenden Experiment eine meßtechnisch bestimmbare, harmonische Funktion – die Interferogrammfunktion  $F(x)$  – deren Amplitude dem gesuchten Wert  $I_{(\tilde{\nu})}$  proportional und deren Argument gleich der Phasendifferenz  $\varphi(x) = 2\pi \tilde{\nu} x$  ist:

$$F(x) = 2I_{(\tilde{\nu})} \cos 2\pi \tilde{\nu} x \quad (7a)$$

Tritt an die Stelle von monochromatischem nunmehr polychromatisches Licht einer beliebigen, kontinuierlichen Intensitätsverteilung, so überlagern sich die den einzelnen Wellenzahlen entsprechenden Interferogrammfunktionen ungestört, wobei aber zwischen ihnen eine feste, durch Formel (8) gegebene Phasenbeziehung besteht: Für die optische Wegdifferenz  $x=0$  ergeben alle Wellenzüge unabhängig von der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ein Interferenzmaximum. Mathematisch bedeutet die Überlagerung der den unterschiedlichen Wellenzahlen entsprechenden Interferogrammfunktionen eine Integration der „monochromatischen Interferogrammfunktion“ (7a) über sämtliche möglichen Werte von  $\tilde{\nu}$ :

$$F(x) = 2 \int_0^{\infty} I_{(\tilde{\nu})} \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \quad (9)$$

Dabei hat  $I_{(\tilde{\nu})}$  die Bedeutung einer Intensitätsdichte, d. h. also genau der Größe, die man bei spektroskopischen Untersuchungen ermitteln möchte. In Abbildung 5 sind die Interferogrammfunktionen für polychromatisches Licht einer konti-

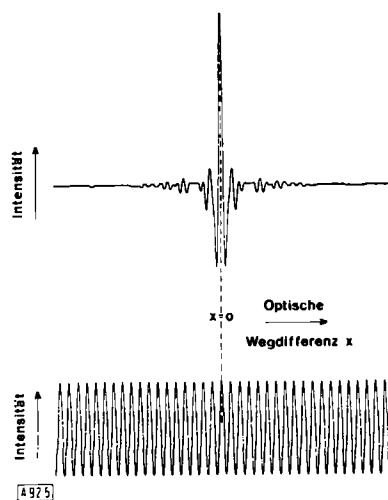


Abb. 5. Interferogrammfunktionen (Ausschnitte) für polychromatisches Licht einer kontinuierlichen Intensitätsverteilung (oben) und für streng monochromatisches Licht (unten); die Ordinatenmaßstäbe stimmen nicht überein.

nuerlichen Intensitätsverteilung und für monochromatisches Licht einander gegenübergestellt. Es fällt auf, daß die Amplituden im ersten Fall mit zunehmendem Absolutwert der optischen Wegdifferenz  $x$  immer kleiner werden und schließlich den Wert Null erreichen. Die Ursache hierfür wird in Abschnitt 4.3 erläutert.

Nach der meßtechnischen Ermittlung der „polychromatischen Interferogrammfunktion“ [Formel (9)] muß diese auf ihre harmonischen Bestandteile (gekennzeichnet durch die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ ) hin untersucht werden, deren Amplituden jeweils den gesuchten Wert  $I_{(\tilde{\nu})}$  liefern. Die Prozedur, die das ermöglicht, ist nichts anderes als eine mathematische Filterung der Funktion  $F$ , bei der man sich auf die Eigenschaft der Orthogonalität der harmonischen Funktionen (vgl. Standardwerke der höheren Mathematik) stützt:

$$I_{(\tilde{\nu})} = 2 \int_0^{\infty} F(x) \cos 2\pi \tilde{\nu} x dx \quad (10)$$

Die hier skizzierte Methode der Untersuchung einer Intensitätsverteilung  $I_{(\tilde{\nu})}$  unterscheidet sich somit von der konventionellen dispersiven Spektroskopie grundsätzlich nur dadurch, daß an die Stelle der optischen Filterung der polychromatischen Lichtwelle (im Monochromator) eine mathematische Filterung der aus dem Interferenzexperiment hervorgehenden „polychromatischen Interferogrammfunktion“ tritt.

Unabhängig davon, ob die Filterung auf optischem oder auf mathematischem Weg durchgeführt wird, handelt es sich immer um eine Fourier-Analyse. Man nennt die Methode, bei der mathematisch gefiltert wird, Fourier-Spektroskopie oder auch Fourier-Transformations-Spektroskopie (abgekürzt FTS), weil hier bei der Ermittlung einer Intensitätsverteilung die Prozedur der Fourier-Analyse oder Fourier-Transformation als eigene Aufgabenstellung explizit auftaucht. – Bei beiden Methoden benutzt man Interferenzexperimente (bei der dispersiven Spektroskopie Vielstrahlinterferenz, bei der Fourier-Spektroskopie Zweistrahlinterferenz). Bei beiden Methoden ergibt die Auswertung der entstehenden Interferenzmuster die gesuchte Intensitätsverteilung. Beide Methoden erfordern eine Fourier-Analyse; bei der konventionellen dispersiven Spektroskopie wird diese Prozedur von dem Analogsystem Monochromator/Detektor, bei der Fourier-Spektroskopie nach Abschluß oder während der Meßwert-erfassung am Detektor von einem Digital- oder Analogrechner erledigt. Die physikalischen und mathematischen Grundlagen der Fourier-Methode sind u. a. von Genzel, Geick, Hurley, Grosse und Horlick<sup>[44, 47–51]</sup> beschrieben worden. Spezielle Aspekte der Fourier-Spektroskopie werden in den Tagungsberichten der „Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy 1970“ behandelt<sup>[52]</sup>.

Worin bestehen nun die Vorteile der Fourier-Methode gegenüber der konventionellen dispersiven Methode?

- Erstens gelangen alle Wellenzüge unterschiedlicher Wellenzahl gleichzeitig und nicht nacheinander zum Detektor. Man nennt diesen Unterschied im Vergleich mit der konventionellen dispersiven Spektroskopie den Multiplex-Vorteil („ Fellgett advantage“).
- Zweitens entfällt die Notwendigkeit, der Aperturblende Spaltform zu geben, da sämtliche Wellenzüge unterschiedlicher Wellenzahl die gleiche Ausbreitungsrichtung behalten. Mit einer Zirkularblende läßt sich ein um mindestens zwei

Größenordnungen höherer Strahlungsfluß erreichen als mit einer Spaltblende, wenn für entsprechende optische Systeme gleiches Auflösungsvermögen (siehe Abschnitt 4.3) und gleiche Bestimmungsgrößen (Brennweite und Apertur) des Kollimators zugrundegelegt werden<sup>[4, 44]</sup>. Man spricht in diesem Zusammenhang vom Apertur-Vorteil („Jacquinot advantage“; auch „throughput advantage“ oder „étendue advantage“).

funktion  $I_{(\varphi)}$  oder  $I_{(\lambda)}$  dient, und das System zur Auswertung der Interferogrammdaten. Es ist nicht Absicht des vorliegenden Beitrags, auf apparative Details<sup>[6, 56–62, 64]</sup> (vgl. auch<sup>[2–4]</sup>) sowie Fragen der Interferogrammauswertung (Fourier-Transformation)<sup>[57, 65–69, 72]</sup> einzugehen; hier soll lediglich ein Bezug von der in diesem Abschnitt skizzierten Theorie zur Praxis hergestellt werden.

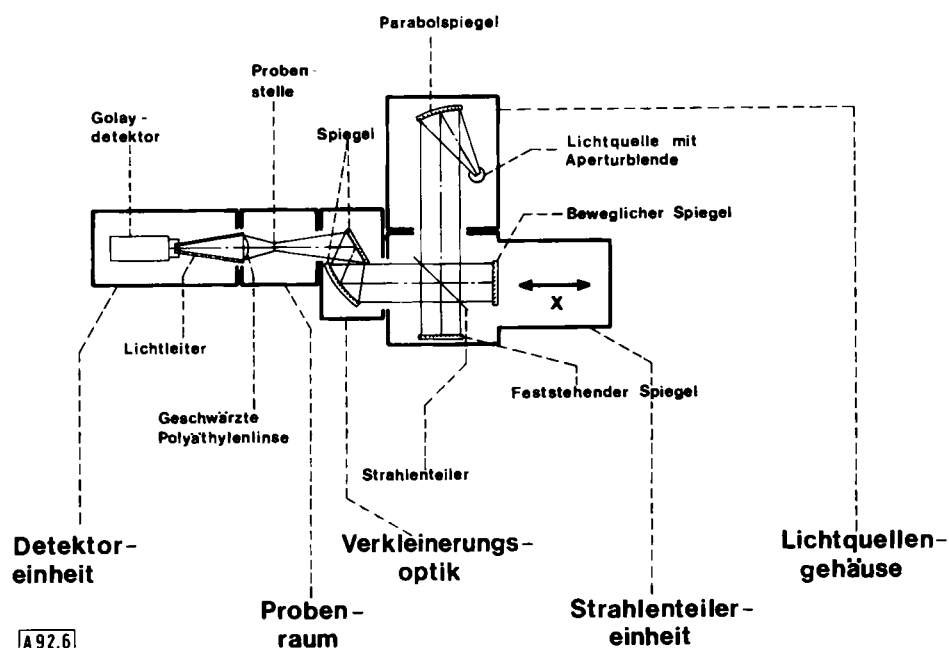


Abb. 6. Aufbau und optischer Strahlengang eines Michelsonschen Interferometers für die Spektroskopie im FIR-Bereich.

ge“). Der Apertur-Vorteil wird natürlich ganz oder teilweise eingebüßt, sobald – z. B. bei der Untersuchung von Mikroproben – die vom Gerät jeweils vorgegebene Mindestapertur eingeschränkt wird.

Erst durch die Fourier-Methode hat die FIR-Spektroskopie ihre heutige Bedeutung für die Strukturaufklärung in der Chemie erhalten. Zu den bereits genannten Vorteilen gegenüber der konventionellen dispersiven Methode kommt, daß die Probleme der optischen Filterung leichter zu lösen sind und insbesondere noch der vergleichsweise einfache optische Aufbau (Abb. 6). In diesem Punkt ist die Fourier-Methode auch der Hadamard-Transformations-Spektroskopie<sup>[42, 45, 46, 53]</sup>, die ihr ansonsten gleichwertig ist oder zumindest sein kann, überlegen. Zu klären bleibt jedoch, warum sich die Fourier-Methode nicht generell auch für den IR- und den UV/VIS-Bereich durchgesetzt hat.

Ein wichtiger Grund dafür – neben anderen<sup>[44]</sup> – ist Präzisionsproblemen zuzuschreiben, die im Bereich zwischen 20 und 1000  $\mu\text{m}$  (FIR-Bereich) ziemlich unbedeutend sind, aber mit abnehmender Wellenlänge immer größer werden; je kleiner die Wellenlänge des untersuchten Lichtes ist, desto höhere Präzision ist erforderlich, um bei der Ermittlung der Abszissenwerte von  $F_{(\lambda)}$  [siehe Formel (9)] eine bestimmte relative Fehlergrenze nicht zu überschreiten. Daraus folgt, daß man schon im mittleren IR-Bereich (zwischen 2.5 und 20  $\mu\text{m}$ ) sehr viel mehr technischen Aufwand leisten muß<sup>[54]</sup>, um die Vorteile der Fourier-Methode gegenüber der konventionellen dispersiven Methode wirklich auszuschöpfen.

Die wesentlichen Bestandteile eines Fourier-Spektralphotometers sind das Interferometer, das der Erzeugung der Meß-

Abbildung 6 zeigt schematisch Aufbau und optischen Strahlengang eines für die FIR-Spektroskopie verwendeten Interferometers (Beckman Modell IR-720). Es funktioniert nach dem Michelsonschen Prinzip. Die beiden Teilwellen mit den weiter oben geforderten Eigenschaften werden durch Teilung der Wellenamplitude einer ebenen Lichtwelle in der Strahlenteilereinheit – dem zur Erläuterung des im vorhergehenden skizzierten Prinzips allein wichtigen Bestandteil des Interferometers – erzeugt. (Es kann natürlich auch die Wellenfront geteilt werden, was im Lamellargitter-Interferometer<sup>[60–62]</sup> geschieht.) Der Strahlenteiler selbst ist eine im interessierenden Spektralbereich möglichst schwach absorbierende Folie, die einen Teil des eingestrahlichten Lichtes durchläßt, den anderen reflektiert. Das vom Strahlenteiler durchgelassene Licht trifft auf einen zur Wellenfront parallelen, feststehenden Planspiegel. Das vom Strahlenteiler reflektierte Licht trifft auf einen anderen Planspiegel, der wiederum parallel zu der entsprechenden Wellenfront angeordnet ist. Dieser Spiegel ist aber im Gegensatz zu dem ersten in Richtung der Wellennormale der auf ihn treffenden Lichtwelle beweglich. Seine Position bestimmt die Phasendifferenz zwischen der vom Strahlenteiler durchgelassenen und der an ihm reflektierten Lichtwelle. Die beiden Teilwellen gelangen schließlich – nach Reflexion am Strahlenteiler bzw. nach Durchstrahlung des Strahlenteilers – in einen Bereich (links vom Strahlenteiler in Abb. 6), in dem sie sich überlappen können (siehe Abschnitt 4.3). Ihre Intensitäten sind exakt gleich, da sie – ideale Spiegel und optimale Justierung vorausgesetzt – die gleiche Vorgeschichte haben. Im Überlagerungsbereich der beiden Teilwellen kann die resultierende Intensität in Abhängigkeit von der Position des beweg-

lichen Spiegels, d. h. also das Interferogramm  $I(x)$ , vermessen werden. Daraus ergibt sich durch Differenzbildung die Interferogrammfunktion  $F(x)$  und durch nachfolgende mathematische Filterung (Fourier-Transformation) schließlich das Spektrum  $I(\tilde{\nu})$ .

Ebenso wie bei diesem Beispiel hat sich auch bei allen anderen kommerziellen FIR-Fourier-Geräten (Polytec Modell FIR-30, Digilab/Cambridge Instrument Modelle FTS-16 und FTS-18, Bruker-Physik Modell IFS-114, Coderg Modell FS-4000 sowie Grubb Parsons Modelle IS-3 und Mark II) – in der einen oder anderen Variante – das Michelson-Prinzip durchgesetzt.

#### 4.3. Auflösungsvermögen bei der Fourier-Methode

Das mit einem Gitter erreichbare Auflösungsvermögen  $A$  läßt sich nach

$$A = \frac{\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}} = nN \quad (11)$$

berechnen. Dabei ist  $\Delta\tilde{\nu}$  der in  $\text{cm}^{-1}$  gemessene Abstand zweier gerade noch getrennt wahrnehmbarer, unendlich scharfer Spektrallinien,  $\tilde{\nu}$  ist die mittlere Wellenzahl für diese beiden Linien,  $N$  die Zahl der ausgeleuchteten Gitterstriche und  $n$  die Gitterordnung.

durchlaufen sind, bis zum ersten Mal ein Beugungsmaximum der einen Spektrallinie auf ein Beugungsminimum der anderen Spektrallinie fällt, was ja Voraussetzung dafür ist, daß man die Existenz zweier benachbarter Spektrallinien bei diesem Experiment überhaupt beobachtet. Man muß – als Fazit von Formel (11a) – zu um so höheren Gitterordnungen  $n$ , d. h. zu um so größeren optischen Wegdifferenzen  $n \cdot \lambda$  der beiden interferierenden Lichtwellen übergehen, je enger die Spektrallinien beieinanderliegen, d. h. je kleiner  $\Delta\tilde{\nu}$  ist.

Dieses Resultat kann auf die Fourier-Methode übertragen werden: an die Stelle von  $n \cdot \lambda$  tritt die maximale optische Wegdifferenz  $x_{\max}$  der beiden zur Überlagerung gebrachten Lichtwellen:

$$A = \frac{\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}} = 2n = \frac{2n\lambda}{\lambda} = 2\tilde{\nu}x_{\max} \quad (11b)$$

Um zwei unendlich scharfe Spektrallinien im Abstand  $\Delta\tilde{\nu}$  noch als getrennt wahrnehmen zu können, muß  $x_{\max}$  den durch

$$x_{\max} = \frac{1}{2\Delta\tilde{\nu}} \quad (11c)$$

vorgeschriebenen Wert haben. Zugleich ist natürlich  $\Delta\tilde{\nu}$  auch als die durch den Wert von  $x_{\max}$  gegebene apparative

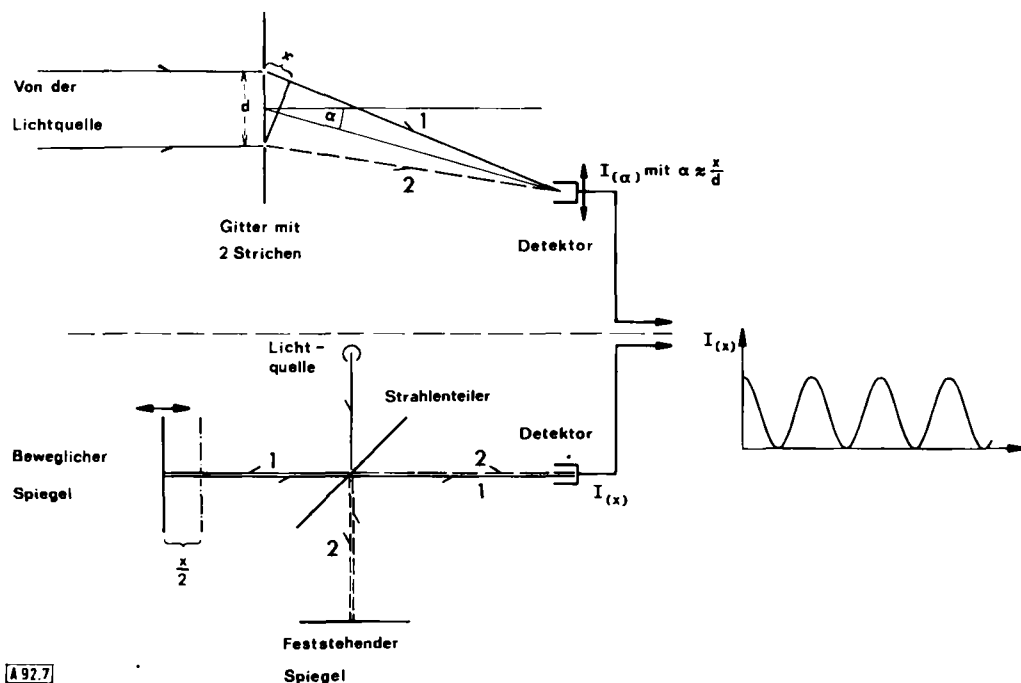


Abb. 7. Schematische Darstellung des Phänomens der Zweistrahlinterferenz, am Gitter mit zwei Gitterstrichen (oben) und im Michelsonschen Interferometer (unten). Im Bild rechts ist das in beiden Fällen entstehende Interferenzmuster für streng monochromatisches Licht skizziert.

Bei der Fourier-Methode wird ein Zweistrahlxperiment (vgl. Abb. 7: Lichtstrahlen 1 und 2) durchgeführt. Was das Auflösungsvermögen betrifft, entspricht es dem Beugungsexperiment an einem Gitter (Abb. 7) mit nur zwei Gitterstrichen ( $N=2$ ); in diesem Fall gilt:

$$A = \frac{\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}} = 2n \quad (11a)$$

Ein solches Gitter erzeugt sehr breite Interferenzmaxima. Das bedeutet, daß eventuell sehr viele Beugungsmaxima zu

Verbreiterung einer ursprünglich unendlich scharfen Spektrallinie anzusehen. Das ist diejenige Größe, die bei konventionellen dispersiven Geräten üblicherweise als „spektrale Spaltbreite“ angegeben wird.

In der Praxis hat man es nie mit unendlich scharfen Spektrallinien zu tun, was mit der endlichen Breite der Energieniveaus zusammenhängt, zwischen denen die entsprechenden Emissionsvorgänge ablaufen. Es erhebt sich die Frage, wie sich die endliche Breite der Spektrallinien in der Interferogrammfunktion äußert. Darauf gibt die Heisenbergsche Unschärferelation eine Antwort:

$$\Delta p \cdot \Delta q \approx \frac{h}{2\pi} \quad (12)$$

wobei  $\Delta p$  die Unschärfe im Impuls,  $\Delta q$  die Unschärfe im Ort eines Teilchens, z. B. eines Photons, und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet. Unter Berücksichtigung von

$$\Delta p = \Delta \left( \frac{h}{2\pi\lambda} \right) \approx \frac{h}{2\pi} \Delta \tilde{\nu}_{1/2}$$

worin  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  für die Halbwertsbreite der untersuchten Emissionslinie steht, folgt aus Beziehung (12):

$$\Delta \tilde{\nu}_{1/2} \cdot \Delta q \approx 1$$

Im Fall von Photonen kann man  $\Delta q$  durch die Länge der betrachteten Wellenzüge, die sogenannte Kohärenzlänge  $l$ , ersetzen. Es gilt also:

$$l \approx \frac{1}{\Delta \tilde{\nu}_{1/2}} \quad (13)$$

Die Kohärenzlänge einer Lichtwelle ist um so größer, je kleiner die Halbwertsbreite der schärfsten der dieser Lichtwelle entsprechenden Spektrallinien ist.

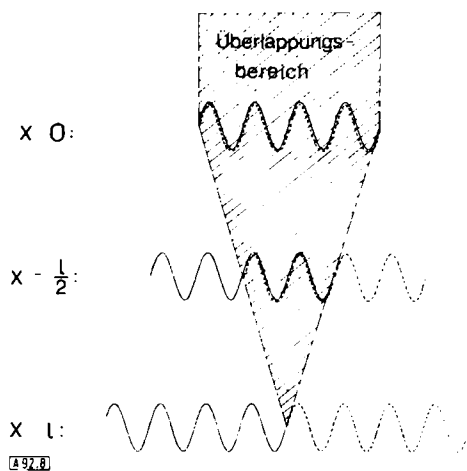


Abb. 8. Schematische Darstellung des Überlappungsbereiches zweier Wellenzüge der Kohärenzlänge  $l$  in Abhängigkeit von der optischen Wegdifferenz  $x$ .

Die beiden Teilwellen, die aus der zu untersuchenden Lichtwelle erzeugt worden sind (vgl. Abschnitt 4.2), können nur dann interferieren, wenn sie sich ganz oder teilweise überlappen. Zu vollständiger Überlappung kommt es (siehe Abb. 8), wenn die optische Wegdifferenz  $x=0$  ist. Je größer  $x$  wird, desto kleiner wird der Bereich der Überlappung, desto weniger ausgeprägt ist die Interferenzerscheinung. Die Modulationsamplitude der Interferogrammfunktion klingt dementsprechend mit zunehmender optischer Wegdifferenz kontinuierlich ab (Abb. 5, oben), bis sie, sobald die optische Wegdifferenz gleich oder größer als die Kohärenzlänge ist ( $x \geq l$ ), zu Null wird. Das Interferogramm nimmt im Bereich  $x \geq l$  einen konstanten, von der optischen Wegdifferenz unabhängigen Wert an, der gerade der Hälfte der maximalen Modulationsamplitude (bei  $x=0$ ) entspricht. Das kontinuierliche Abklingen der Interferogrammfunktion, das in der begrenzten Kohärenzlänge der Lichtwelle seine Ursache hat, nennt man „Selbstapodisation“<sup>[71]</sup>.

Bisher wurde nur von mehr oder weniger scharfen Emissionslinien gesprochen. In der Schwingungsspektroskopie hat man es jedoch zumeist mit Emissionskontinua zu tun, die

in bestimmten Bereichen durch Absorption geschwächt werden. Welchen Wert hat nun die Kohärenzlänge  $l$  für eine solche Intensitätsverteilung, wobei Absorption nur in einem einzigen spektralen Intervall der Breite  $2\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  auftreten (Abb. 9, oben) und dort den durch das Transmissionsvermögen  $T(\tilde{\nu})$  gegebenen Verlauf haben soll? Man kann die Kohärenzlänge dadurch bestimmen, daß man mit der betreffenden Strahlung das in Abschnitt 4.2 beschriebene Interferenzexperiment durchführt und sodann den Bereich ausmißt, in dem die Interferogrammfunktion von der optischen Wegdifferenz abhängt.

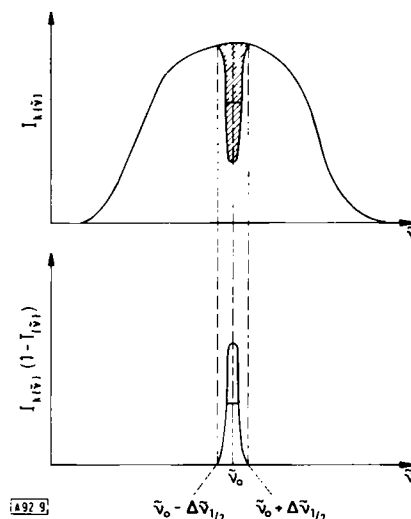


Abb. 9. Zur Bestimmung der Kohärenzlänge von Licht, dem eine in einem engen spektralen Intervall ( $2\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ ) geschwächte kontinuierliche Intensitätsverteilung entspricht (Erläuterung siehe Text).

Die Interferogrammfunktion für die hier diskutierte Intensitätsverteilung hat folgende mathematische Form (siehe auch Abb. 9 und Formel (9)):

$$\begin{aligned} F(x) = & 2 \int_0^{\tilde{\nu}_0 - \Delta \tilde{\nu}_{1/2}} I_k(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \\ & + 2 \int_{\tilde{\nu}_0 - \Delta \tilde{\nu}_{1/2}}^{\tilde{\nu}_0 + \Delta \tilde{\nu}_{1/2}} I_k(\tilde{\nu}) T(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \\ & + 2 \int_{\tilde{\nu}_0 + \Delta \tilde{\nu}_{1/2}}^x I_k(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \end{aligned}$$

Der Index „k“ bezieht sich auf die ungeschwächte kontinuierliche Intensitätsverteilung.

Diese Gleichung läßt sich umformen:

$$\begin{aligned} F(x) = & 2 \int_0^x I_k(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \\ & - 2 \int_{\tilde{\nu}_0 - \Delta \tilde{\nu}_{1/2}}^{\tilde{\nu}_0 + \Delta \tilde{\nu}_{1/2}} I_k(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \\ & + 2 \int_{\tilde{\nu}_0 - \Delta \tilde{\nu}_{1/2}}^{\tilde{\nu}_0 + \Delta \tilde{\nu}_{1/2}} I_k(\tilde{\nu}) T(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \\ F(x) = & 2 \int_0^x I_k(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \\ & - 2 \int_{\tilde{\nu}_0 - \Delta \tilde{\nu}_{1/2}}^{\tilde{\nu}_0 + \Delta \tilde{\nu}_{1/2}} I_k(\tilde{\nu}) (1 - T(\tilde{\nu})) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \end{aligned}$$

Mit

$$2 \int_0^{\infty} I_k(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} = F_k(x)$$

und

$$2 \int_{\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}_{1/2}}^{\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}_{1/2}} I_k(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} = F_{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}(x)$$

gilt

$$F(x) = F_k(x) - F_{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}(x) \quad (14)$$

Die Interferogrammfunktion  $F(x)$  setzt sich also aus zwei Beiträgen zusammen:

- dem Beitrag  $F_k(x)$ , der der breitbandigen kontinuierlichen Intensitätsverteilung entspricht (Abb. 9, oben) und „schnell“ zu Null abklingt (Abb. 5, oben), und
- dem Beitrag  $-F_{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}(x)$ , der – bis auf das Minuszeichen – einer Emissionsbande mit der Intensitätsverteilung  $I_k(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu}))$  und der Halbwertsbreite  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  entspricht (Abb. 9, unten) und der um so „langsamer“ zu Null abklingt, je kleiner  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ , die Halbwertsbreite der untersuchten Absorptionsbande, ist.

Die Kohärenzlänge  $l$  einer Lichtwelle, der eine im Intervall  $2\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  durch Absorption geschwächte kontinuierliche Intensitätsverteilung entspricht (Abb. 9, oben), kann somit abgeschätzt werden (Formel (13)), wenn ein Richtwert für die Halbwertsbreite der zu erwartenden schärfsten Absorptionsbanden vorliegt. Für feste, flüssige oder gelöste Proben unter Normalbedingungen erreicht die Halbwertsbreite erfahrungsgemäß nur in Ausnahmefällen Werte unterhalb  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Formel (13) beträgt die Kohärenzlänge bei diesem Richtwert ca. 1 mm. Wählt man als maximale optische Wegdifferenz  $x_{\max} \approx 2 \text{ mm}$ , so ist in der Regel gewährleistet, daß der gesamte Bereich  $0 \leq x \leq x_{\max}$ , in dem die Interferogrammfunktion von der optischen Wegdifferenz abhängt, erfaßt wird. – Ist  $x_{\max} < l$ , so beobachtet man – ähnlich wie bei zu groß gewählter spektraler Spaltbreite in konventionellen dispersiven Geräten – eine apparative Verbreiterung der Absorptionsbanden sowie störende Artefakte, deren Einfluß sich allerdings auf rechnerischem Wege (durch „Apodisation“) reduzieren läßt<sup>[47, 70]</sup>. Ist  $x_{\max} > l$ , so wird ohne Gewinn an spektraler Information die Meßzeit erhöht und im Bereich  $l < x < x_{\max}$  zusätzliches Rauschen registriert, das über die Fourier-Transformation zu einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses im gesamten Spektrum beiträgt.

#### 4.4. Spektraler Meßbereich bei der Fourier-Methode

Der auswertbare spektrale Meßbereich hängt, wie bei jeder spektroskopischen Methode, entscheidend von der Strahlungscharakteristik der Lichtquelle, von der Empfindlichkeitscharakteristik des Detektors und von Art und Güte der optischen Bauteile ab. Bei der Fourier-Methode spielt aber noch ein anderer Gesichtspunkt eine wichtige Rolle.

Um  $I(\tilde{\nu})$  aus  $F(x)$  nach Formel (10) errechnen zu können, muß man  $F(x)$  von  $x=0$  bis  $x=x_{\max}$  zahlenmäßig festhalten, was nicht kontinuierlich, sondern nur in bestimmten Intervallen

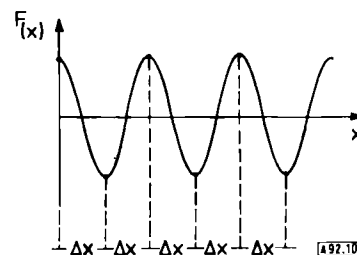


Abb. 10. Zur Bestimmung des „sampling intervals“ (Erläuterung siehe Text).

len  $\Delta x$  möglich ist (Abb. 10). Man nennt diese Meßwerterfassung, bei der

$$x = m \cdot \Delta x \quad (15)$$

mit  $m=0, 1, 2, \dots$  gesetzt wird, die Digitalisierung der Funktion  $F(x)$  und  $\Delta x$  die Schrittweite der Digitalisierung („sampling interval“)<sup>[55]</sup>. Mit der Digitalisierung der Interferogrammfunktion wird natürlich eine Umwandlung des Integrals in Formel (10) in eine Summe notwendig. Nach der Wahl von  $\Delta x$  ist die obere Grenze des zu vermessenden Spektralbereichs bereits fixiert. Denn nach dem „sampling“-Theorem der Informationstheorie können harmonische Funktionen auf digitalem Wege nur dann eindeutig charakterisiert werden, wenn pro Halbperiode mindestens ein Ordinatenwert festgehalten wird. Die Fourier-Transformation von  $F(x)$  ist also nur dann eindeutig durchführbar, wenn diese Bedingung für alle harmonischen Funktionen, die  $F(x)$  aufbauen, erfüllt ist. Da die Perioden dieser harmonischen Funktionen aber gerade gleich den Wellenlängen des untersuchten polychromatischen Lichtes sind, darf somit nur Licht der Wellenlänge  $\lambda > \lambda_{\min}$  Beiträge zu den Meßsignalen  $I(x)$  liefern, wobei gilt:

$$\lambda_{\min} = 2\Delta x = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\max}}$$

oder

$$\tilde{\nu}_{\max} = \frac{1}{2\Delta x} \quad (16)$$

Wellenzüge mit  $\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_{\max}$  liefern Intensitätsbeiträge zu den Wellenzügen mit  $\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_{\max}$ ; das heißt, daß die Form der Codierung [Beziehung (5b)] nicht eindeutig ist. Die Eindeutigkeit läßt sich jedoch herbeiführen, wenn durch optisches oder elektrisches Filtern alle Intensitätsbeiträge mit Wellenzahlen  $\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_{\max}$  eliminiert werden.

Die bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_1 < \tilde{\nu}_{\max}$  zu erwartenden Intensitätsbeiträge mit Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_2 > \tilde{\nu}_{\max}$  können auf folgende Weise ermittelt werden: Man ordnet der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_1$  die „monochromatische Interferogrammfunktion“

$$F_{1(x)} = I \cos 2\pi \tilde{\nu}_1 x$$

zu. Daraus wird unter Berücksichtigung von Formel (15) und (16)

$$F_{1(m)} = I \cos \frac{m\pi \tilde{\nu}_1}{\tilde{\nu}_{\max}}$$

Jetzt sind alle diejenigen „monochromatischen Interferogrammfunktionen“

$$F_{2(m)} = I \cos \frac{m \pi \tilde{\nu}_2}{\tilde{\nu}_{\max}}$$

zu bestimmen, die mit  $\tilde{\nu}_2 > \tilde{\nu}_{\max}$  bei jeweils gleichem  $m$  den gleichen Wert wie  $F_{1(m)}$  haben. Sie sind nach der Digitalisierung nicht mehr von  $F_{1(m)}$  zu unterscheiden. Die Rechnung ergibt schließlich:

$$\tilde{\nu}_2 = \begin{cases} (2n+2)\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_1 \\ 2n \quad \tilde{\nu}_{\max} + \tilde{\nu}_1 \end{cases} \quad (17)$$

Wenn nicht sichergestellt ist, daß alle Wellenzüge mit  $\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_{\max}$  durch optisches oder elektrisches Filtern ausgeschaltet sind, so kann die für  $\tilde{\nu}_1 < \tilde{\nu}_{\max}$  ermittelte Intensität ganz oder teilweise von Intensitätsbeiträgen mit  $2\tilde{\nu}_{\max} \pm \tilde{\nu}_1$ ,  $4\tilde{\nu}_{\max} \pm \tilde{\nu}_1$ , ... etc., den sogenannten Falschlichtbeiträgen, herrühren.

Das Problem der Falschlichtbeiträge besteht nicht nur bei der Fourier-Methode, sondern auch bei der konventionellen dispersiven Methode. Hierbei kann die Eindeutigkeit der Zuordnung (5a) nur durch optisches Filtern gewährleistet werden, was am wirkungsvollsten mit Doppel- und Dreifachmonochromatoren zu erreichen ist. Das herauszufilternde Falschlicht (irreführenderweise auch als Streulicht bezeichnet) geht in Gittermonochromatoren vorwiegend auf störende Gitterordnungen zurück. Einen weiteren Beitrag liefert das Licht, das den Monochromator auf Wegen durchsetzt, die vom vorgeschriebenen Strahlengang abweichen.

Man kann aber mit einiger Übung dem Interferogramm vorab, d. h. ohne quantitative Fourier-Transformation, wichtige qualitative Information entnehmen. Für den Anfänger trägt das Bemühen um eine qualitative Interpretation des Interferogramms erheblich zur Veranschaulichung des Prinzips der Fourier-Methode bei.

Bei der Fehlersuche sollte man grundsätzlich nicht nur das Spektrum, sondern auch das Interferogramm einer genauen Inspektion unterziehen. Die Unterscheidung verschiedener Fehlertypen (z. B. elektronische Störungen, falsch gewählte Geräteparameter, unsachgemäße Probenpräparation) ist häufig nur anhand des Interferogramms möglich („Qualitative Interferogrammauswertung“<sup>[82]</sup>).

#### Beispiel 1

Abbildung 11 zeigt, daß zu einer wenig strukturierten, nahezu kontinuierlichen Intensitätsverteilung  $I(\tilde{\nu})$  eine Interferogrammfunktion  $F(x)$  gehört, die nur in einem relativ engen Bereich von der optischen Wegdifferenz  $x$  abhängig ist (Abb. 11a). Umgekehrt ist die optische Wegdifferenz, bei der die Interferogrammfunktion in einen konstanten Wert (nämlich Null) einmündet, um so größer, je schärfere Spektrallinien in der Intensitätsverteilung  $I(\tilde{\nu})$  vorhanden sind (Abb. 11b, Rotationsübergänge von Wasserdampf).

Die Erklärung hierfür folgt aus der Heisenbergschen Unschärferelation (Abschnitt 4.3), die einen Zusammenhang zwischen der Kohärenzlänge eines Wellenzuges und der Halb-

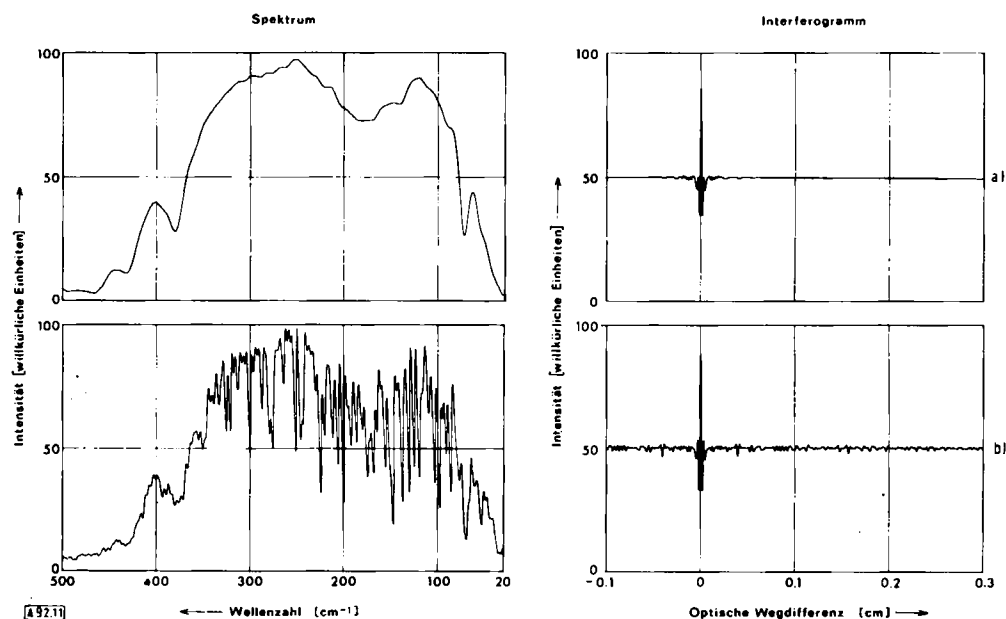


Abb. 11. Gegenüberstellung von Interferogramm und Spektrum im Falle einer kontinuierlichen (a) und einer diskreten (b) spektralen Intensitätsverteilung.

## 5. Einfache Beispiele der Interpretation von Interferogrammen

Zur Gewinnung eines Spektrums an einem Fourier-Spektralphotometer muß die Fourier-Transformation grundsätzlich quantitativ durchgeführt werden. Das ist mit Ausnahme der für die Praxis nicht interessanten Fälle streng monochromatischer Strahlung (Abb. 5, unten) oder polychromatischer Strahlung, die aus wenigen, streng monochromatischen Anteilen besteht, nur über eine Datenverarbeitungsanlage möglich.

wertsbreite der entsprechenden Spektrallinien herstellt. Man kann also bereits der Interferogrammfunktion entnehmen, ob in der untersuchten Intensitätsverteilung mehr oder weniger scharfe Emissions- bzw. Absorptionsbanden vorliegen.

#### Beispiel 2

Die Perioden der die Interferogrammfunktion aufbauenden harmonischen Funktionen sind um so größer, je größer die Wellenlänge des untersuchten Lichtes ist. Dies kommt in Abbildung 12 zum Ausdruck.

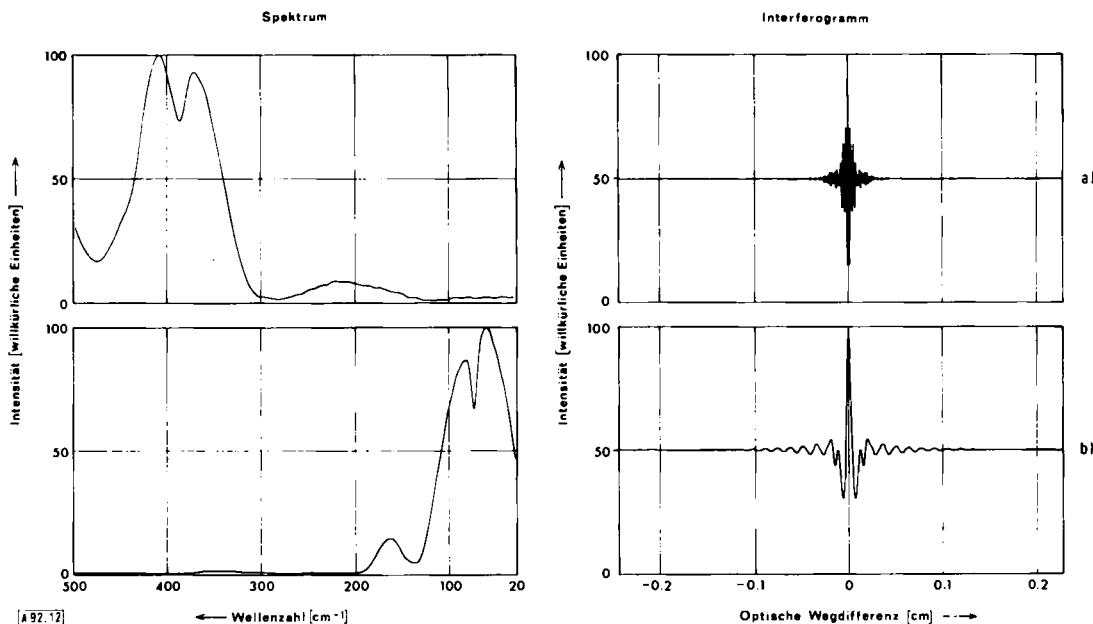


Abb. 12. Gegenüberstellung von Interferogramm und Spektrum für überwiegend kurzwelliges (a) und überwiegend langwelliges Licht (b).

Sie zeigt zwei Intensitätsverteilungen – eine überwiegend kurzwellige mit einer mittleren Wellenlänge von etwa  $26\text{ }\mu\text{m}$  ( $386\text{ cm}^{-1}$ ) und eine zweite, überwiegend langwellige, mit einer mittleren Wellenlänge von etwa  $155\text{ }\mu\text{m}$  ( $65\text{ cm}^{-1}$ ) – sowie die entsprechenden Interferogrammfunktionen. Das Verhältnis der mittleren Wellenlängen beträgt ungefähr 1:6 und findet sich wieder im Verhältnis der Abstände der beiden zentralen Minima in der Interferogrammfunktion. Genauso folgen auch die weiteren Minima in der der kurzwelligen Strahlung entsprechenden Interferogrammfunktion dichter aufeinander als in derjenigen, die zu der längerwelligen Strahlung gehört. Man kann also bereits der Interferogrammfunktion entnehmen, ob überwiegend kurzwelliges oder überwiegend langwelliges Licht vorliegt. Auf diese Weise kann man z. B. feststellen, inwieweit Bemühungen bei der Probenpräparation zur Ausschaltung des Lichtstreuungseffektes erfolgreich waren.

### Beispiel 3

Häufig beobachtet man eine periodische Störung des FIR-Spektrums, die den substanzspezifischen Charakter der gewonnenen Information beeinträchtigt; sie kann verschiedene Ursachen haben, die sich in der Interferogrammfunktion eindeutig identifizieren lassen:

- Störimpulse in der Interferogrammfunktion (Abb. 13a); sie haben ihre Ursache in elektrischen oder mechanischen Störungen und sind nicht symmetrisch bezüglich der Stelle  $x=0$ .
- Interne Reflexion in einer planparallelen Schicht (z. B. in der Zelle, im Probenträger oder in der Probe selbst<sup>[81, 82]</sup>). Abbildung 13b zeigt diesen Fall; die spektrale Intensitätsverteilung entspricht der Gerätecharakteristik eines Michelsonschen Interferometers, in dessen Strahlengang eine etwa  $100\text{ }\mu\text{m}$  dicke planparallele, nahezu absorptionsfreie Parafinwachsfolie untergebracht ist. Die interne Reflexion in einer einzelnen planparallelen Schicht ruft im Interferogramm zwei Intensitätsmaxima hervor, die symmetrisch zur Stelle  $x=0$  angeordnet sind (Pfeile in Abb. 13b).

Sie werden durch die Fourier-Transformation in die im Spektrum beobachtete periodische Störung übergeführt.

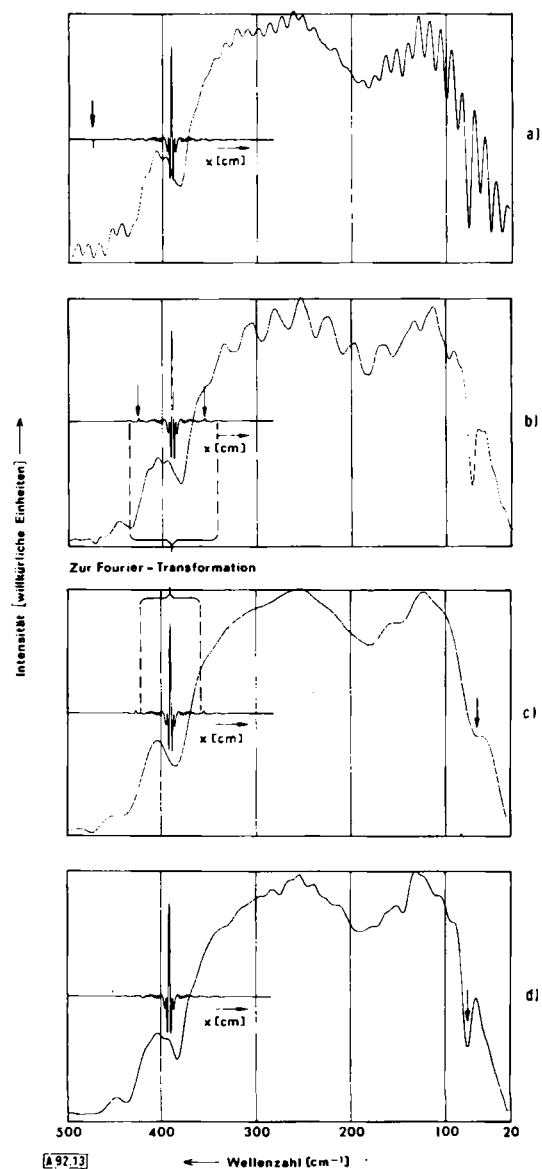


Abb. 13. Ursachen einer periodischen Störung des FIR-Fourier-Spektrums (Erläuterung im Text).

Zieht man nur den Teil der Interferogrammfunktion zur Fourier-Transformation heran, der zwischen diesen beiden Maxima liegt, so verschwindet die Störung im Spektrum; allerdings ist dann – unter Umständen – das Auflösungsvermögen zur Aufzeichnung der wahren Bandenform zu klein (siehe Abschnitt 4.3; vgl. Abb. 13b und 13c, Absorptionsbande bei  $72\text{ cm}^{-1}$ ). In diesem Fall muß die Planparallelität der betreffenden Schicht in irgendeiner Weise zerstört werden. Das ist im Beispiel der Paraffinwachsfolie geschehen (Keilform), was schließlich zu dem in Abbildung 13d gezeigten Interferogramm und Spektrum führt.

– Überlagerung einer Kastenfunktion (Fehler bei der Ermittlung der Interferogrammfunktion aus dem Interferogramm) oder einer Dreiecksfunktion (sogenannte Drift im Interferogramm) auf die zur Fourier-Transformation herangezogene Interferogrammfunktion<sup>[8,2]</sup>.

## 6. Schlußbemerkung

Die Einführung der Fourier-Methode im Bereich der FIR-Spektroskopie hat nicht nur zu beträchtlicher Arbeitserleichterung und einer Verbesserung der Qualität der Spektren geführt, sondern auch das Interesse am FIR-Bereich gefördert. Das gilt insbesondere für den Einsatz der FIR-Spektroskopie in der organischen Chemie. Man hat bei organischen Molekülen mangels schwerer Bindungspartner den Informationsgehalt des FIR-Spektrums lange Zeit unterschätzt. Daraus folgte, daß der finanzielle und zeitliche Aufwand zur Messung von FIR-Spektren mit der konventionellen dispersiven Methode berechtigterweise als zu hoch angesehen wurde. Die finanzielle Belastung ist nun durch die Einführung der Fourier-Geräte sicherlich nicht oder – in Einzelfällen – nur wenig vermindert worden. Jedoch hat deren – im Vergleich mit den konventionellen dispersiven Geräten – höhere Leistungsfähigkeit dazu ermutigt, daß man inzwischen viele der in den Abschnitten 2 und 3 geschilderten Probleme in Angriff genommen und zum Teil schon gelöst hat. Der für die Untersuchung verschiedener intermolekularer Wechselwirkungen besonders wichtige Bereich unterhalb  $100\text{ cm}^{-1}$  wäre ohne die Fourier-Geräte gewiß so gut wie unzugänglich geblieben. Die Erweiterung von Spektrensammlungen bis weit in den FIR-Bereich<sup>[8,4]</sup> hinein wäre ohne die Fourier-Geräte vermutlich nie zustande gekommen.

Ähnlich wie bei der FIR-Spektroskopie hat die Fourier-Methode auch bei der NMR-Spektroskopie<sup>[6,5, 85 – 88]</sup> in den letzten Jahren an Anerkennung und Verbreitung gewonnen. Insbesondere die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie verdankt ihre heutige Bedeutung als analytisches Verfahren ausschließlich der Fourier-Methode.

*Grundlage dieses Fortschrittsberichtes sind über fünf Jahre Erfahrung auf dem Gebiet der FIR-Fourier-Spektroskopie, die der Autor in der Abteilung Anwendungstechnik und Training bei Beckman Instruments GmbH in München gesammelt hat. Die dankbare Anerkennung der dabei durch die Firma Beckman gebotenen Möglichkeiten zu wissenschaftlicher Arbeit – insbesondere auf dem Gebiet der Molekülspektroskopie – soll hier ausgesprochen werden.*

*Herrn Prof. Dr. B. Schrader (Universität Dortmund) und Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Bleckmann (Universität Dortmund) sei herzlich gedankt für wertvolle Hinweise sowie für die Begut-*

*achtung von Teilen des Manuskripts. Dank gebührt auch Herrn grad. ing. K. Dabelstein (Beckman Instruments) für seine Hilfe bei den für diese Arbeit benötigten Messungen.*

Eingegangen am 4. August 1975 [A 92]

- [1] B. Schrader, *Angew. Chem.* 85, 925 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 884 (1973).
- [2] K. D. Möller u. W. G. Rothschild: *Far-Infrared Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [3] A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson u. F. F. Bentley: *Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy*. Academic Press, New York 1970.
- [4] R. J. Bell: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, New York 1973.
- [5] F. Winther, *Z. Naturforsch.* 28a, 1179 (1973).
- [6] R. B. Sanderson u. H. E. Scott, *Appl. Opt.* 10, 1097 (1971).
- [7] A. R. H. Cole u. F. R. Honey, *Appl. Opt.* 10, 1581 (1971).
- [8] H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 194.
- [9] J. F. Ferraro: *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press, London 1971.
- [10] R. S. McDowell u. L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* 36, 3321 (1962).
- [11] A. Sabatini u. L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 17 (1964).
- [12] P. R. Brookes u. B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1702.
- [13] E. Knözinger, unveröffentlicht.
- [14] K. W. F. Kohlrausch: *Ramanspektren*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943; Nachdruck bei Heyden & Son, London 1972.
- [15] R. F. Schaufele u. T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.* 47, 3605 (1967).
- [16] S. I. Chan, T. R. Borgers, J. W. Russel, H. L. Strauss u. W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* 44, 1103 (1966).
- [17] W. G. Fateley u. F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* 17, 857 (1961).
- [18] W. G. Fateley u. F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* 18, 977 (1962).
- [19] W. G. Fateley u. F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* 19, 611 (1963).
- [20] K. D. Möller, A. R. De Meo, D. R. Smith u. L. H. London, *J. Chem. Phys.* 47, 2609 (1967).
- [21] W. H. Moore, J. R. C. Ching, A. V. R. Warriar u. S. Krimm, *Spectrochim. Acta* 29 A, 1847 (1973).
- [22] S. M. Craven u. F. F. Bentley, *Appl. Spectrosc.* 26, 242 (1972).
- [23] S. M. Craven u. F. F. Bentley, *Appl. Spectrosc.* 26, 449 (1972).
- [24] S. M. Craven, F. F. Bentley u. D. F. Pensensadler, *Appl. Spectrosc.* 26, 646 (1972).
- [25] W. G. Fateley, R. K. Harris, F. A. Miller u. R. E. Witkowski, *Spectrochim. Acta* 21, 231 (1965).
- [26] R. K. Harris u. R. E. Witkowski, *Spectrochim. Acta* 20, 1651 (1964).
- [27] E. Knözinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 1199 (1974).
- [28] R. J. Jakobsen, J. W. Brasch u. Y. Mikawa, *Appl. Spectrosc.* 22, 641 (1968).
- [29] G. L. Carlson, R. E. Witkowski u. W. G. Fateley, *Spectrochim. Acta* 22, 1117 (1966).
- [30] R. J. Jakobsen, Y. Mikawa u. J. W. Brasch, *Spectrochim. Acta* 23 A, 2199 (1967); R. J. Jakobsen u. J. E. Katon, *ibid.* 29 A, 1953 (1973).
- [31] A. Hall u. J. L. Wood, *Spectrochim. Acta* 28 A, 2331 (1972).
- [32] E. Knözinger, unveröffentlicht.
- [33] B. Schrader, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 1187 (1974).
- [34] R. J. Jakobsen u. J. W. Brasch, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3571 (1964).
- [35] I. A. Brodskij, A. E. Stanevich u. N. G. Yuroslavskij, *Russ. J. Phys. Chem.* 44, 138 (1973).
- [36] I. A. Brodskij u. A. E. Stanevich, *Kinet. Katal.* 14, 463 (1973).
- [37] V. Lorenzelli u. G. B. Bonino, *Lincei-Rend. Sci. Fis. Mat. Nat.* 38, 312 (1965).
- [38] A. Anderson u. H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* 21, 883 (1965).
- [39] M. Tasumi u. S. Krimm, *J. Chem. Phys.* 46, 755 (1967).
- [40] G. J. Safford u. A. W. Naumann, *Macromol. Rev.* 2, 1 (1967).
- [41] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II. Van Nostrand Reinhold, New York 1945.
- [42] E. Knözinger, *CZ. Chem. Tech.* 3, 227 (1974).
- [43] J. T. Clerc, R. Kaiser, J. Rendl, H. Spitzzy, H. Zettler, G. Gottschalk, H. Malissa, E. Schwarz-Bergkampff u. R. D. Werder, *Z. Anal. Chem.* 272, 1 (1974).
- [44] L. Genzel, *Z. Anal. Chem.* 273, 391 (1975).
- [45] G. A. Vanasse: *Multiplex Techniques in Spectroscopy*. AFCRL-72-0412, 19. Juli 1972, Phys. Sci. Res. Pap. No. 502, Air Force Cambridge Research Laboratories, Bedford, Mass. (USA).
- [46] G. W. Ewing, *J. Chem. Educ.* 49, A 377 (1972).
- [47] L. Genzel: *Fourier-Spektroskopie*. Plenarvorträge der 33. Physikertagung in Karlsruhe. Teubner-Verlag, Stuttgart 1968, S. 128.
- [48] R. Geick, *Fortschr. Chem. Forsch.* 58, 73 (1975).
- [49] W. H. Hurley, *J. Chem. Educ.* 43, 236 (1966).
- [50] P. Grosse, *Beckman Rep.* 1/70, 3 (1970).
- [51] G. Horlick, *Appl. Spectrosc.* 22, 617 (1968).
- [52] G. A. Vanasse, A. T. Stair Jr. u. D. J. Baker: *Aspen Int. Conf. Fourier Spectrosc.* AFCRL-71-0019, 5. Jan. 1971, Spec. Rep. No. 114.

- [53] J. A. Decker Jr., *Anal. Chem.* 44, 127 A (1972).  
 [54] P. R. Griffiths, *Anal. Chem.* 46, 645 A (1974).  
 [55] G. Horlick u. H. V. Malmstadt, *Anal. Chem.* 42, 1361 (1970).  
 [56] K. Sakai, *Appl. Opt.* 11, 2894 (1972).  
 [57] R. C. Milward, *Polytec Tech. Bull.* 1 (1972).  
 [58] R. C. Milward, *Z. Anal. Chem.* 264, 195 (1973).  
 [59] E. Knözinger, *Beckman Rep.* 1 + 2/74, 23 (1974).  
 [60] R. C. Milward, *Infrared Phys.* 9, 59 (1969).  
 [61] R. T. Hall, D. Vrabec u. J. M. Dowling, *Appl. Opt.* 5, 1147 (1966).  
 [62] J. Strong u. G. A. Vanasse, *J. Opt. Soc. Am.* 50, 113 (1960).  
 [63] M. F. Kimmit: *Far-Infrared Techniques*. Pion, London 1970.  
 [64] M. J. D. Low, *J. Chem. Educ.* 47, A 163, A 255, A 349, A 415 (1970).  
 [65] D. Ziessow: *On-line Rechner in der Chemie - Grundlagen und Anwendungen in der Fourierspektroskopie*. Walter de Gruyter, Berlin 1973.  
 [66] P. R. Roth, *Hewlett Packard J.* 21, 2 (1970).  
 [67] G. Günther, *Elektron. Datenverarbeitung* 6, 275 (1969).  
 [68] J. M. Cooley u. J. W. Tukey, *Math. Comput.* 19, 297 (1965).  
 [69] M. L. Forman, *J. Opt. Soc. Am.* 56, 978 (1966).  
 [70] G. Horlick, *Anal. Chem.* 43, 61 A (1971).  
 [71] E. G. Codding u. G. Horlick, *Appl. Spectrosc.* 27, 85 (1973).  
 [72] J. E. Hoffmann Jr., *Appl. Opt.* 8, 323 (1969).  
 [73] H. J. Sloane u. K. E. Stine, *Beckman Applications Data Sheet*, IR-8084.  
 [74] E. Knözinger, *Chem. Ztg.* 95, 983 (1971).  
 [75] H. R. Wyss, R. D. Werder u. H. H. Günthard, *Spectrochim. Acta* 20, 573 (1974).  
 [76] C. Schiele, *Beckman Rep.* 1/65, 6 (1965).  
 [77] D. F. Pensenstadler, G. L. Carlson, W. G. Fateley u. F. F. Bentley, *Spectrochim. Acta* 28 A, 183 (1972).  
 [78] M. E. Peterkin, *Appl. Spectrosc.* 25, 502 (1971).  
 [79] C. Schiele u. K. Hüljar, *Appl. Spectrosc.* 19, 163 (1965).  
 [80] K. Dabelstein u. E. Knözinger, unveröffentlicht.  
 [81] G. C. Hayward, *Appl. Spectrosc.* 23, 620 (1969).  
 [82] E. Knözinger, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.  
 [83] H. E. Hallam: *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*. Wiley, London 1973.  
 [84] B. Schrader u. W. Meier: *Raman/IR Atlas*. Verlag Chemie, Weinheim 1974.  
 [85] H. Günther, *Chem. Unserer Zeit* 8, 45 (1974).  
 [86] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, *Angew. Chem.* 83, 659 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 673 (1971).  
 [87] D. A. Netzel, *Appl. Spectrosc.* 26, 430 (1972).  
 [88] T. C. Farrar, *Anal. Chem.* 42, 109 A (1970).

## Bacteriorhodopsin als Beispiel einer lichtgetriebenen Protonenpumpe<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Oesterhelt<sup>[\*]</sup>

Außer den lange bekannten Sehpigmenten gibt es einen weiteren Retinal-Protein-Komplex in der Natur: das Bacteriorhodopsin aus Halobakterien. Im Gegensatz zu den Sehpigmenten, etwa den Rhodopsinen, die als Lichtsensoren des Auges wirken, fungiert das Bacteriorhodopsin als Lichtenergiewandler. Diese Funktion ist an den asymmetrischen Einbau des Bacteriorhodopsins in die Gitterstruktur der Purpurmembran gebunden, die Flecken auf der Zelloberfläche der Halobakterien bildet. Das Purpurmembransystem ist – neben dem Chlorophyllsystem – das zweite lichtenergiewandelnde Prinzip der belebten Natur. Bacteriorhodopsin wirkt als lichtgetriebene Protonenpumpe oder als wesentlicher Teil eines solchen Pumpsystems. Durch Lichtabsorption wird ein Reaktionszyklus ausgelöst, an den die räumlich gerichtete Abgabe und Aufnahme eines Protons gekoppelt ist. In der intakten Zelle wird dadurch über die Zellhülle des Bakteriums hinweg ein elektrochemischer Gradient aufgebaut, in welchem ein Teil der absorbierten Lichtenergie gespeichert ist und der nicht wie Atmung oder Photosynthese von Redoxprozessen abhängt. Dieser elektrochemische Gradient kann die Energie zur ATP-Synthese im Inneren der Zelle liefern; als Katalysatorsystem dient eine reversibel protonentranslocierende ATPase.

### 1. Einleitung

Ein Aspekt der Bioenergetik ist seit langem die Frage der biologischen Energiekonservierung und der biologischen Energieumwandlung. Die universelle Energiekonserve der Zelle ist das Adenosintriphosphat (ATP)<sup>[1]</sup>: in ihm wird chemische Energie in Form eines hohen Phosphatübertragungspotentials gespeichert, und die freie Energie der Hydrolyse seiner Phosphorsäureanhydrid-Bindungen dient zum Betreiben endergonischer Prozesse in der Zelle, beispielsweise der Biosynthese zelleigener Substanzen und der energieabhängigen Aufnahme von Nahrungsstoffen und Salzen entgegen den herrschenden Konzentrationsgradienten. Für die Energiekonservierung durch ATP-Synthese waren bislang zwei Wege bekannt:

1. die Substratketten-Phosphorylierung des Adenosindiphosphates (ADP) und

2. die Elektronentransportketten-Phosphorylierungen (oxidative und Photophosphorylierung) des ADP.

Bei der Energiekonservierung durch Substratketten-Phosphorylierung erhöhen enzymkatalysierte Reaktionen das Phosphorylierungspotential von Phosphorsäureestern, so daß schließlich ADP phosphoryliert werden kann. Energielieferant für diese Art der ATP-Bildung ist die freie Energie intramolekularer Redoxreaktionen, z. B. bei der Milchsäuregärung die Umwandlung von einem mol Glucose in zwei mol Lactat.

Bei der Energiekonservierung durch oxidative Phosphorylierung werden dagegen die Elektronen eines oxidierbaren Substrates, z. B. Lactat, über eine Kette von Zwischenträgern – Atmungskette genannt – dem Sauerstoff der Luft zugeführt. Auch hier also wird Redoxenergie in die freie Energie der Bildung einer Phosphorsäureanhydrid-Bindung im ATP-Molekül umgewandelt, doch geschieht dies in intermolekularen Prozessen. Wie die Synthese von ATP an die Oxidation eines Substratmoleküls gekoppelt ist, ließ sich bisher nicht vollständig klären. Bei der Photophosphorylierung (z. B. in Bakterien) bewirkt die Lichtabsorption in einem Chlorophyllmolekül die Abspaltung eines Elektrons, das dann über eine Elektronen-

[\*] Prof. Dr. D. Oesterhelt  
 Institut für Biochemie der Universität  
 87 Würzburg, Röntgenring 11

[\*\*] Nach einem Vortrag anlässlich der Chemiedozenten-Tagung in Düsseldorf, April 1975.