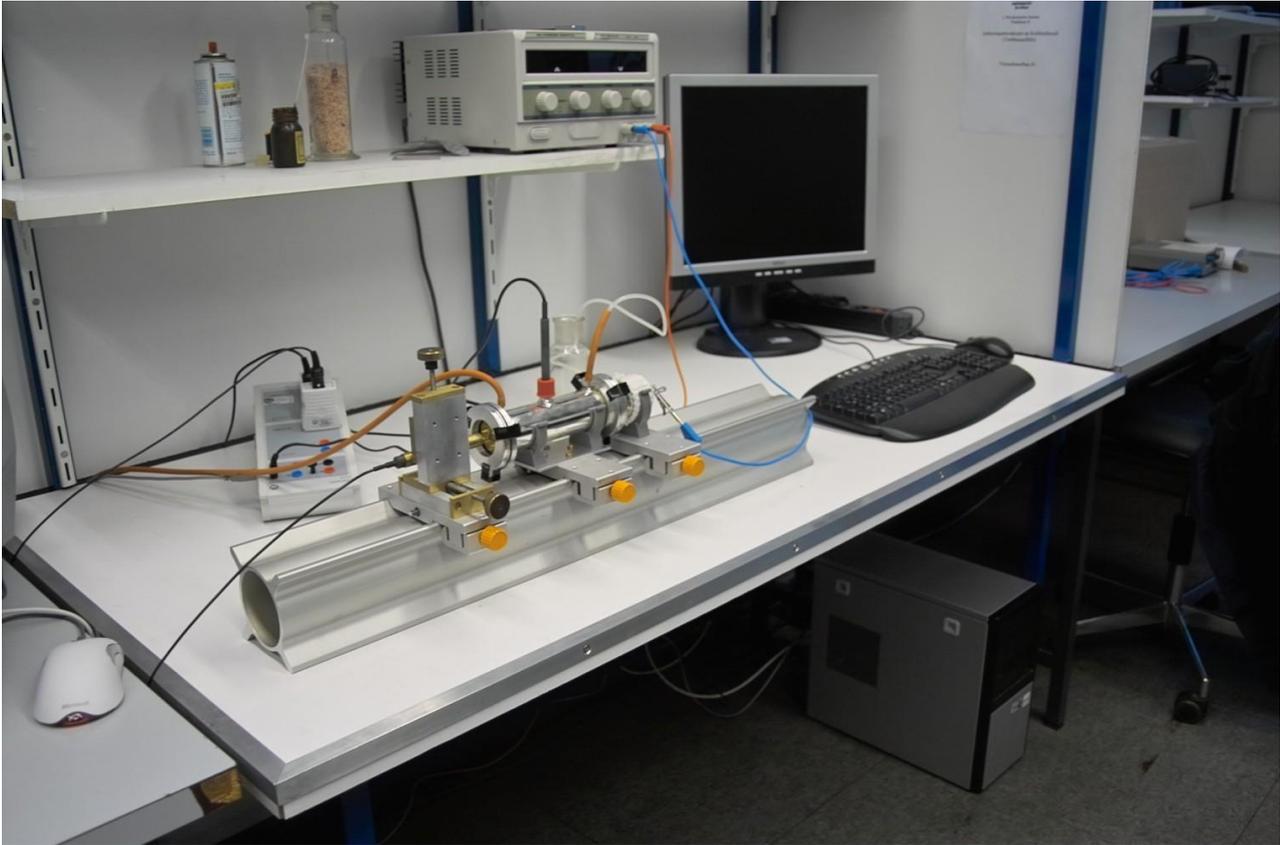


Infrarotabsorption in CO₂ (Treibhauseffekt)

Versuchsanleitung für das Praktikum B

– Version vom 23. August 2024 –



Inhaltsverzeichnis

Worüber Sie sich zur Vorbereitung informieren sollten	1
Versuchsaufbau	2
Einführung	3
Wozu Spektroskopie?	3
Molekulare Rotations- und Vibrationsenergien	3
Bandenstruktur eines Molekülspektrums	4
Einfluss der Temperatur auf das Spektrum	5
Was Sie in diesem Versuch messen	7
Der atmosphärische Treibhauseffekt	9
Literaturempfehlungen und Bildnachweis	11
Hinweise für die Durchführung	12
Durchführung	13
Auswertung	15

Worüber Sie sich zur Vorbereitung informieren sollten

Dieser Versuch führt mit einem einfachen, sehr niedrig auflösenden Spektrometer in die Praxis der Infrarot(=IR)-Spektroskopie ein. Einen Überblick über die Thematik bietet Ihnen die Einführung ab Seite 3 dieser Anleitung. Der Theorieteil Ihres Versuchsprotokolls soll alle in dieser Liste hervorgehobenen Themen behandeln und alle gestellten Fragen beantworten.

- Was ist das **elektromagnetische Spektrum**, und wie ist es gegliedert? Wo befindet sich der Infrarotbereich?
- Studieren Sie die **Planck'sche Strahlungsformel** und den Verlauf der Planck-Kurve. Wie verändert sich die Lage des Maximums mit der Temperatur?
- Wie ist das **elektrische Dipolmoment** definiert? Welche Rolle spielt es bei der Absorption eines Photons durch ein Molekül?
- Wie viele **Freiheitsgrade** hat ein N-atomiges Molekül allgemein? Wie viele davon sind Vibrationsfreiheitsgrade? Was sind **Normalschwingungen**? Welche Normalschwingungen hat das CO₂-Molekül?
- Welche Energieniveaus hat ein rotierendes zweiatomiges Molekül (starrer Rotor ohne Zentrifugalverzerrung; ohne Herleitung)? Vergleichen Sie die für Moleküle **typischen Frequenzen** der **Rotationsanregung** mit denen der **Vibrationsanregung**. Welchen Wellenlängen des Lichts entsprechen diese?
- Das Dipolmoment des ruhenden CO₂-Moleküls ist null. Im Experiment kann man dennoch im Infrarotbereich CO₂-Dipolübergänge anregen. Dafür verantwortlich sind die sogenannten IR-aktiven Schwingungen. Was also ist **IR-Aktivität**, und welche Normalschwingungen des CO₂-Moleküls sind IR-aktiv?
- Wie sieht das **IR-Spektrum von CO₂** aus, wenn man es bei niedrigem Druck mit einem hochauflösenden Spektrometer (z. B. FTIR) beobachtet? Was sind Rotationsbanden? Wie verändert sich das Spektrum, wenn man den Druck erhöht?
- Wieviel Energie transportiert ein Photon mit der **Frequenz ν** ? Welche **Wellenlänge λ** und welcher **Wellenzahl** (Einheit cm^{-1}) entspricht dies?
- Mathematik für die Auswertung: **Gaußsche Normalverteilung**; näherungsweise Berechnung von Integralen mit Hilfe von **Treppenfunktionen**; **gewichteter Mittelwert**.
- Bei Absorptionsexperimenten ist es sinnvoll, das **Lambert-Beer'sche Gesetz** zu kennen, das die transmittierte Intensität u. a. in Bezug zum Absorptionsweg setzt. Erklären Sie den Ansatz für die in der Auswertung benötigte **Lambert-Beer-Gauß-Formel** (Seite 8).
- Ein paar abschließende Fragen zum **atmosphärischen Treibhauseffekt**:
 - Wie hoch ist die Oberflächentemperatur der Sonne? Wie kann man diese von der Erde aus messen?
 - In welchem Spektralbereich liegt das solare Maximum, im Gegensatz zum Strahlungsaustausch des Treibhauseffekts? Was ist die Ursache für die energetische Konversion?
 - Wieviel CO₂ befindet sich momentan in der Erdatmosphäre?
 - Wie stark wird die Oberflächentemperatur der Erde durch den Treibhauseffekt beeinflusst?

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau entspricht einem klassischen Absorptionsspektrometer, bestehend aus einer IR-Quelle, einer Absorptionszelle mit Thermometer und einem IR-Detektor. Nur, dass man damit kein Spektrum aufnehmen kann, wobei ein Spektrum als ein „Scan“ der Absorption oder Emission eines Stoffes über einen Wellenlängen-/Frequenzbereich definiert sei. Die Besonderheit in diesem Versuch liegt darin, dass sowohl Quelle als auch Detektor breitbandig sind, und daher keinen Scan erlauben. Man spricht daher auch eher von einem spektroskopischen Molekülsensor, denn der IR-Detektor ist hier genau auf eine Vibrationsrotationsbande des Moleküls abgestimmt, womit dieser Sensor nur für das entsprechende Molekül sensibel ist und nicht für andere, denn eine Überschneidung mit Banden anderer Moleküle ist unwahrscheinlich. Im vorliegenden Falle von CO₂ ist sie für andere in der Atmosphäre vorhandene Moleküle sogar ausgeschlossen. Die dargestellten Bauteile können auf einer optischen Bank gegeneinander verschoben werden.

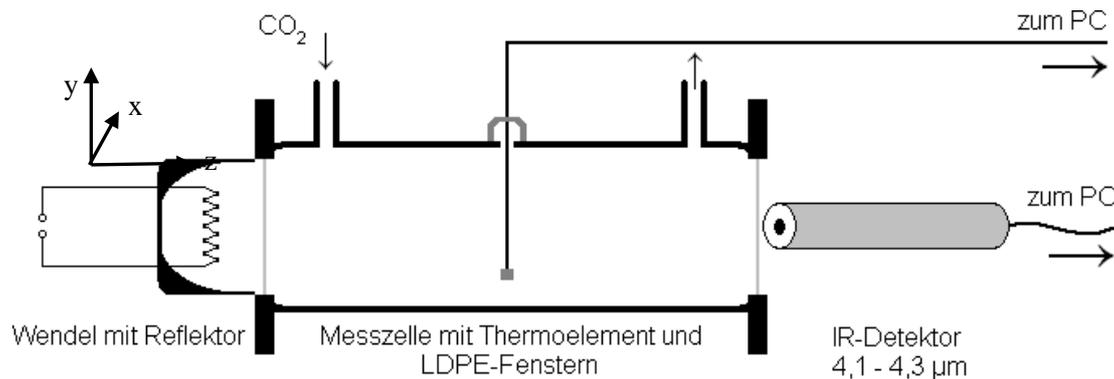


Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

- Die Strahlungsquelle ist eine Wendel aus metallischem Draht, die wir näherungsweise als schwarzen Körper behandeln wollen.
- Die Absorptionszelle ist ein verspiegeltes Glasrohr mit zwei weitgehend IR-durchlässigen Fenstern, zwei Öffnungen für die Gaszufuhr und Entlüftung sowie einer Öffnung für das Thermometer.
- Bei unserem IR-Detektor handelt es sich um einen pyroelektrischen Detektor. Das Kristallgitter eines pyroelektrischen Materials besteht aus zwei Untergittern, die jeweils mit positiven und negativen Ionen besetzt sind. Die Absorption eines IR-Photons führt zu einer lokalen Verformung des Gitters, wodurch sich die Abstände zwischen positiven und negativen Ionen verändern. Über dem Kristallchip fällt somit eine messbare Spannung ab. Durch einen vor dem Kristall befindlichen Interferenzfilter wird ein scharfes Spektralintervall ausgewählt. Diskutieren Sie den Überlapp dieses Intervalls mit der zu untersuchenden CO₂-Vibrationsbande.

Der Detektor ist in einen x-y-Verschiebetisch eingespannt. Dies ermöglicht die Suche nach dem Ort mit maximaler Intensität. Nach Angaben des Herstellers hat der Detektor die in Abb. 2 gezeigte spektrale Empfindlichkeitsverteilung. Das Intensitätssignal des Detektors wird vom Messcomputer als Bestrahlungsstärke in W/m² interpretiert.

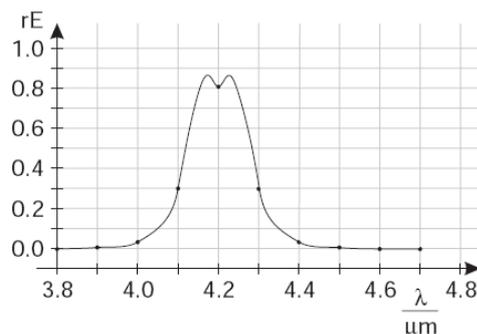


Abb. 2: Qualitativer Verlauf der Empfindlichkeitsverteilung des IR-Detektors.

Einführung

Wozu Spektroskopie?

Als Spektroskopieexperimente bezeichnet man alle Messverfahren, bei denen beobachtet wird, bei welchen Frequenzen/Wellenlängen eine zu untersuchende Stoffprobe Licht emittiert oder absorbiert. Dabei bedeutet „Licht“ elektromagnetische Wellen aller verfügbaren Frequenzen vom Radiobereich bis zur kosmischen Strahlung. Beispiele für Emissionsspektroskopie sind astronomische Beobachtungen von z. B. Sternen und Galaxien, eine Hg-Dampflampe oder Gammaspectroskopie radioaktiver Quellen; Absorptionsspektroskopie verwendet man z. B. bei der Beobachtung interstellarer Materie, Molekülspektroskopie von Gasen oder Kernspinresonanzspektroskopie in Fluiden und Festkörpern. Was alle Verfahren gemeinsam haben, ist die Messung einer Intensität, Strahlungsleistung, Zählrate

o. ä. in Abhängigkeit von einer der äquivalenten Größen Frequenz, Wellenlänge, Energie, An dieser Stelle soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass es neben Absorption und Emission auch verschiedene Arten von Streuung gibt, die man in Streuexperimenten beobachtet (vgl. Regenbogen). Der Sinn solcher Experimente liegt darin, dass z. B. die Art und Weise, in der ein Gas Licht absorbiert, von dessen quantenmechanischen Eigenschaften abhängt. Daher kann man aus den Ergebnissen eines solchen Experiments Rückschlüsse auf die mikroskopischen Eigenschaften der Probe vornehmen. Solche Erkenntnisse können von mannigfaltigem Nutzen sein: Ein Chemiker will mehr über die geometrische Struktur eines bestimmten Moleküls erfahren, ein Meteorologe will das Treibhauspotential eines atmosphärischen Gases bestimmen, ein Astronom will die Zusammensetzung interstellarer Gase ermitteln; in der Anwendung eignen sich spektroskopische Verfahren auch zur berührungsfreien Unterscheidung von z. B. Sprengstoffen oder Krebszellen.

In diesem Praktikumsversuch können Sie anhand eines grundlegenden Aufbaus für Absorptionsexperimente beobachten, wie Infrarotlicht von Kohlenstoffdioxid (CO_2) absorbiert wird. Absorption findet statt, wenn die eingestrahlte Frequenz gemäß $\Delta E = h \nu_0$ der Differenz zweier Energieniveaus des absorbierenden Moleküls entspricht. Da es kein Atom oder Molekül gibt, bei dem alle Energieniveaus einen konstanten Abstand voneinander haben, trifft diese Resonanzbedingung für viele verschiedene Frequenzen ν_i zu. Hat man eine breitbandige Lichtquelle und einen Detektor mitwählbarer Frequenz (vgl. Radio) oder umgekehrt eine schmalbandige Lichtquelle mit durchstimmbarer Frequenz und einen breitbandigen Detektor, kann man die Absorption frequenz aufgelöst – sprich: das Absorptionsspektrum – beobachten. Ist P_t die transmittierte relative Strahlungsleistung, so kann man das ideale Absorptionsspektrum durch

$$P_t(\nu) = \begin{cases} 0, & \text{falls } \nu = \nu_i \\ 1, & \text{sonst} \end{cases}$$

beschreiben. Weil die Realität jedoch wie so oft um einiges komplizierter ist, soll hier als kleiner Spektroskopie-Crashkurs am einfachsten Beispiel eines zweiatomigen Moleküls gezeigt werden, wie die Brücke zwischen den oben angesprochenen mikroskopischen Moleküleigenschaften und dem Erscheinungsbild eines Molekülspektrums gebaut ist.

Molekulare Rotations- und Vibrationsenergien

Da es sich bei Molekülen um Quantenobjekte handelt, erhält man die Energieniveaus, die die Lage der Absorptionsfrequenzen festlegen, durch Lösen der Schrödingergleichung für den fraglichen molekularen Freiheitsgrad. Den verschiedenen Freiheitsgraden entsprechen im Formalismus die Summanden des Hamiltonoperators. Im Folgenden betrachten wir die freie Rotation eines zweiatomigen Moleküls, von dem wir annehmen wollen, dass der Beitrag der Elektronen zum Trägheitsmoment I des Moleküls vernachlässigbar ist (1836-mal leichter als Protonen) und dass die Fliehkräfte klein sind, sodass sich die Bindungslängen durch die Rotation nicht ändern. In diesem Fall

kann man den klassischen Ausdruck für die Rotationsenergie direkt für den Hamiltonoperator übernehmen:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

\hat{J} ist der Drehimpulsoperator. Die Lösungen der Schrödingergleichung heißen Wellenfunktionen und werden für dieses Problem mit $|JM\rangle$ bezeichnet. Sie erfüllen u. a. die Eigenwertgleichung

$$\hat{J}^2 |JM\rangle = \hbar^2 J(J+1) |JM\rangle,$$

und durch Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung $\hat{H}|JM\rangle = E|JM\rangle$ folgt sofort

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \equiv \tilde{B} J(J+1)$$

Die Rotationskonstante \tilde{B} enthält das Trägheitsmoment und ist somit ein erster Hinweis auf die Geometrie des Moleküls.

Führt man dieselbe Prozedur für den Hamiltonoperator eines Harmonischen Oszillators durch, erhält man die Vibrationsenergien

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right).$$

v ist die sogenannte Vibrationsquantenzahl und ist nicht zu verwechseln mit der Frequenz ν . Die Vibrationszustände wollen wir mit $|v\rangle$ bezeichnen. Der Gesamtzustand aus Vibration und Rotation ist das Produkt der Zustände in den beiden Freiheitsgraden: $|vJM\rangle = |v\rangle |JM\rangle$. Der Vibrationsgrundzustand $|0\rangle$ hat eine von null verschiedene Energie, im Gegensatz zum Rotationsgrundzustand $J=0$. Die Energien für die Anregung von Vibrationsübergängen liegen typischerweise im Infraroten, die Rotationsanregungen benötigen Energien im submm-Bereich.

Bandenstruktur eines Molekülspektrums

Die Wechselwirkung zwischen Molekül und elektromagnetischer Welle wird durch die elektrischen und magnetischen Multipolmomente des Moleküls ermöglicht. Den mit Abstand stärksten Beitrag leistet meist das elektrische Dipolmoment, auf das wir uns hier beschränken wollen. Das Dipolmoment ist eine vektorielle Größe mit drei den Raumrichtungen entsprechenden Komponenten $\hat{\mu}$. Die Funktionen $|JM\rangle$ bilden einen Satz von Basisvektoren, bezüglich dessen man diese Komponenten als Matrix darstellen kann. Das Matrixelement für einen Übergang vom Zustand $|vJM\rangle$ in den Zustand $|v'J'M'\rangle$,

$$\langle v'J'M' | \hat{\mu} | vJM \rangle$$

ist ein Integral, das in vielen Fällen, z. B. aus Gründen der Molekülsymmetrie, den Wert null hat. Diese Übergänge bezeichnet man als *verboten*, die übrigen, nicht verschwindenden Übergänge als *erlaubt*. Folgen die erlaubten Übergänge einer Systematik, bezeichnet man diese als Auswahlregel. Die Auswahlregeln für die Vibrations- und Rotationsübergänge eines zweiatomigen Moleküls sind

$$\Delta v = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta J = \pm 1.$$

Bei der Absorption eines Photons werden alle erlaubten Freiheitsgrade simultan angeregt (Rotations-Vibrations-Spektroskopie). Im weiteren Verlauf dieser Betrachtung genügt eine Beschränkung auf die Übergänge mit $\Delta v = 1$, da die Übergänge mit $\Delta v = -1$ im Infraroten keine Rolle spielen¹, und

¹ Bei Absorptionsspektroskopie im Infraroten finden sowohl Absorptionen ($\Delta v = +1$) als auch spontane und induzierte Emissionen ($\Delta v = -1$) statt. Die Auswirkung der Emissionen auf das Messergebnis ist jedoch vernachlässigbar, weil sie in eine beliebige Richtung erfolgen. Außerdem sind die angeregten Vibrationsniveaus bei Zimmertemperatur in der

es werden die Energieniveaus

$$E_{\text{rotvib}}(\nu, J) = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \tilde{B} J(J + 1)$$

$$E_{J+1} - E_J = h\nu_0 + 2\tilde{B}(J+1) = h(\nu_0 + 2B(J+1)),$$

$$E_J - E_{J-1} = h\nu_0 - 2\tilde{B}J = h(\nu_0 - 2BJ),$$

betrachtet. Die für einen Übergang einzustrahlende Energiedifferenz ist (mit $\tilde{B} := B/h$ d.h. alle Übergänge mit $\Delta J = +1$ bzw. -1 rufen Linien mit positiver bzw. negativer Frequenzverschiebung bezüglich der Frequenz ν_0 des reinen Vibrationsübergangs („Bandenursprung“) hervor. Das beobachtete Spektrum, die sogenannte Bande, kann man daher in einen P-Zweig ($\Delta J = -1$) und einen R-Zweig ($\Delta J = +1$) aufteilen. An den Formeln ist gut zu erkennen, dass alle Linien äquidistant sind.

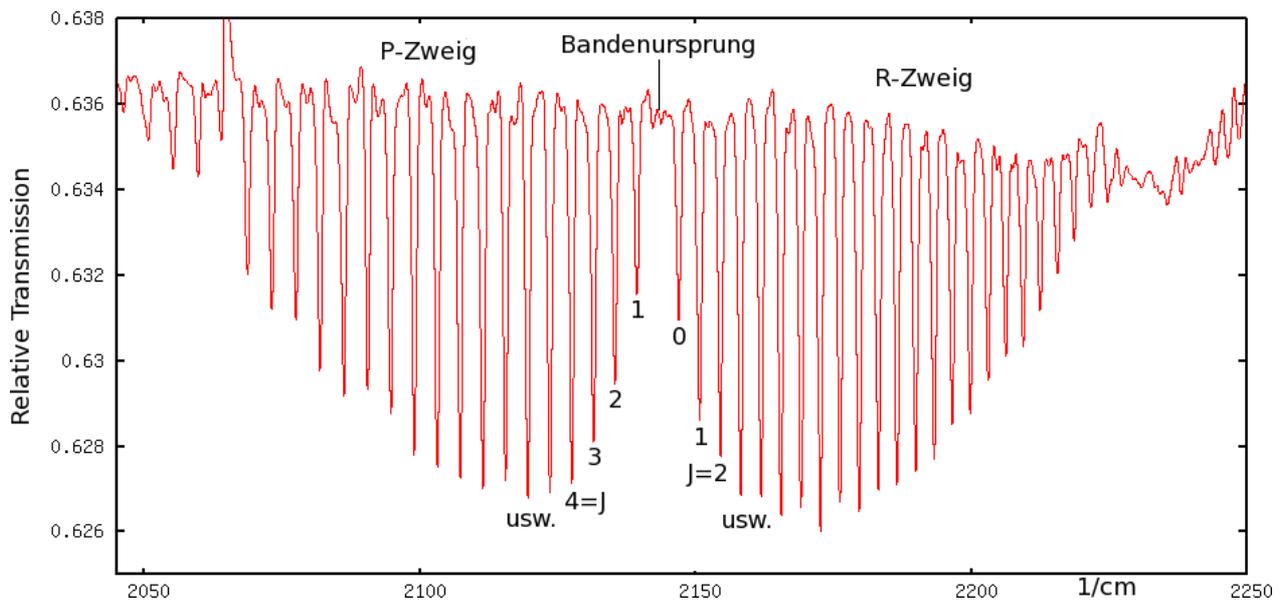


Abb. 3: Mit einem FTIR-Spektrometer bei Zimmertemperatur gemessenes Spektrum von CO. Die Absorptionslänge betrug ca. 22,7 cm.

$$2050 \text{ cm}^{-1} \cong 4,88 \mu\text{m} \cong 61,5 \text{ THz}; \quad 2250 \text{ cm}^{-1} \cong 4,44 \mu\text{m} \cong 67,5 \text{ THz}$$

Einfluss der Temperatur auf das Spektrum

Das obige Bild zeigt eine mit einem FTIR-Spektrometer² gemessene Absorptionsbande im Spektrum von Kohlenstoffmonoxid (CO). Die Bandenstruktur eines zweiatomigen Moleküls ist hier gut erkennbar, es gibt aber auch einige Abweichungen von unseren bisherigen Vorstellung unendlich schmalen, gleich langer Absorptionslinien. Die Linien zeigen vielmehr eine endliche Breite sowie eine stark von J abhängige Intensität. Die Linienbreite hängt auf nichttriviale Weise u. a. mit dem

Regel nur gering besetzt (Boltzmannverteilung mit $kT \simeq 200 \text{ cm}^{-1}$), sodass ohne Besetzungszahlinversion die Intensitäten deutlich schwächer sind als bei den Anregungen aus dem Grundzustand. Vibrationsübergänge mit $\Delta \nu = -1$ sieht man erst dann in Absorption, wenn man höherenergetische Übergänge (z. B. Elektronenübergänge im optischen Bereich) anregt. Dann werden bei jedem elektronischen Übergang auch Vibrationsübergänge angeregt, und es bildet sich eine Bandenstruktur, ähnlich den Rotationsbanden im Infraroten.

² Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer

Druck in der Zelle und der Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle zusammen. Die Intensitätsverteilung kommt daher, dass die Energieniveaus für verschiedene J unterschiedlich stark besetzt sind.

Im thermodynamischen Gleichgewicht folgt der Anteil der Teilchen mit einem bestimmten Drehimpuls J der Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_J}{N} = \frac{g_J \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}{\sum_{J=0}^{\infty} g_J \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}$$

Die quantenmechanischen Statistiken (Fermi-Dirac und Bose-Einstein) finden hier keine Anwendung, weil die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen in sehr guter Näherung nicht quantenmechanischer Natur ist. Im freien Flug wirken elektrische van-der-Waals-Kräfte über große Entfernungen (verglichen mit den typischen quantenmechanischen Längenskalen unterhalb von 1 nm); Stöße zwischen den Molekülen sind niederenergetisch (verglichen mit der Bindungsenergie der Elektronen) und quasielastisch, sodass keine Quanteneffekte auftreten.

Die in der Boltzmann-Verteilung auftretenden Faktoren g_J tragen dem Umstand Rechnung, dass die Energieniveaus E_J entartet sind, d. h. es gibt mehrere Rotationszustände $|JM\rangle$ mit derselben Energie. Genauer gesagt, besteht die Entartung darin, dass E_J nur von J abhängt, aber nicht von der Quantenzahl M , die die Werte $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ annehmen kann. M ist ein Maß für die Projektion des Drehimpulses auf eine beliebige, aber feste Achse des Laborsystems. Die diskreten Werte von M spiegeln also die Tatsache wieder, dass nicht nur die Länge, sondern auch die Richtung des Drehimpulsvektors quantisiert ist. Die Anzahl der möglichen Orientierungen beträgt $g_J = 2J+1$, d. h. aus der Boltzmann-Verteilung folgt:

$$N \propto (2J+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2Ik_B T}\right)$$

Die ungleichen Absorptionsintensitäten folgen genau dieser Verteilung. Die Lage des Intensitätsmaximums folgt aus einer gewöhnlichen Extremalrechnung.

Es gibt noch einige weitere globale, d. h. J -unabhängige Einflüsse auf die Intensitäten. Einer davon ist die Dichte des Gases, die ein Maß für die Antreffwahrscheinlichkeit eines Gasmoleküls ist. Die Untersuchung des Einflusses der Absorbergasdichte auf die Gesamtintensität der Absorptionsbande ist der Hauptgegenstand dieses Versuchs.

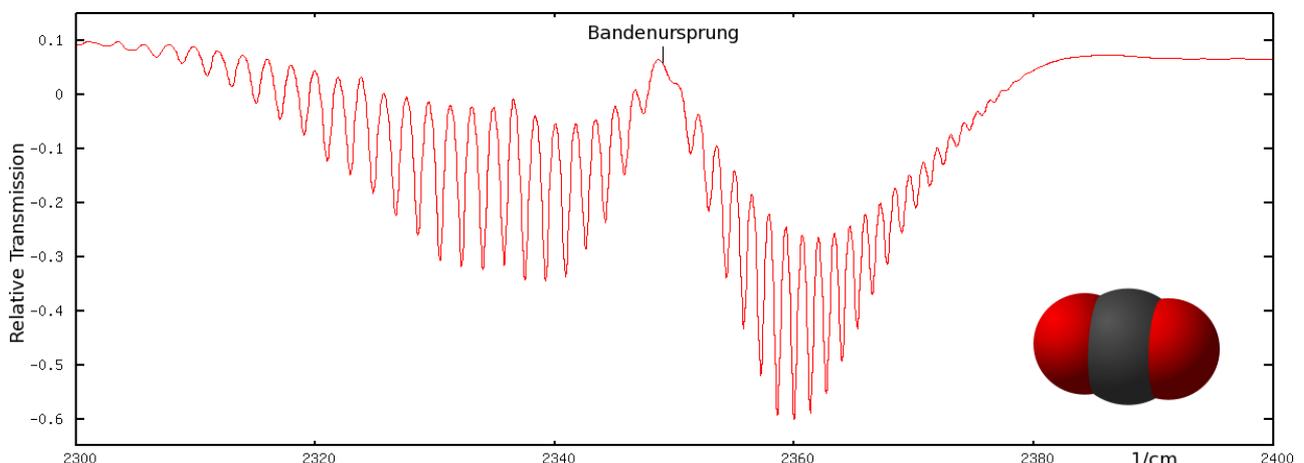


Abb. 4: Unter denselben Bedingungen wie oben gemessenes FTIR-Spektrum von CO₂.
 $2300 \text{ cm}^{-1} \triangleq 4,35 \mu\text{m} \triangleq 69 \text{ THz}$; $2400 \text{ cm}^{-1} \triangleq 4,17 \mu\text{m} \triangleq 72 \text{ THz}$

In Abb. 4 sehen Sie ein gemessenes Spektrum der antisymmetrischen Streckschwingung von CO₂.

Bei allen hier abgebildeten FTIR-Spektren wurde kein Probedruck gemessen, er lässt sich aber grob auf wenige μbar abschätzen. CO_2 hat ein größeres Trägheitsmoment als CO , d. h. die Linien des Rotationspektrums von CO_2 liegen enger zusammen als bei CO . Theoretisch³ erwartet man ein Verhältnis von

$$\frac{B_{\text{CO}_2}}{B_{\text{CO}}} = \frac{I_{\text{CO}}}{I_{\text{CO}_2}} \approx 0,21$$

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Linienabstände ergibt jedoch einen doppelt so großen Wert. Was meinen Sie: Fehlt die Hälfte der Linien oder wurde irgendwo ein Faktor 2 übersehen?

Ein Vergleich des Messplots in Abb. 4 mit der Detektorcharakteristik in Abb. 2 macht deutlich, dass mit unserem Versuchsaufbau keine spektrale Auflösung erzielt werden kann, es wird die ganze Bande zusammen gemessen.

Weiterhin ist weder die Strahlungsquelle noch der Detektor schmalbandig und abstimbar: Die Strahlungsquelle ist ein schwarzer Strahler und der Detektor hat einen festliegenden Bandpass von ca. $0,2 \mu\text{m}$ bei $4,2 \mu\text{m}$ Wellenlänge. Sie können damit also kein Spektrum messen. Es handelt es sich beim Versuchsaufbau daher nicht um ein Spektrometer, sondern um einen spektrometrischen Sensor für ein bestimmtes Molekül.

Zum Vergleich sehen Sie hier das IR-Spektrum der symmetrischen Deformationsschwingung des Wassermoleküls H_2O (Abb. 5) aus einer ähnlichen Messung.

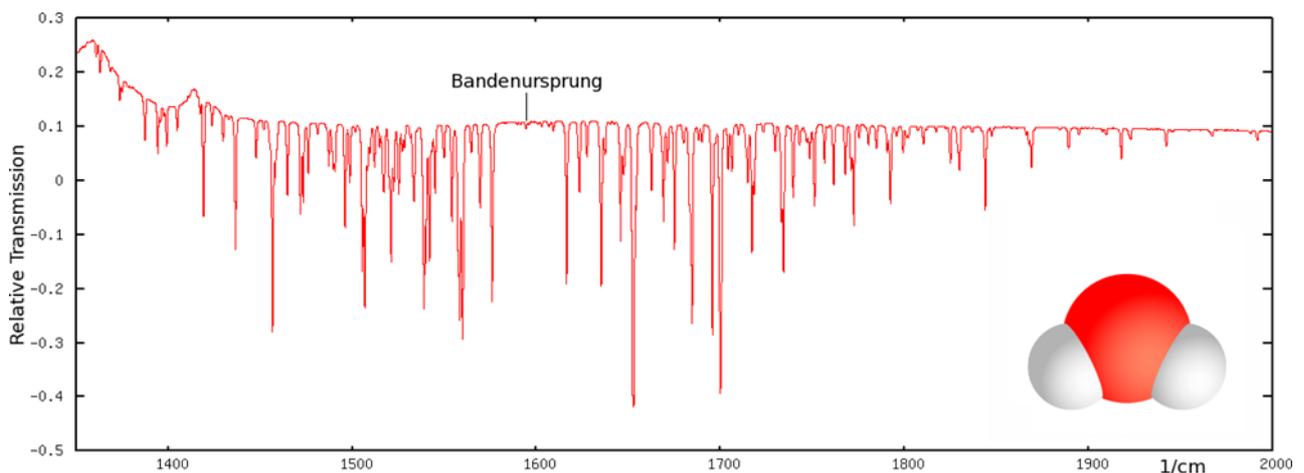


Abb. 5: FTIR-Spektrum von H_2O (symmetrische Deformationsschwingung).
 $1400 \text{ cm}^{-1} \cong 7,14 \mu\text{m} \cong 42 \text{ THz}$; $2000 \text{ cm}^{-1} \cong 5 \mu\text{m} \cong 60 \text{ THz}$

Die regelmäßige Struktur der Rotationsbanden von CO und CO_2 ist hier nicht mehr gegeben. Die Komplexität des Spektrums rührt daher, dass H_2O (ebenes Molekül mit 104° Bindungswinkel) ein asymmetrischer Kreisel ist. Darüber darf man sich nicht von der doppelten Spiegelsymmetrie von H_2O hinweg täuschen lassen, denn für die Asymmetrie ist entscheidend, dass alle drei Hauptträgheitsmomente verschieden sind. Obwohl die Absorptionsbande von H_2O in einem anderen Spektralbereich als die von CO_2 liegt, könnte sie durch eine eventuell extrem starke Druckverbreiterung (weite Linienflügel in den Lorentz-Profilen) einen Teil Ihrer Messungen beeinflussen.

³ Die Bindungslänge im Gleichgewicht beträgt bei CO ca. 113 pm , bei CO_2 ca. 116 pm .

Linienverbreiterungsmechanismen

Geschwindigkeitsverbreiterung (Dopplerverbreiterung)

Bei sehr geringem Druck verhält sich das Gas ideal, d.h. es finden so gut wie keine Stöße zwischen den Molekülen statt, sondern nur noch mit den Wänden der Absorptionszelle. Dann verteilen sich die Geschwindigkeiten, und somit auch die spektralen Dopplerverschiebungen entsprechend der Gaußschen Normalverteilung in einer Raumrichtung (siehe Herleitung der Maxwellverteilung). Das Linienprofil hat daher die Form einer Gaußfunktion:

$$G(\nu, \nu_0) = \frac{\Delta\nu}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2}$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} G(\nu, \nu_0) = 1$, wobei $\Delta\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}$, mit der Molekülmasse m .

Druckverbreiterung

Beim hohen Druck in der Messzelle (1 bar) sind alle Linien stark druckverbreitert. Die Druckverbreiterungskoeffizient liegt im Bereich von $0.3 \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$. Aus dem Spektrum in Abb. 4 lässt sich $2B$ zu 1.8 cm^{-1} abschätzen. Damit würde selbst bei atmosphärischem Druck bei geringeren Konzentrationen immer noch ein wesentlicher Anteil von Strahlung „zwischen“ den Linien hindurch kommen, solange keine Sättigungsverbreiterung stattfindet.

Dominiert in einem Spektroskopieexperiment die Druckverbreiterung, so haben alle Linien die Gestalt einer Lorentz-Kurve (Abb. 6 a):

$$L(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Delta\nu^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} \right]$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} L(\nu, \nu_0) = 1$. Dabei ist die HWHM⁴ $\Delta\nu(p) = (2\pi\tau)^{-1}$, mit $\tau \propto 1/p$ der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen eines Moleküls. Daher wächst die Linienbreite zunächst proportional zum Druck, solange $\Delta\nu(p) \ll \nu_0$ ist. Mit der bei einem Referenzdruck p_1 gemessenen Linienbreite $\Delta\nu(p_1)$ ist mit $\Delta\nu(p) = \Delta\nu(p_1) \cdot p/p_1 =: \Delta\nu_1 \cdot p$ auf das Linienmaximum bezogen:

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0}{[(\nu - \nu_0)/(\Delta\nu_1 \cdot p)]^2 + 1}$$

wobei $\alpha_0 := \alpha(\nu_0)$ (Abb. 6a). Bei sehr hohen Drücken ($\Delta\nu \gtrsim \nu_0$) verschiebt sich auch noch das Linienmaximum zu höheren Frequenzen und die Linie wird asymmetrisch (Abb. 6b). Ein breiter Saum entsteht auf der hochfrequenten Seite jeder Linie und kann ein diskretes Spektrum in ein kontinuierliches überführen, wenn der Linienabstand entsprechend klein ist.

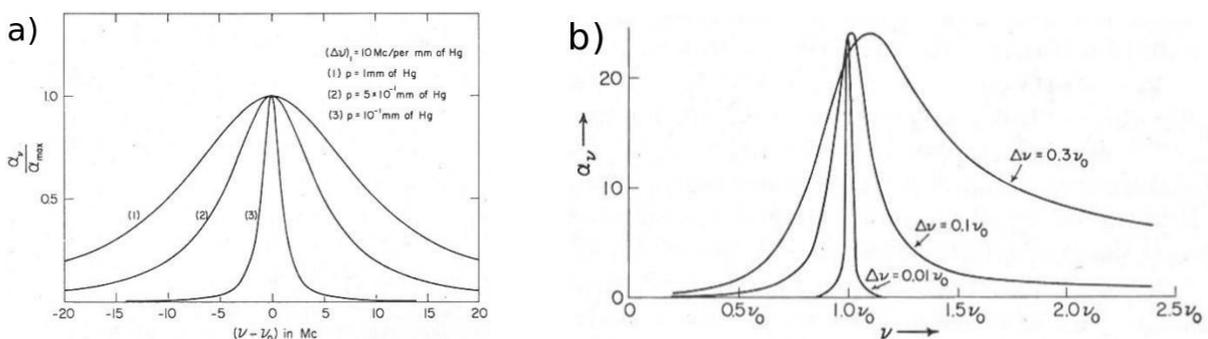


Abb. 6: a) Lorentz-Profil der Druckverbreiterung. b) Van-Vleck-Weisskopf-Profil bei höheren Drücken. $1 \text{ mm Hg} = 1,333 \text{ mbar}$; $1 \text{ Mc/s} = 1 \text{ MHz}$

Dieses Van-Fleck-Weisskopf-Profil erscheint bei Drücken bis ca. 1 bar nur im Mikrowellenbereich, da dafür die Molekülstoßrate vergleichbar mit der Übergangsfrequenz sein muss. Typische Werte für die Druckverbreiterung sind bei Zimmertemperatur ca. $0.3 \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$. 0.3 cm^{-1} entspricht 10 GHz .

⁴ HWHM = engl. half width at half maximum, die halbe Halbwertsbreite

Dieser Wert kann jedoch je nach betrachtetem Molekül, seinem individuellem Übergang sowie dem Stoßpartner (Trägergas, in dem das zu messende Gas verdünnt wird) beträchtlich schwanken. Gegen diesen typischen Wert ist der Rotationslinienabstand des CO₂-Moleküls mit 1.8 cm⁻¹ noch groß. Wir haben es daher selbst bei einem Bar Gesamtdruck noch mit einem Kammspektrum zu tun, wenn die CO₂-Konzentration gering ist.

Sättigungsverbreiterung

Bei höherer Konzentration von CO₂, welche bei höherem Gesamtdruck möglich ist, kommt noch die Sättigungsverbreiterung hinzu. Deren Auswirkung ist in Abb. 7 für eine einzige Linie dargestellt. Der Mechanismus ist folgender: Die Linienmitte sättigt zuerst, d.h. dort wäre dann die e-Funktion des Lambert-Beer-Gesetzes für ein bestimmtes α_0 am Ende der Absorptionszelle der Länge L schon auf praktisch null abgefallen. Da das $\alpha(\nu)$ im Linienflügel aber viel kleiner ist, ist die e-Funktion dort noch nicht viel abgefallen. Erhöht man nun α_0 , passiert in der Linienmitte nicht mehr viel mehr, dagegen ist die e-Funktion mit dem ebenfalls erhöhen $\alpha(\nu)$ in den Linienflügeln nun auch stark abgefallen. Daher erscheint nun die Linie über die abgeplattete Profildfunktion effektiv verbreitert. Über diesen Sättigungsmechanismus können Rotationslinien selbst bei hohem Druck (hier 1 bar) erst beim Übergang von niedriger zu hoher Konzentration von CO₂ miteinander verschmelzen. Das ist im vorliegenden Versuch für das Fitten der Gesamtabsorption als Funktion der Konzentration wichtig, d.h. dass bei niedrigen Konzentrationen sich die Absorption schneller mit der Konzentration ändert, bei höheren Konzentrationen hingegen langsamer, als es durch eine einfache e-Funktion beschrieben werden kann.

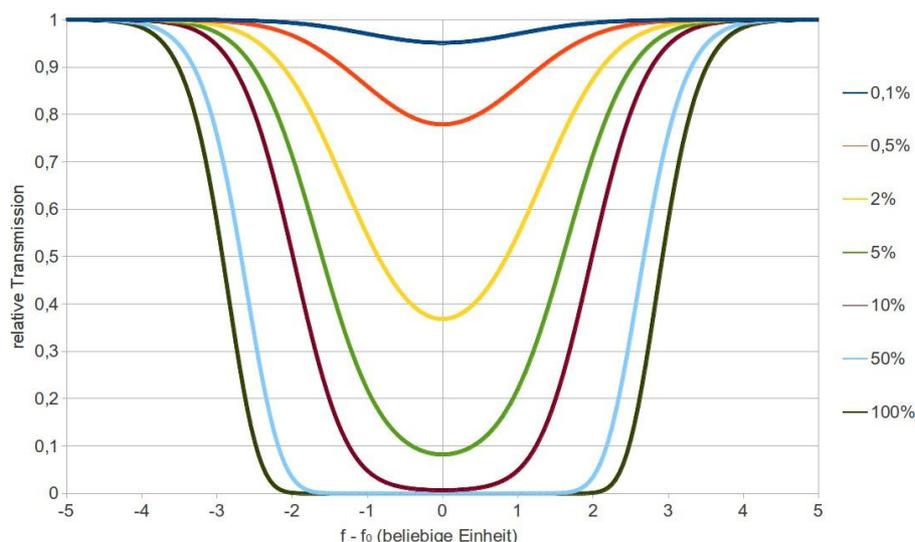


Abb. 7: Übergang einer verbreiterten Absorptionslinie zur Sättigung nach der Lambert-Beer-Gauß-Formel. Jede einzelne Rotationsvibrationslinie wird so weiter verbreitert. Parameter: $\sigma=1, p x =50, \nu_0=0$. Die eingesetzten Konzentrationswerte sind in der Legende angegeben.

Wir drücken diesen Ansatz hier vereinfachend dadurch aus, dass der Lambert-Beer-Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ in Abhängigkeit von der Frequenz ein Gauß-förmiges (Doppler) Linienprofil hat, also:

$$I(C) = I_0 \int_{\nu_1}^{\nu_2} e^{-\alpha(\nu) C L} d\nu' = I_0 \int_{\nu_1}^{\nu_2} e^{-\alpha_0 \exp\left[-\left(\frac{\nu'-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right] C L} d\nu'$$

Alternativ kann auch ein Lorentz- oder Voigt-Profil angesetzt werden. Dabei ist I bzw. I_0 die über die Frequenz integrierte Strahlungsintensität hinter bzw. vor der Absorptionszelle, C die CO₂-Konzentration, L die Länge der Absorptionsstrecke (Zelle), α_0 die Absorptionskonstante in der Linienmitte bei der Konzentration $C = 1$, ν_0 die Frequenz des Bandenursprungs und $\Delta\nu$ die Gaußsche Linienbreite.

Was Sie in diesem Versuch messen und was Sie nicht messen

Der Messaufbau stellt kein Spektrometer dar, sondern einen Gassensor zur Bestimmung der Gaskonzentration. Wir messen nur das Integral über einen Spektralbereich (einer Vibrationsbande), „scannen“ jedoch nicht die einzelnen Linien ab. Daher nehmen wir kein Spektrum auf, sondern setzen nur seine Existenz voraus.

Der atmosphärische Treibhauseffekt

Der Treibhauseffekt ist das bekannteste, kontrovers diskutierte Beispiel für die Erwärmung eines physikalischen Systems durch IR-Absorption. Es handelt sich dabei um ein komplexes Zusammenspiel von Wärmestrahlungs- und -transportvorgängen zwischen der Erdatmosphäre und der Erdoberfläche mit dem Resultat, dass Wärmestrahlung zwischen Erdoberfläche und der mittleren Atmosphäre partiell eingefangen wird und somit die Wärmeabstrahlung in den Weltraum geringfügig verringert wird, was zu einer höheren mittleren Oberflächentemperatur führt. Die Strahlungsvorgänge in der Erdatmosphäre sind in Abb. 8 schematisch dargestellt. Der gesamte Vorgang (abgesehen von Reflexionen) lässt sich aus der Perspektive der drei mitwirkenden Teilsysteme untersuchen:

1. Aus dem **Weltraum** betrachtet absorbiert die Erde im Tagesdurchschnitt genauso viel Strahlung von der Sonne, wie sie wieder in den Weltraum emittiert. Die Solarkonstante beträgt im Weltraum in der Entfernung der Erde von der Sonne: 1368 W/m^2 , davon sind im Mittel ein Viertel wirksam (über alle Breiten sowie über Tag und Nacht gemittelt), also 342 W/m^2 . Davon werden 31.3% sofort in den Weltraum zurückreflektiert (Albedo der Erde inklusive Wolken). Die verbleibenden 235 W/m^2 entsprechen nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz einem schwarzen Körper auf einer Temperatur von etwa 254 K. An der Erdoberfläche misst man aber durchschnittlich 287 K. Beiden Temperaturen entspricht ein leicht verschiedenes Planck-Spektrum im IR-Bereich, was für den Treibhauseffekt von entscheidender Wichtigkeit ist.
2. Etwa die Hälfte der über der Atmosphäre ankommenden solaren Strahlung erwärmt die **Erdoberfläche** (s. Abb. 8). Diese Wärme wird im Infraroten wieder abgestrahlt oder gelangt durch Wärmetransport in die Atmosphäre.
3. Die **Atmosphäre** ist ein komplexes System, in dem sowohl Strahlungs- als auch (meist turbulente) Transportphänomene im Energiehaushalt eine Rolle spielen. Sie ist im optischen Spektralbereich, wo der größte Teil der Sonnenemission stattfindet, weitgehend durchsichtig („atmosphärisches Fenster“) und absorbiert folglich nur einen verhältnismäßig kleinen Teil der Sonnenstrahlung. In der Atmosphäre befinden sich jedoch auch geringe Mengen an Wasserdampf und Spurengasen (den sogenannten Treibhausgasen), die im Infraroten absorbierend sind und fast die gesamte Strahlung von der Erdoberfläche aufnehmen. Da die Atmosphäre ein guter Absorber ist, ist sie auch ein guter Emmitter, und die emittierte Strahlung gelangt wieder zurück in die Erdoberfläche, die Atmosphäre selbst und in den Weltraum. Wegen des hohen Absorptionsvermögens von Erdoberfläche und Treibhausgasen ist der in den Weltraum emittierte Teil der Infrarotstrahlung kleiner als der im Gleichgewicht zwischen Atmosphäre und Erdoberfläche gespeicherte. Das erklärt den oben erwähnten Unterschied zwischen der tatsächlichen Temperatur in Bodennähe und der im Weltraum gemessenen atmosphärischen Strahlung.

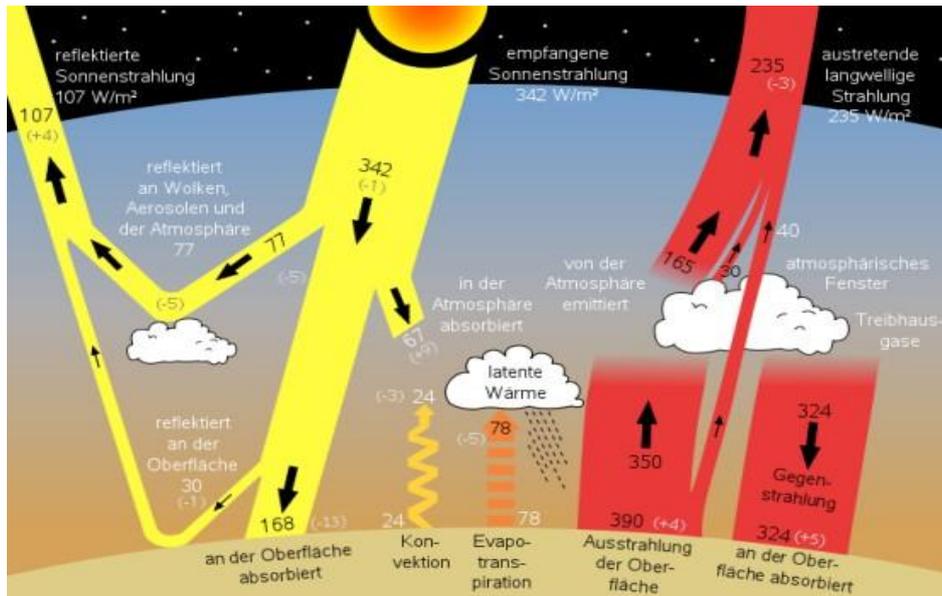


Abb. 8: Strahlungsbilanzkomponenten der Erdatmosphäre, beruhend auf Messdaten von 1997. Die eingeklammerten Zahlen geben die 2006 gemessenen Veränderungen an. Quelle: Wikipedia 2008

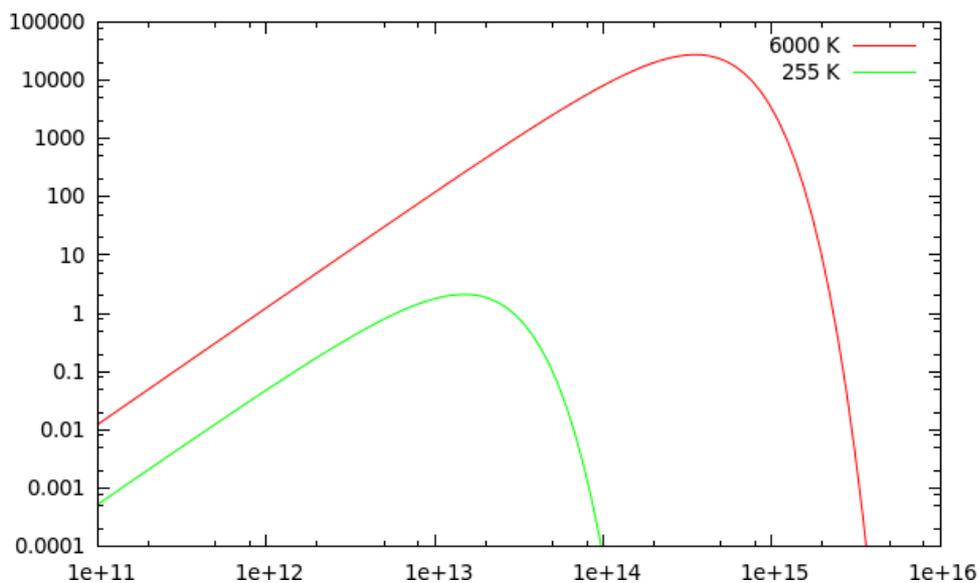


Abb. 9: Vergleich zweier Planck-Schwarzkörperspektren bei 255 K und 6000 K. x-Achse: Frequenz in Hz; y-Achse: Strahlungsleistung in beliebigen Einheiten

Die wichtigsten natürlichen Treibhausgase sind H₂O (Wasserdampf, sowohl optisch als auch IR-aktiv, atmosphärischer Durchschnitt 1,4%), CO₂ (s. oben), CH₄ (Methan, siehe die kontroverse Diskussion über argentinische Viehherden), N₂O (Lachgas) und O₃ (Ozon, vgl. Ozonloch). Sieht man von der Luftfeuchtigkeit ab, machen die übrigen Treibhausgase einen Volumenanteil von unter 1% (stärkster Vertreter ist CO₂ mit ca. 416 ppm*) aus. Wie oben gezeigt, ist CO auch ein guter IR-Absorber, es spielt aber beim Treibhauseffekt so gut wie keine Rolle, da sich seine IR-Absorptionsbande rechts neben der hochfrequenten Flanke des Emissionsspektrums der Erde/Atmosphäre befindet (Abb. 9). Die Gase N₂, O₂ und Ar machen zusammen zwar 99,6% der trockenen Luft aus, sind aber ebenfalls nicht aktiv am Treibhauseffekt beteiligt – warum? Eine ausführlichere Erklärung des Treibhauseffekts finden Sie im oben angegebenen Artikel von S. Bakan und E. Raschke, den Sie zusammen mit dieser Anleitung erhalten haben sollten.

Literaturempfehlungen

Einführende Literatur zum Thema Spektroskopie:

- H. Haken, H. Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, 5., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, 2006.
- Standardwerke der Physikalischen Chemie, z. B. von P. Atkins oder G. Wedler
- Spektrum, 2016.
- R. Feynman: Vorlesungen über Physik, Band 3
- P. Bernath: Spectra of Atoms and Molecules
- Übersichtsartikel zum Thema Treibhauseffekt:
- S.Bakan, E. Raschke: Der natürliche Treibhauseffekt. Dieses Script können Sie sich zusammenmit dieser Anleitung von unserer Praktikumsseite herunterladen.

Alle anderen Themen für die Vorbereitung sind in den Standardlehrbüchern der Experimentalphysik, z. B. Gerthsen oder Bergmann/Schaefer, gut erklärt.

Bildnachweis

- W. Gordy, R. L. Cook: Microwave Molecular Spectra (6)
- Wikipedia 2008 (8), 2013 (4, 5)
- LD Didactic GmbH (2)

Hinweise für die Durchführung

Sicherheitshinweise

- Die Quelle wird heiß, auch wenn man die Wendel noch nicht glühen sieht. Diese nicht berühren, denn es besteht Verbrennungsgefahr.
- Die auf dem Nachbartisch ausliegenden bzw. an den Gasflaschen befestigten Sicherheitsdatenblätter sowie die Betriebsanweisungen an der Wand sind zu lesen und zu beachten.
 - a. Stickstoffflasche
 - b. CO₂-Flasche
 - c. Netzteil
- Die blanken, stromführenden Kontakte des IR-Strahlers dürfen im Betrieb nicht berührt werden.
- Alle Gase sind sparsam zu verwenden, da diese den Luftsauerstoff im Raum verdrängen, und teuer in der Nachbeschaffung sind.
- Das Wasser in den Blubberflaschen ist kein Trinkwasser.
- Die Druckgasflaschen niemals aus den Halterungen entfernen.
- Lehnen Sie die verschiedenen Materialien nicht an die Quelle an. Es besteht Entzündungsgefahr.
- Rufen Sie bitte unverzüglich den Betreuer an, falls es Probleme mit der Gaszufuhr gibt, Schäden auftreten oder Ihnen sonst irgendetwas ungewöhnlich vorkommt.

Verwendung der Proben- und Spülgase

Neben dem Versuchstisch befinden sich eine Druckgasflasche mit bis zu 200 bar Stickstoff und eine weitere mit bis zu ca. 50 bar CO₂. Die dazugehörigen Druckminderer werden vom Betreuer vor dem Versuch geprüft und eingestellt. Die Flaschengase sollten möglichst nur mit dem **kleinen rechten Hahn** des Druckminderers entnommen werden (blauen Verteilerhahn an der Wand öffnen). Die Drehrichtung ist auf dem Hahn gekennzeichnet. Sollte sich das Ventil des Druckminderers während des Versuchs von selbst schließen, so drehen Sie bitte **vorsichtig den großen Hahn** an der Unterseite des Druckminderers im Uhrzeigersinn auf, um den Auslassdruck etwas zu erhöhen. Sie haben den Druck richtig eingestellt, wenn das Wasser in der Blubberflasche leise und gleichmäßig blubbert, bzw. wenn der Stempel der CO₂-Spritze gerade beginnt, sich zu bewegen.

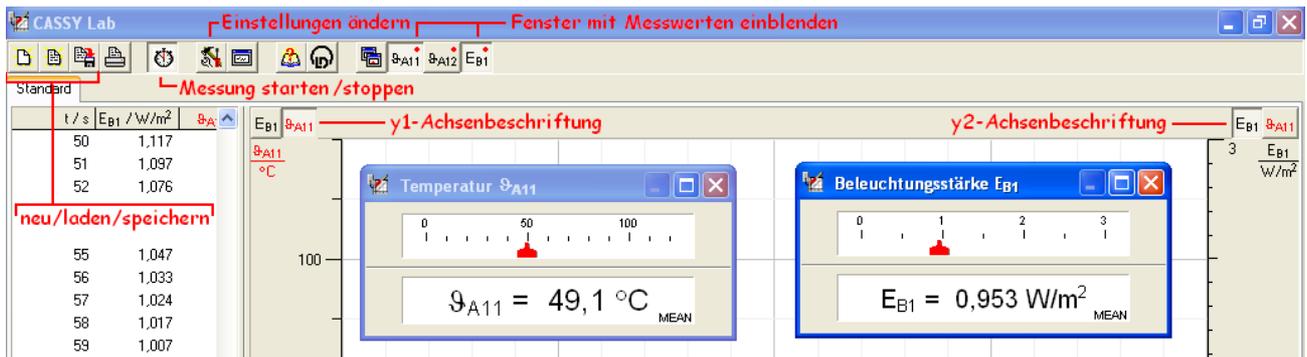
VORSICHT: Nach der Gasentnahme aus der CO₂-Flasche immer den (letzten) kleinen Hahn sofort wieder zudrehen! Bei der Stickstoffflasche den blauen Hahn an der Wand immer wieder zudrehen (und verifizieren, dass der zweite Hahn immer zuge dreht ist (ist mit Tape gesichert)!). Nach Versuchsbeendigung die großen Hauptventile beider Gasflaschen fest zudrehen!

Netzgerät für die IR-Strahler:

- **VORSICHT:** Die auf dem Hinweiszettel an der Wand angegebene maximale Stromstärke von 8.5 A darf nicht überschritten werden (die Regelung für den Maximalstrom ist auf diesen Wert festgesetzt, das Potentiometer dazu ist arretiert worden und darf nicht manipuliert werden!) !
- Bei Strömen unter ca. 3 A bricht die Stromversorgung zusammen und das Netzgerät muss neu gestartet werden (Stromregler in mittlerer Position).

CASSY Lab

Das Programm, mit dem Sie Ihre Daten aufzeichnen, heißt CASSY Lab und bietet zahlreiche Möglichkeiten, verschiedene Messgrößen simultan über einen vorgegebenen Zeitraum zu erfassen und als Diagramm zu plotten. Der folgende Screenshot veranschaulicht die wichtigsten Funktionen.



Das Programm wird durch einen Doppelklick auf das Icon „Messung.lab“ auf dem Desktop gestartet. Damit Sie sich nicht erst in CASSY Lab einarbeiten müssen, befindet sich auf dem Desktop eine Dummy-Messdatei namens „Messung.lab“, in der alles bereits richtig eingestellt ist.

Durchführung

Messaufgaben

1. Beobachtung des Einschaltvorgangs der IR-Quelle

Zur Vorbereitung schaltet der Betreuer die Stromquelle kurz ein, um die maximale Stromstärke I_{max} zu überprüfen. Sie sollte von der Stromregelung des Netzteils auf <8.5 A begrenzt sein.

Warnhinweis:

Bitte diese Einstellung nicht manipulieren, da sonst die Wendel durchschmelzen kann!

Stellen sie die kalte IR-Quelle in ca. 1 cm Entfernung von der Absorptionszelle auf (gemeint ist der Abstand Zellenfenster – Spiegelkante der Quelle), sowie den Detektor ca. 1 cm Entfernung von dem Austrittsfenster der Zelle. Starten Sie mit CASSY Lab eine neue Messung. Schalten Sie die Stromquelle ein und messen Sie die Beleuchtungsstärke so lange, bis die Beleuchtungsstärke sich nicht mehr ändert (etwa 500 s). Achten Sie während der Messung darauf, dass am Ort der Quelle kein Luftzug entsteht (sich bewegende Personen, öffnen der Labortür oder Fenster usw.) Speichern Sie die Messung unter einem sinnvollen Dateinamen ab.

2. IR-Transmission verschiedener Materialien

Fahren Sie nun den Detektor so nah an die Quelle heran, dass die Beleuchtungsstärke 900 – 1000 mW/m² beträgt. Sie bekommen vom Betreuer verschiedene Materialien ausgehändigt, deren IR-Transmission in der Auswertung bestimmt werden soll:

- PE-Folie (Fenstermaterial),
- Orange Hochtemperatur-Filterfolie,
- Violette Hochtemperatur-Filterfolie,
- Tissue-Papiertuch,
- Schreibpapier.

Wenn Sie sich die Reihenfolge der getesteten Materialien aufschreiben, müssen Sie nicht für jedes Material eine neue Messung starten. Allerdings ist der Computer schon alt und unzuverlässig, sodass besser einzelne, kürzere Messungen abgespeichert werden sollten. Beginnen Sie mit den Folien. Eine Messung läuft wie folgt ab: Messen Sie zunächst die Beleuchtungsstärke ohne Probe, bis diese

für etwa 30 Sekunden keine Änderungen außer statistischer Schwankungen mehr zeigt. Bringen Sie dann die Probe in den Strahl (**in möglichst steilem Anstellwinkel an den Detektor lehnen**) und warten Sie wieder auf Stationarität.

3. Konzentrationskalibrierung

Installieren Sie die Absorptionszelle und fahren Sie die IR-Quelle bis auf ca. 1 cm (Abstand Kante – Kante) an das Eintrittsfenster heran. Fluten Sie die Zelle eine halbe Minute lang mit Stickstoff, um den Zelleninhalt vollständig auszutauschen. Bewegen Sie den Detektor bis auf etwa 2 mm an das Ausgangsfenster heran und suchen Sie mit Hilfe der Verschiebetische den Punkt mit der höchsten Beleuchtungsstärke. Reduzieren Sie ggf. die Stromstärke, um die Beleuchtungsstärke unter 1 W/m^2 zu halten (Gebrauchs- und Sicherheitshinweise für die Stromquelle auf Seite 12 beachten). **WICHTIG: Die Stromstärke darf ab jetzt nicht mehr geändert werden!**

Ziel dieser Aufgabe ist die Ermittlung einer Kurve, anhand derer Sie später aus den Absorptionswerten die CO_2 -Konzentration in der Zelle bestimmen können. Dazu müssen Sie die IR-Transmission mit und ohne CO_2 für verschiedene bekannte Volumenkonzentrationen $V_{\text{Gas}} / V_{\text{Zelle}}$ messen. Die Länge der Absorptionszelle beträgt $x=15 \text{ cm}$, ihr Innendurchmesser $d=3,93 \text{ cm}$.

- Bitte beachten Sie die Gebrauchs- und Sicherheitshinweise für die Gase auf Seite 12.
- Starten Sie eine neue CASSY-Messung der Beleuchtungsstärke (Messbereich bis 1 W/m^2).
- Aus der vorhergehenden Messung noch eine weitere Minute die Baseline mit reinen Stickstoff aufzeichnen. Währenddessen die neue CO_2 -Spritzenfüllung vorbereiten wie folgt (lassen Sie es sich einmal zeigen):
- Öffnen Sie die CO_2 -Flasche vorsichtig, um evtl. im Schlauch vorhandene Luft abzulassen und für die Spritzenfüllung einen relativ schwachen Fluss einzustellen (mit der „Daumen-Ohr-Methode“).
- Hängen Sie eine Schlauchklemme an den Flaschenschlauch (mit einer passenden Schlaucholive) und expandieren die Spritze bis zum genauen Volumen (zu bevorzugen bei der großen Spritze bei großen Volumina). Alternativ (zu bevorzugen bei der kleinen Spritze): Stecken Sie die Spritze mit dem Spritzenschlauch in die übergroße Schlaucholive, sodass der Schlauch umspült wird, während die Spritze ein paarmal ausgiebig expandiert (langsam, damit keine Luft angesaugt wird, besonders wichtig bei der großen Spritze mit großen Volumina) und wieder kontrahiert wird (um die vorher im Spritzenschlauch befindliche Luft zu entfernen), beim letzten Mal bis zum genauen Volumen. Füllen Sie so zuerst 1 ml (später X ml) CO_2 ein. Klemmen Sie den Spritzenschlauch ab, schließen Sie den CO_2 -Hahn und ziehen Sie die Spritze mit dem Schlauch wieder aus der Olive.
- Öffnen Sie den Spritzenschlauch noch einmal kurz, damit ein eventueller Überdruck entweichen kann. (Nicht notwendig bei der Umspülmethode von oben.) Korrigieren Sie dabei vorsichtig das Volumen, falls Sie zu viel Gas abgemessen haben.
- Ziehen Sie den Einlassschlauch vorsichtig von der Zelle ab und stecken Sie den Schlauch der Spritze auf den Einlassstutzen. Lösen Sie die Schlauchklemme und drücken Sie den Inhalt der Spritze schnell in die Zelle hinein.
- Klicken Sie mit rechts auf den Plot und benutzen Sie CASSYs Mittelwertfunktion, um die durchschnittliche Beleuchtungsstärke vor der CO_2 -Zufuhr zu bestimmen. Notieren Sie den Mittelwert in Ihrem Messprotokoll.
- Bestimmen Sie etwa 30 Sekunden nach der CO_2 -Zufuhr den Mittelwert der Beleuchtungsstärke im Absorptionsfall über eine Minute und notieren Sie auch diesen.

- Wechseln Sie wieder den Einlassschlauch und spülen Sie die Zelle mit Stickstoff, bis die Beleuchtungsstärke konstant ist. Drehen Sie den Stickstoff ab und warten noch bis sich die vorherige Temperatur wieder eingestellt hat. Lassen die Messung dann noch eine Minute weiterlaufen. Insgesamt haben Sie dann eine OFF-ON-OFF-Messung (2x baseline, 1x sample) gemacht. Das ist bei den Driften im Minutenbereich das Genaueste für diese relativ kurze Zeitspanne.
- Speichern Sie danach die Messung ab.

Wiederholen Sie die Messung mit 2, 3, 4, 5, 10 ml (kleine Spritze), 15, 20, 30, 45 und 60 ml (große Spritze). Führen Sie eine weitere Messung von Beleuchtungsstärke und Temperatur (Messbereich 0 bis 120 °C) durch, bei der Sie die CO₂-Flasche direkt an die Zelle anschließen und diese langsam bis zur Sättigung mit CO₂ füllen. Nach der letzten Messung muss die Flasche wieder abgenommen und die Zelle so lange gespült werden, bis die ursprüngliche Beleuchtungsstärke wieder erreicht ist.

4. Spektrometrische Konzentrationsbestimmung des CO₂-Gehalts der Luft

Lüften Sie den Praktikumsraum mindestens 1 Minute lang. Schließen Sie das Fenster und starten Sie eine neue CASSY-Messung. Wenn die Beleuchtungsstärke sich nicht mehr ändert, nehmen Sie den Auslassschlauch aus der Blubberflasche und benutzen Sie den Gummibalg, um die Zelle mit Luft zu füllen, bis sich die Beleuchtungsstärke nicht mehr ändert. Bestimmen Sie wie zuvor die Mittelwerte für I_0 und I_{Luft} und spülen Sie abschließend die Zelle wieder gründlich mit N₂.

5. Zusatzversuch: Optische Emission der IR-Quelle

Ab welcher Wendeltemperatur tritt sichtbares Licht auf? Um diese Frage zu untersuchen, muss die IR-Quelle von der Absorptionszelle entfernt werden, damit man die Wendel gut sehen kann. Verdunkeln Sie den Raum, damit sich die Dunkeladaptation Ihrer Augen einstellen kann, schalten Sie den Monitor des Messcomputers ab und verdecken Sie das Display des Netzgeräts. Erhöhen Sie nun langsam kontinuierlich den Heizstrom (Maximum 8.5 A!), oder erniedrigen Sie ihn falls er schon maximal war und beobachten Sie dabei die Wendel. Notieren Sie sich den Grenzwert, ab dem Sie die Wendel gerade sehen oder gerade nicht sehen können. Jeder Teilnehmer der Gruppe kann so einmal die Grenze seines individuellen Sehvermögens für „tiefrotes“ Licht bestimmen und sehen, ab wann das menschliche Auge die elektromagnetischen Wellen als Licht erkennt und notieren Sie sich den Stromwert. Notieren Sie sich auch die maximale Stromstärke der Wendel.

Auswertung

1. Zeitkonstante der IR-Quelle und Drifteffekte

Bevor es an die eigentliche Auswertung geht, müssen die gemessenen Rohdaten vorbereitet werden. Die Messkurve zeigt einen exponentiell abklingenden Einschaltvorgang (augenscheinlich glatte Messkurve) und steigt danach noch über einen Zeitraum von einigen 100 Sekunden weiter an (verrauschte Kurve). Offenbar sind die Messwerte im „exponentiellen“ Bereich mit einem Driftanteil⁵ überlagert, der vorder Auswertung von der Messreihe in Form von Geradenintervallen subtrahiert werden oder gleich mit angefittet werden kann, indem man für ihn auch eine nichtlineare Funktion annimmt, z.B. ebenfalls eine oder mehrere exponentielle Formen.

Dazu muss man den Driftanteil jedoch kennen. Die folgende Anleitung bezieht sich auf die in Abb. 10 dargestellte Beispielmessung. Nach Anschalten der Glühwendel erhitzt sich nicht nur diese, sondern auch die Zelle. Sie strahlt dann auch thermisch in Richtung des Detektors ab. Weiterhin erwärmt sich auch das Detektorgehäuse (es hat einen großen Querschnitt, der den Ausgangsquerschnitt der Absorptionszelle abschließt), und somit auch der Detektorchip selber, der somit seine Empfindlichkeit ändert. Dies kann schnell gesehen werden, wenn man ihn während der Messung berührt. Diese Aufwärmungen erfolgen solange, bis ein Wärmegleichgewicht der gesamten Apparatur erreicht ist. Man kann über die Aufstellung eines dies beschreibenden Differentialgleichungssystems sehen, dass die Lösung für jeden Teil wieder eine Exponentialfunktion sein muss, jedoch mit größeren Zeitkonstanten als die der Wendel.

Somit ist klar, wie die relativ langsamen Raumtemperaturschwankungen selbst bei Erreichen des Gleichgewichts zu sehr niederfrequentem Rauschen, also zu nichtsystematischen Driften, führen.

Auf der Seite der Glühwendel kann es auch zu systematischen Veränderungen des Stromes kommen, indem z.B. die Parameter der Regelungselektronik aufgrund einer Erwärmung des Gerätes nach Einschalten in eine Richtung driften.

Entsprechend obigen Ausführungen für den Aufwärmvorgang der Messapparatur könnte man also auch den Ansatz

⁵ Drift ist in der Messtechnik eine langsame und unerwünschte Änderung mit der Zeit also Rauschen bei extrem niedrigen Frequenzen. Dessen Amplitude kann größer als die des Rauschens bei mittleren und hohen Frequenzen sein.

$$f(t) = f(\infty) \cdot \left(1 - c \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Wendel}}\right) - b \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Zelle}}\right) - a \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Detektor}}\right) \right)$$

wählen, wobei $a + b + c = 1$, und fünf Parameter an die rohe Messdatenreihe fitten. Es steht Ihnen zur Auswahl, ob Sie diesen Weg versuchen wollen oder den im Folgenden beschriebenen vereinfachten Ansatz wählen.

Ein erster Anhaltspunkt dafür ist der Bereich nach ca. 400 Sekunden, in dem die Messkurve (abgesehen vom Rauschen und Driften) keine erkennbare Steigung mehr zeigt. In diesem stationären Bereich müssen die Ursachen für die Driften der Apparaturteile in einen Quasi-Gleichgewichtszustand geraten sein.

Im Zeitintervall zwischen dem exponentiell abklingenden Anstieg der Beleuchtungsstärke und dem stationären Bereich könnte man die Drift auch in guter Näherung aus drei linearen Abschnitten unterschiedlicher Steigung zusammensetzen. Das ist vielleicht einfacher, als der Mehrfachexponentialansatz.

Zur abschnittswisen Subtraktion des Driftanteils gehen Sie am besten so vor:

- Die langlebigste Drift muss zuerst abgezogen werden. Finden Sie den Zeitpunkt t_1 , ab dem die Messkurve keine erkennbare Drift mehr zeigt. Damit steht das Zeitintervall $[0, t_1]$ für die erste Subtraktion fest.
- Subtrahieren Sie von allen Messwerten eine abschnittsweise lineare Funktion

$$g_1(t) := \begin{cases} m_1 t & , 0 \leq t \leq t_1 \\ g_1(t_1) & , t > t_1 \end{cases}$$

und variieren Sie m_1 , bis die korrigierte Messkurve in einem Zeitintervall $[t_2, \text{Ende}]$, $0 \leq t_2 \leq t_1$, bis auf statistische Schwankungen stationär ist.

- t_2 ist Ihr neues Intervallende für die Subtraktion der zweiten Gerade $m_2 t$. Subtrahieren Sie auf diese Weise drei Geraden von der Messkurve. Diese sollte am Ende nur noch aus einem

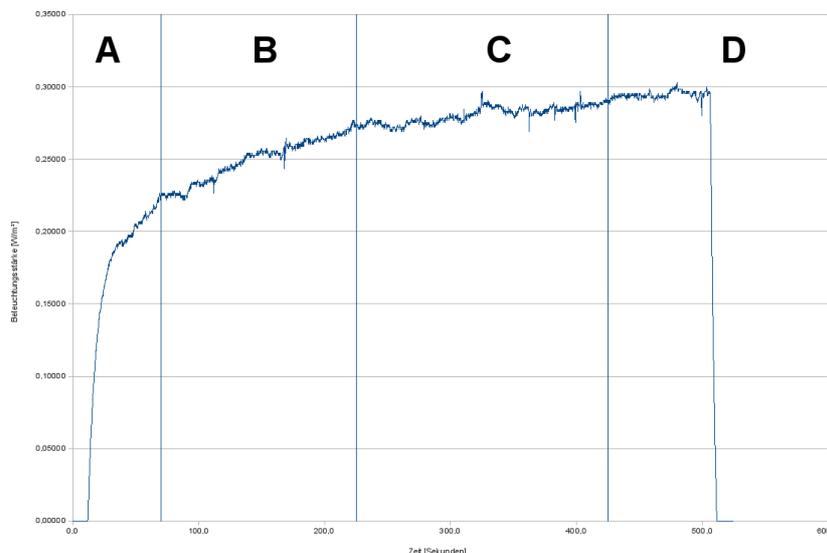


Abb. 10: Beispielmessung mit Aufteilung nach verschiedenen starken Drifteffekten. A: Nach dem exponentiell abklingenden Anstieg bleiben die Drifteffekte übrig. B, C: Hier fällt jeweils ein Drifteffekt weg. D: Gleichgewichtszustand und Abschalten der Quelle.

exponentiell abklingenden Anstieg und einem konstanten Anteil bestehen.

- Bei dem beschriebenen Verfahren spielen die Ordinatenwerte der ersten beiden Driftgeraden keine Rolle. Bei der letzten Driftgerade sollten Sie aber einen Ordinatenwert b_3 addieren, damit der Anstieg der Kurve bei 0 beginnt. Dies ist nötig, damit Sie Frage 2 richtig beantworten können.

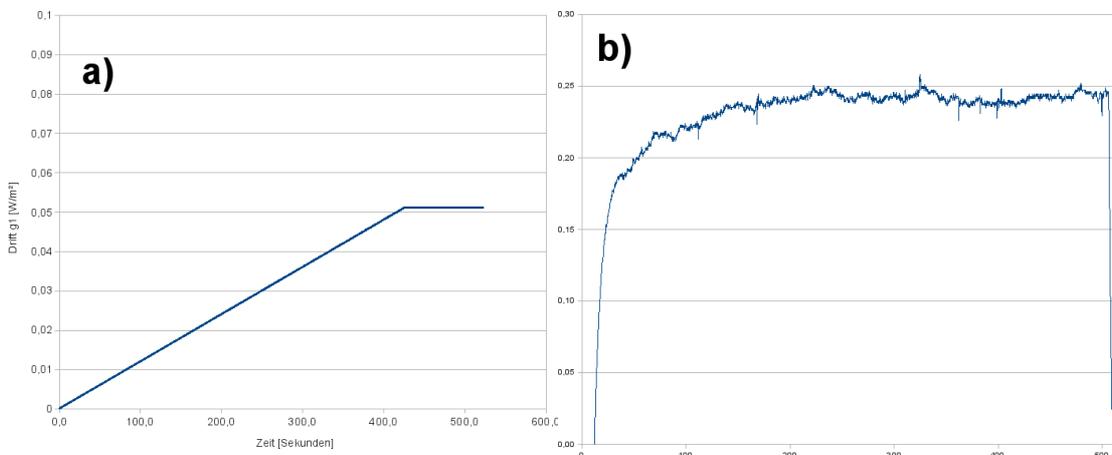


Abb. 11: a) Die Funktion $g_1(t)$ für obige Beispielmessung. $m_1 = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$.

b) Beispielkurve nach Subtraktion von g_1 . Der stationäre Bereich beginnt nun schon bei Abschnitt C.

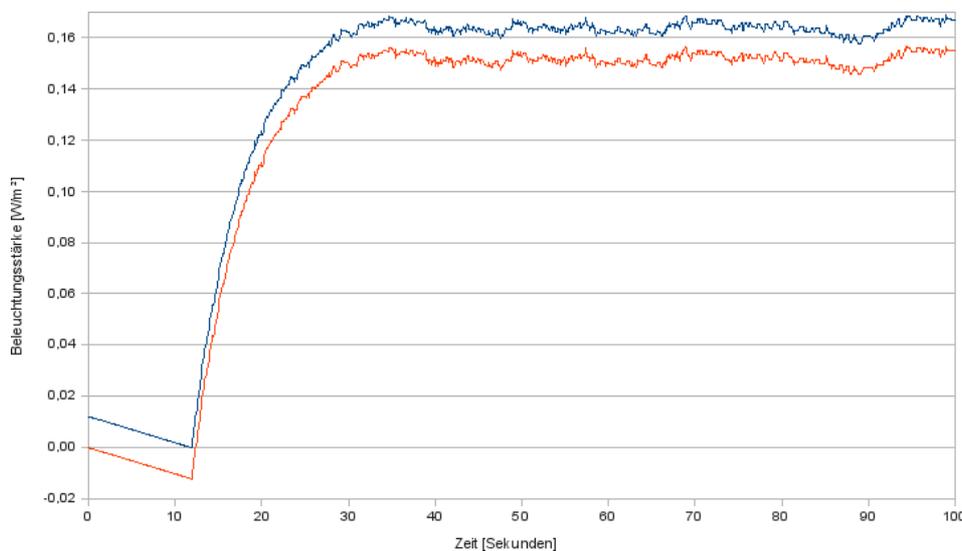


Abb. 12: Die untere Kurve ist die Beispielmessung nach Abzug aller 3 Driftgeraden. Die obere Kurve geht aus dieser durch Wahl des Ordinatenwertes $b = -0,1214 \text{ W}/\text{m}^2$ hervor.

Beantworten Sie zur Untersuchung der Drifteffekte noch folgende Fragen:

1. Was könnten die Ursachen für die unerwünschten Drifteffekte sein? Analysieren Sie den Weg der Energie vom Netzgerät bis zum Detektor – irgendwo dazwischen müssen die Ursachen verborgen sein. Weitere Anhaltspunkte könnten die unterschiedlichen „Lebensdauern“, also die im Mehrfachexponentialansatz beschriebenen Zeitkonstanten, der Drifteffekte sein.
2. Wie groß ist die relative Abweichung der gemessenen von den korrigierten Werten nach 100 s, 200 s, 300 s?
3. Wie lange muss man warten, bis die Messgenauigkeit dauerhaft $\geq 97\%$ ist? Berechnen Sie hierzu den Mittelwert aus jeweils 100 Messwerten und teilen Sie diesen durch den Mittelwert der Messwerte im stationären Bereich $t > t_I$.
4. Was ist das optimale Zeitintervall für die Anpassung der nachfolgend beschriebenen Fitfunktion $f(t)$? Setzen Sie den Zeitnullpunkt auf den ersten Wert dieses Intervalls, um die Bedingung $f(0)=0$ zu erfüllen.

Die eigentliche Auswertung besteht nun darin, eine Funktion $f(t) = c[1 - \exp(-t/\tau)]$ an die korrigierte Messreihe anzupassen (engl. *fit*), d.h. die Größen c und τ so zu bestimmen, dass $f(t)$ mit dem Verlauf der Messkurve übereinstimmt. Die Konstante c dient dabei nur der Skalierung der Funktion auf den korrigierten Messwertebereich und **ist bereits bekannt**. Physikalisch interessant ist nur die Bestimmung der Zeitkonstante τ . Man kann entweder, z. B. mit Hilfe einer Office-Tabelle, geschickt raten oder mit einem mathematischen Verfahren (z. B. der Methode der kleinsten Quadrate von **C. F. GAUSS**) numerisch nähern. Numerische Fit-Algorithmen gibt es in allen gängigen mathematischen Hilfsprogrammen, z. B. `gnuplot`.

2. IR-Absorption und -Emission von verschiedenen Materialien

Erstellen Sie ein Diagramm mit den gemessenen Beleuchtungsstärke-Kurven, diskutieren Sie ihren Verlauf und vergleichen Sie sie miteinander. Tragen Sie für jedes Material den Minimalwert der Beleuchtungsstärke sowie deren Durchschnittswert im stationären Bereich in eine Tabelle ein und berechnen Sie für beide Werte die entsprechenden Transmissionswerte I/I_0 des Materials.

3. IR-Absorption in CO₂ bei bekannter Konzentration

Rechnen Sie die eingefüllten Volumina in CO₂-Konzentrationen um. Gehen Sie bei der Messung so vor: Messen Sie die Leistung durch die vorher mit Stickstoff gespülte Zelle für eine Minute, füllen dann die entsprechende Menge CO₂ ein und lassen die Messung für 1-2 Minuten weiterlaufen. Dann spülen Sie mit Stickstoff und lassen die Messung noch eine weitere Minute laufen. Insgesamt haben Sie dann einen trogförmigen Verlauf der Leistung. Bestimmen Sie mit Cassy alle drei Mittelwerte und schreiben Sie sie auf. Bitte plotten Sie in der Auswertung auch diese Rohdaten für eine Gruppe von Konzentrationen zusammen in verschiedenen Farben (Empfehlung: in zwei Plots, damit es nicht zu viele auf einmal sind). Berechnen Sie die relativen Transmissionswerte aus den gemessenen Leistungen und stellen Sie alles in einer Tabelle zusammen und tragen diese als Punkte in einem Diagramm in Abhängigkeit von der Konzentration auf. Plotten Sie separat auch die Rohdaten ihrer Transmissionsmessung von Luft.

Um mit Hilfe dieser Messwerte die Transmission bei jeder beliebigen Konzentration bestimmen zu können, müssen Sie eine Kurve an die Messpunkte anfitzen. Dazu benötigen Sie die Lambert-Beer-Gauß-Funktion $g_S(\nu)$ (vgl. Abb. 7). Der durchgeführten Transmissionsmessung entspricht im Modell eine Integration über diese Funktion. Das Integral lässt sich mit Hilfe einer Office-Tabelle näherungsweise berechnen, oder z.B. indem Sie einen Code in Python oder Julia programmieren:

- Berechnen Sie für jede gemessene Konzentration die Funktionswerte der Lambert-Beer-Gauß-Funktion, z.B. in einer Office-Tabelle oder mit Python oder Julia (etwa wie in Abb. 7 mit ν im Bereich von -10 bis 10 ; $\nu_0 = 0$). Setzen Sie $\Delta\nu = 1$ und bauen Sie $\alpha_0 L$ als variierbaren Parameter ein.
- Nähern Sie das Integral durch das Produkt aus Schrittweite mal Summe über alle Funktionswerte.
- Die so ermittelten Integralwerte $T(C)$ (C : Konzentration) sind ein Maß für die Stärke der Transmission in der Zelle und nun damit als Fit-Funktion zu vergleichen.
- Da die Detektorcharakteristik breiter als die CO₂-Bande ist, erreicht den Detektor selbst bei einer CO₂-Konzentration von 100% noch ca. 40% der IR-Leistung ohne CO₂, was dem Transmissionswert $T(100\%)$ entspricht, einem Offset. Um eine Deckung der Fitfunktion mit den Meßwerten zu erzielen, muss diese Messkurve $T_{rel}(C)$ noch mit einem konstanten

Skalenfaktor $T(0\%) - T(100\%)$ (<1) gestreckt werden:

$$T_{rel}(C) := \frac{T(C) - T(100\%)}{T(0\%) - T(100\%)}$$

- Umgekehrt kann man auch die Fit-Funktion stauchen, um sie an die Messwerte anzupassen.
- Variieren Sie abschließend den Parameter $\alpha_0 L$ in der Fit-Funktion, bis die Kalibrationskurve optimal an die Messpunkte angepasst ist (kleinste Quadratsumme der Differenzen).

Stellen Sie die Messpunkte und die Fitkurve so in einem gemeinsamen Diagramm dar. Beantworten Sie abschließend die folgenden 4 Fragen:

1. Für welche Konzentrationen hat das Spektrometer die höchste Empfindlichkeit?
2. Welche minimale Konzentration lässt sich noch mit einer Unsicherheit von 10% bestimmen?

Dazu folgende Überlegung: Ist die Apparatur im Gleichgewicht (im Sinne von Aufgabe 1), so wird die Empfindlichkeit des Spektrometers lediglich durch statistisches Rauschen und thermische Schwankungen begrenzt (in Ihren Messreihen erkennbar als „Breite“ der Kurve und gelegentliche niederfrequente Ausreißer). Das Rauschen trägt bereits nach einer Messung von z. B. 10 Sekunden nicht mehr nennenswert zum Mittelwert bei; die thermischen Schwankungen aber haben eine typische Lebensdauer von etwa 10 bis 100 Sekunden und können so den Mittelwert selbst nach einer Viertelstunde Gleichgewicht noch beeinflussen.

Bilden Sie in den stationären Bereichen Ihrer Messreihen verschiedene Mittelwerte – Sie werden bemerken, dass die Mittelwerte je nach Zeitintervall, über das gemittelt wird, leicht unterschiedlich ausfallen. „Spielen“ Sie ein wenig mit den von Ihnen aufgenommenen Messreihen herum und schätzen Sie so die Genauigkeit ab, mit der Sie den Mittelwert nach einer typischen Messung von z. B. 10 Minuten noch bestimmen können. ACHTUNG: Dies ist nicht der von CASSY Lab angezeigte Fehler des Mittelwerts!

Eine Transmissionsmessung hat also eine Unsicherheit von 10 %, wenn die Differenz der gemittelten Signale mit und ohne Absorbergas das Zehnfache der abgeschätzten Ungenauigkeit beträgt. Gehen Sie zur Beantwortung der Frage 2 so vor: Legen Sie aufgrund Ihrer Messungen einen typischen Wert der Beleuchtungsstärke für die gespülte Zelle fest, bestimmen Sie für den CO₂-Absorptionsfall den dazugehörigen Wert, der der Forderung nach 10 % Ungenauigkeit genügt, und berechnen Sie den entsprechenden CO₂-Transmissionswert durch Division. Welcher Konzentration dieser Transmissionswert entspricht, können Sie leicht mit Ihrer Lambert-Beer-Gauß-Modellkurve herausfinden: Variieren Sie bei einem Ihrer Modellwerte die Konzentration so lange, bis der berechnete Transmissionswert mit dem abgeschätzten übereinstimmt. Da das Modell innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalls den selben (gerundeten) Transmissionswert liefert, müssen Sie die Mitte dieses Intervalls als Ergebnis betrachten und die halbe Intervalllänge als Unsicherheit.

Beispiel: Der von Ihnen abgeschätzte Transmissionswert mit 10 % Ungenauigkeit liegt bei 97,7 %. Ihr Modell sagt mit dem zuvor bestimmten Modellparameter $p \times$ diesen Transmissionswert für Konzentrationen von z. B. 231 ppm bis 236 ppm voraus. Die gesuchte Konzentration hat also den Wert (233 ± 2) ppm.

3. Könnte man mit diesem Spektrometer den CO₂-Gehalt der Luft bestimmen?
4. Ist das für die Simulation verwendete Modell realistisch? Untersuchen Sie die dem Modell zugrunde liegenden Annahmen, finden Sie nichtideale Eigenschaften im Versuchsaufbau usw.
5. Diskutieren Sie den gemessenen Temperaturanstieg bei vollständig gefüllter Zelle.

4. Messung der CO₂-Konzentration in der Raumlufte durch IR-Absorption

Bestimmen Sie mit Hilfe der Kalibrationskurve aus Aufgabe 3 für jeden Gruppenteilnehmer die CO₂-Konzentration bei flacher und tiefer Atmung. Gehen Sie für jede Messung so vor:

- Berechnen Sie wie in Aufgabe 3 den Wert der relativen Transmission.
- Bestimmen Sie mit Hilfe Ihres Modells die zugehörige Konzentration. Gehen Sie vor wie in den Erläuterungen zu Aufgabe 3, Frage 2 erklärt.
Vergleichen Sie das Ergebnis in der Einheit ppm mit dem Literaturwert.

5. Zusatzversuch

Bestimmen Sie für jeden Gruppenteilnehmer die Temperatur, die die Wendel hatte, als sie im Dunkeln sichtbar wurde. Die Höchsttemperatur der Wendel lässt sich indirekt über den Heizstrom berechnen. Es gilt näherungsweise:

$$T[K] = 79 \frac{K}{A} \cdot I + 202 K$$

Ordnen Sie diese Temperaturen anschließend den jeweiligen Wellenlängen zu. Bestimmen Sie außerdem mit der maximalen Stromstärke der Wendel die Höchsttemperatur und ordnen Sie auch dieser eine Wellenlänge zu. Geben Sie in beiden Fällen den gewichteten Mittelwert über alle Gruppenteilnehmer an.

---Anzeige---

Sie finden diesen Versuch interessant und möchten mehr über die Möglichkeit erfahren, molekulare Gase spektroskopisch zu untersuchen? Dann überlegen Sie doch einmal, in Ihrem Masterstudiengang den **Schwerpunkt Molekülphysik** zu wählen. Dort gibt es u. a. die zwei Vorlesungen „**Molecular Physics**“, in denen Sie lernen können, wie man unter voller Ausschöpfung der Möglichkeiten eines überschaubaren Methodenkreises (Quantenmechanik und Molekülsymmetrie) tief greifende Erkenntnisse über den Aufbau, die Entstehung und die quantenmechanischen Eigenschaften von Molekülen gewinnen kann.

Molekülspektroskopie ist auch einer der Forschungsschwerpunkte am I. Physikalischen Institut. Im Zuge von „Molecular Physics“ gibt es regelmäßig Laborführungen, bei denen Sie hautnah erfahren können, wie unsere Forscher der chemischen Zusammensetzung der interstellaren Materie auf der Spur sind. Hier werden die Spektren im Labor synthetisierter Moleküle als „Fingerabdruck“ zum Vergleich mit astronomischen Beobachtungen gemessen. Bei erfolgreichem Vergleich wird klarer, welche astrochemischen Prozesse zur Entstehung dieser Moleküle im Weltall geführt haben könnten, und im Rückschluss lässt sich damit unser Verständnis der Entstehung von Sternen und Galaxien erweitern.