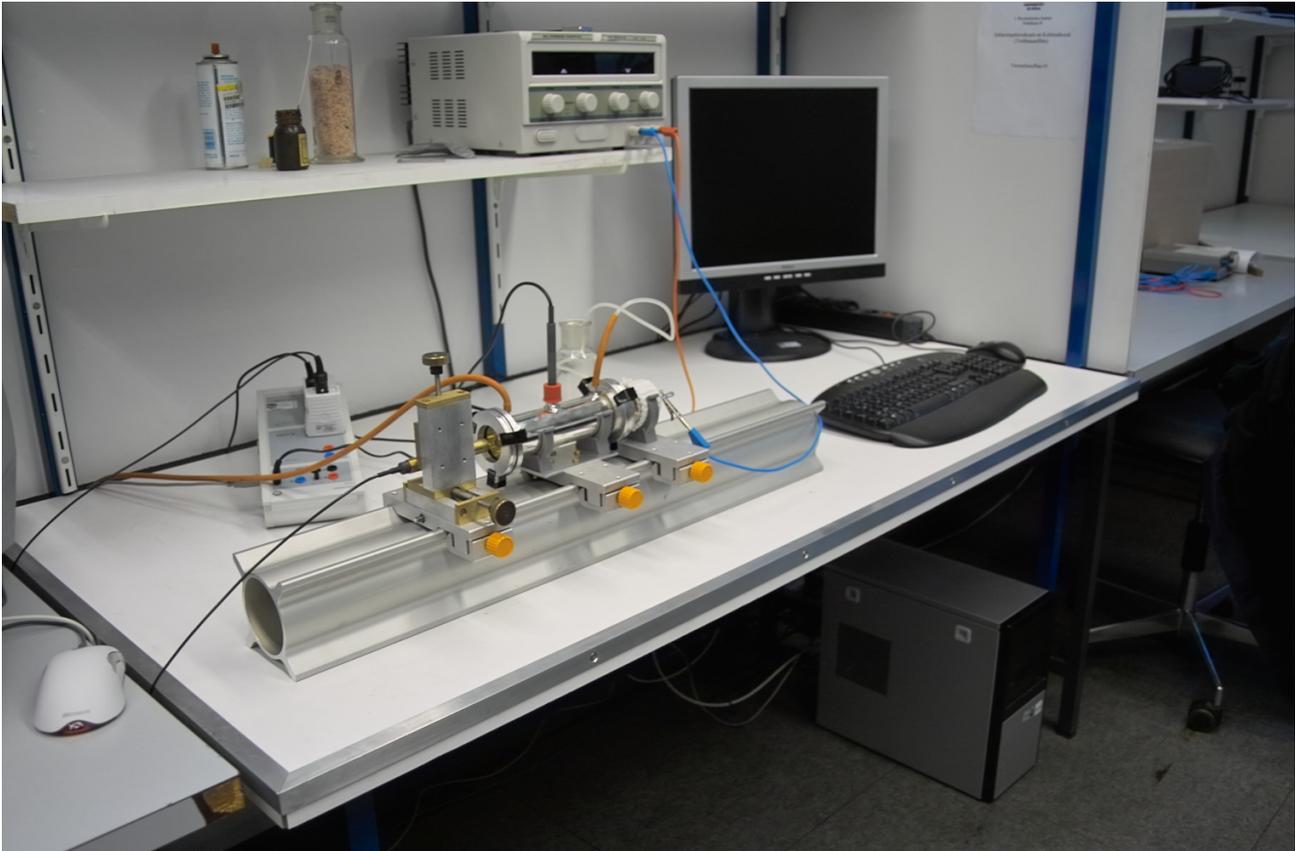


Infrarotabsorption in CO₂ (Treibhauseffekt)

Versuchsanleitung für das Praktikum B

– Version vom 09. Juli 2021 –



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** $\bar{\nu}$ (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. Die Besonderheit in diesem Versuch liegt darin, dass sowohl Quelle als auch Detektor breitbandig sind. Man spricht daher auch von einem Integral-Absorptionsspektrometer. Die dargestellten Bauteile können auf einer optischen Bank gegeneinander verschoben werden.

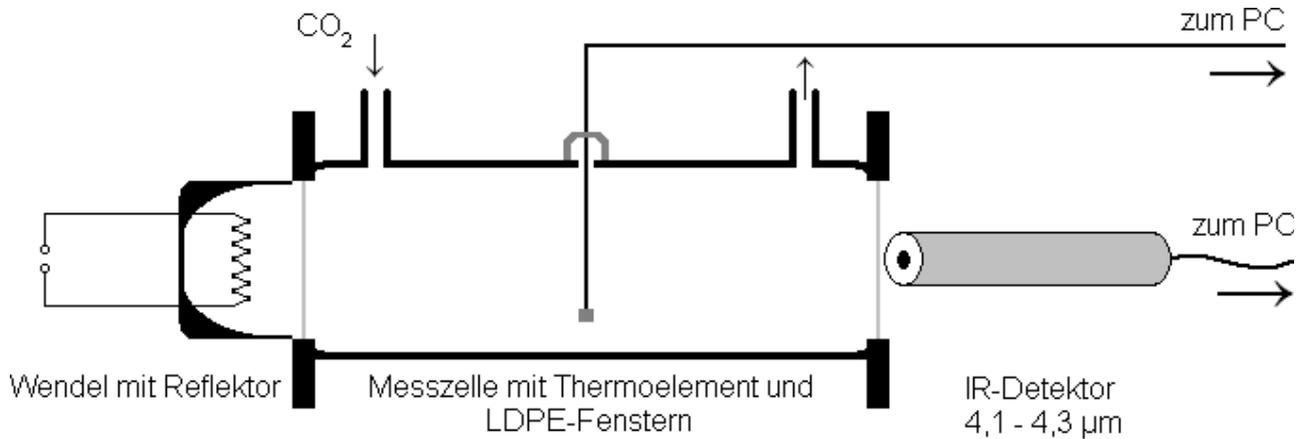


Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

- 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.

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.

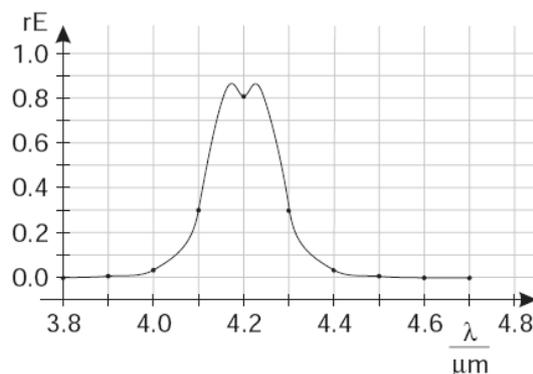


Abb. 2: Qualitativer Verlauf der Empfindlichkeitsverteilung des IR-Detektors.

Einführung

Wozu Spektroskopie?

Als Spektroskopieexperimente bezeichnet man alle Messverfahren, bei denen beobachtet wird, wie 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-Dampfampe oder Gammaspektroskopie 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 $\Delta E = h\nu$ 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 mit wählbarer 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: $|vJM\rangle = |v\rangle \cdot |JM\rangle$. 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 $\hat{\mu}_i$. 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 $|v'J'M'\rangle$,

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

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 es werden die Energieniveaus

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

betrachtet. Die für einen Übergang einzustrahlende Energiedifferenz ist (mit $B = \frac{\tilde{B}}{h}$)

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

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

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.

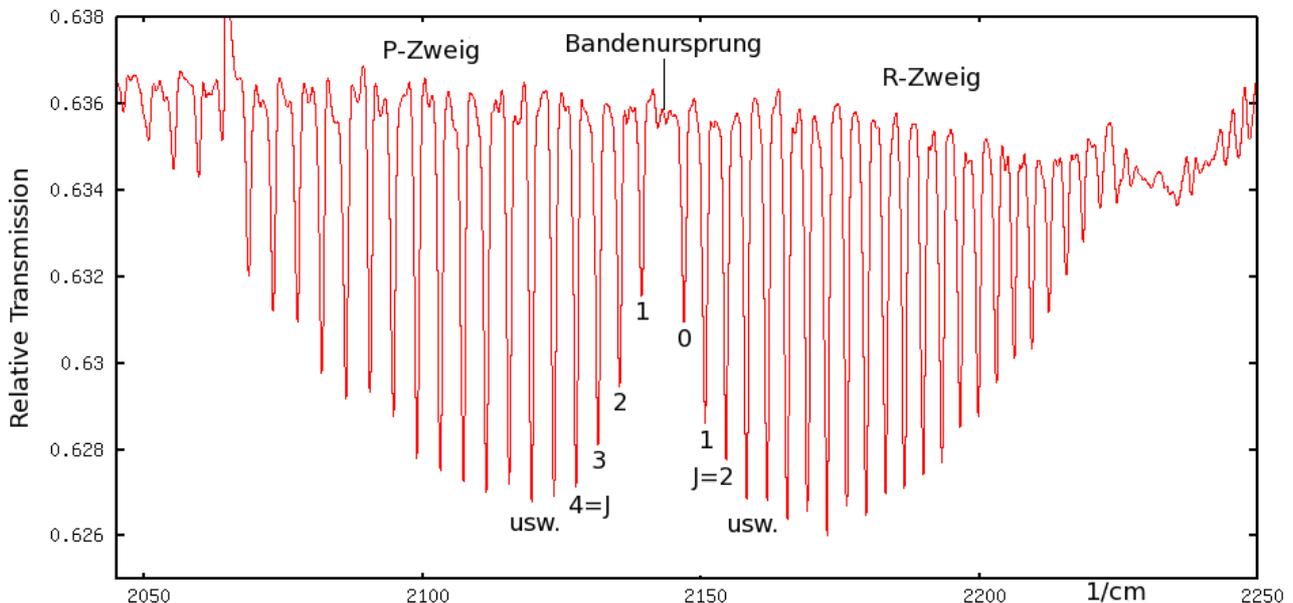


Abb. 3: Mit einem FTIR-Spektrometer bei Zimmertemperatur gemessenes Spektrum von CO.

Die Absorptionslänge betrug ca. 22,7 cm.

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

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 schmaler, gleich langer Absorptionslinien. Die Linien zeigen vielmehr eine endliche Breite sowie eine stark von J abhängige Intensität. Die Linienbreite hängt auf nichttriviale Weise

1 Bei Absorptionsspektroskopie im Infraroten finden sowohl Absorptionen ($\Delta \nu = +1$) als auch spontane und induzierte Emissionen ($\Delta \nu = -1$) 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 Regel nur gering besetzt (Boltzmannverteilung mit $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$), 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

u. a. mit dem 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:

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

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.

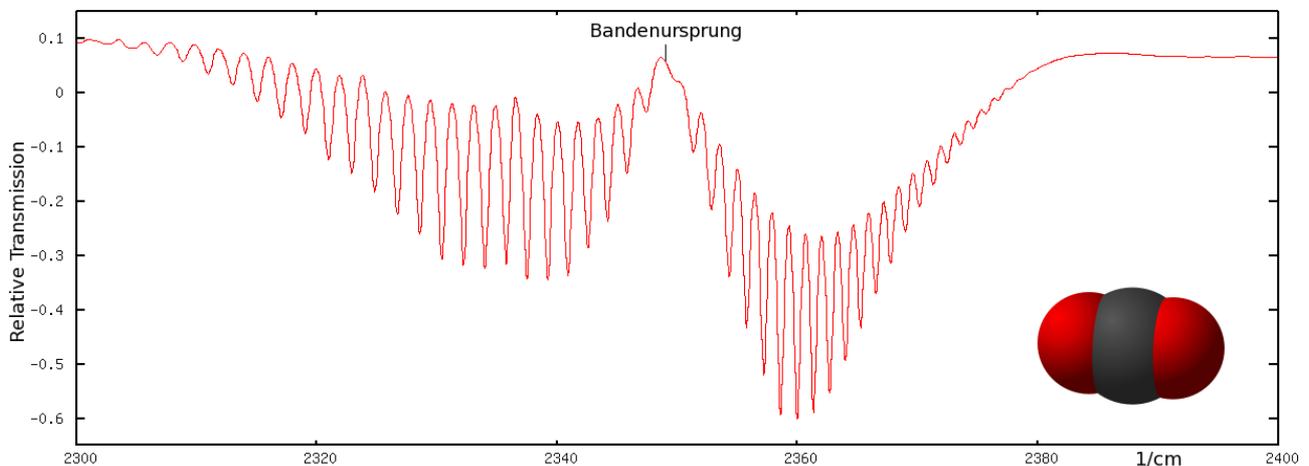


Abb. 4: Unter denselben Bedingungen wie oben gemessenes FTIR-Spektrum von CO₂.
 $2300 \text{ cm}^{-1} \cong 4,35 \text{ } \mu\text{m} \cong 69 \text{ THz}$; $2400 \text{ cm}^{-1} \cong 4,17 \text{ } \mu\text{m} \cong 72 \text{ THz}$

Was Sie in diesem Versuch messen

In Abb. 4 sehen Sie ein gemessenes Spektrum der antisymmetrischen Streckschwingung von CO_2 . 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 vergleichbare spektrale Auflösung erzielt werden kann. Dies ist angesichts des hohen Drucks in der Messzelle (1 bar) aber auch nicht erforderlich, da alle Linien stark druckverbreitert sind.

Zum Vergleich sehen Sie hier das IR-Spektrum der symmetrischen Deformationsschwingung des Wassermoleküls H_2O (Abb. 5) aus derselben Messung. 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, wird sie durch die Druckverbreiterung einen Teil Ihrer Messungen beeinflussen.

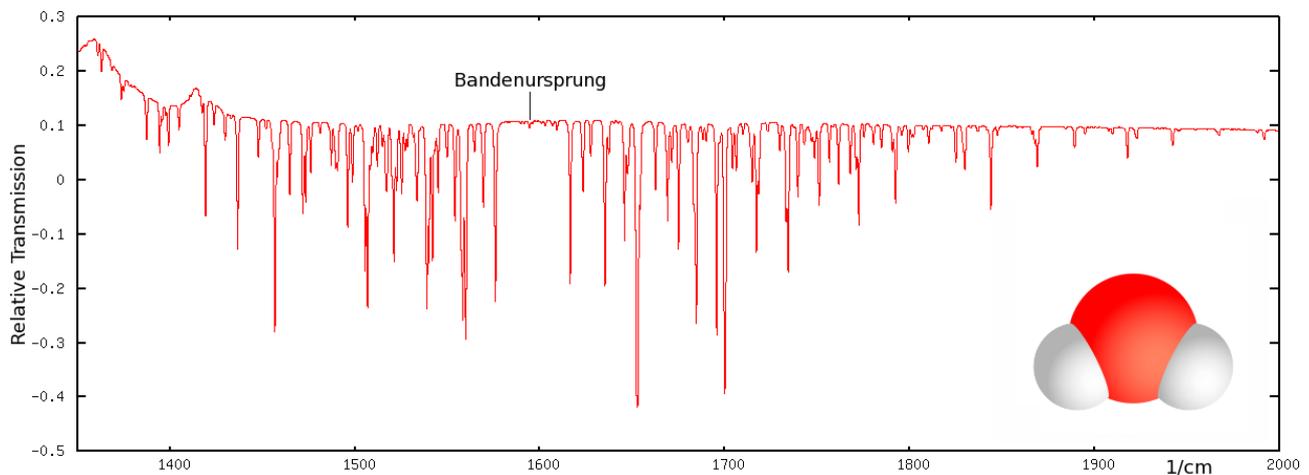


Abb. 5: FTIR-Spektrum von H_2O (symmetrische Deformationsschwingung).
 $1400 \text{ cm}^{-1} \cong 7,14 \mu\text{m} \cong 42 \text{ THz}$; $2000 \text{ cm}^{-1} \cong 5 \mu\text{m} \cong 60 \text{ THz}$

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

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

Dabei ist $\Delta \nu(p) = (2\pi\tau)^{-1} \ll \nu_0$ die HWHM⁴, mit der mittleren Zeit τ zwischen zwei Stößen eines Moleküls). Die Linienbreite wächst zunächst proportional zum Druck: Aus der Lorentzverteilung erhält man für die explizite Druckabhängigkeit des relativen Absorptionskoeffizienten (mit der für einen Referenzdruck p_0 gemessenen Linienbreite $(\Delta \nu)_1 = \Delta \nu(p_0)/p_0$):

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

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

$$\frac{\alpha(\nu)}{\alpha(\nu_0)} = \frac{(\nu/\nu_0)^2}{[(\nu - \nu_0)/p(\Delta\nu)_1]^2 + 1}$$

Die Druckabhängigkeit der Halbwertsbreite ergibt sich aus der Forderung $\alpha(\nu_{1/2}) = 2\alpha(\nu_0)$ und Umstellen nach p . Am ersten Term der Taylorentwicklung,

$$\frac{p}{p_0} \approx \frac{(\nu - \nu_0)}{(\Delta\nu(p_0))} \Leftrightarrow \Delta\nu(p) = p \cdot (\Delta\nu)_1$$

lässt sich mit Erfahrungswerten für $(\Delta\nu)_1$ abschätzen, dass die lineare Druckverbreiterung bis zu Drücken von ca. 10 mbar eine gute Näherung darstellt. Bei höheren Drücken verschiebt sich das Linienmaximum zu höheren Frequenzen und die Linie wird asymmetrisch (Abb. 6 b), sodass die Annahme $\Delta\nu \ll \nu_0$ nicht mehr sinnvoll ist. Ein breiter Saum entsteht auf der hochfrequenten Seite jeder Linie und das diskrete Spektrum geht in ein kontinuierliches über.

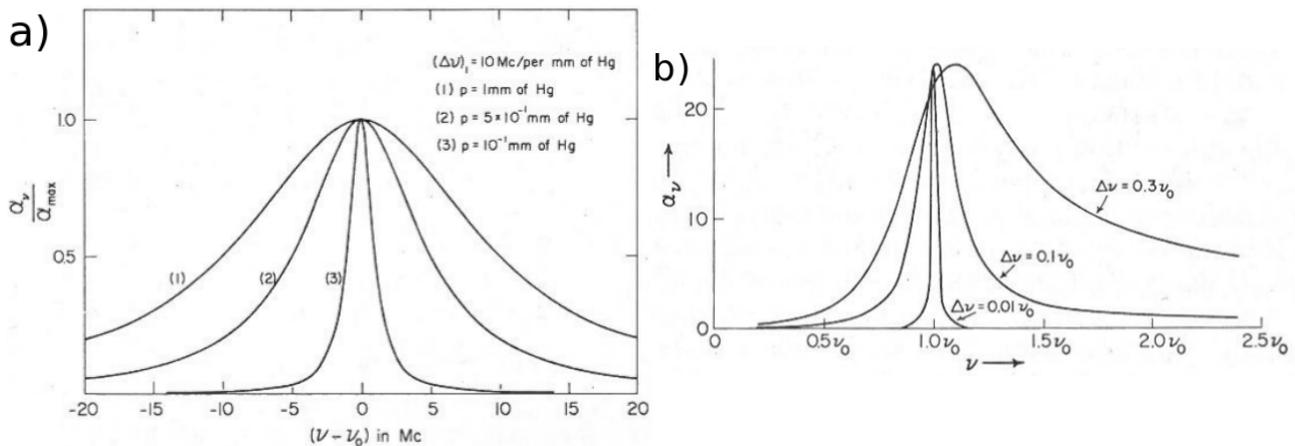


Abb. 6: a) Lorentz-Profil der Druckverbreiterung. b) Van-Vleck-Weisskopf-Profil bei höheren Drücken. 1 mm Hg = 1,333 mbar; 1 Mc/s = 1 MHz

Der Gasdruck in diesem Versuch entspricht ungefähr dem Atmosphärendruck von ca. 1 bar, dies entspricht ungefähr dem Fall $\Delta\nu = 0,1\nu_0$ in Abb. 6 b). Damit ist die Verbreiterung so groß, dass die einzelnen Rotationslinien der CO_2 -Bande sich überlappen und die gesamte Bande als eine einzige breite Absorptionskurve erscheint. Nehmen Sie bei der Auswertung Ihrer Daten an, dass die Absorptionscharakteristik der kontinuierlichen Bande (überlagerte, druckverbreiterte Lorentz-Linien, gewichtet mit der Intensitätsverteilung N_j) für kleine Konzentrationen die Form einer Gaußverteilung besitzt. Bei hohen Konzentrationen („Sättigung“) wird das Gas im Bereich der Bande vollständig absorbierend und die Kurve erscheint als abgeplattete Gauß-Glocke (s. Abb. 7).

Dieses Verhalten lässt sich mit der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes erklären, dessen Einfluss sich mit zunehmender optischer Dichte bzw. Konzentration verstärkt. Wir drücken unseren Ansatz dadurch aus, dass der Lambert-Beer-Absorptionskoeffizient proportional zum Gauß-Profil der Absorptionsbande ist, also:

$$g_s(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0} = \exp\left(-C \times \beta e^{-\frac{-(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}}\right).$$

Dabei ist I bzw. I_0 die Strahlungsintensität hinter bzw. vor der Absorptionszelle, C die Konzentration, x die Länge der Absorptionsstrecke, β die fehlende Proportionalitätskonstante, ν_0 die Frequenz des Bandenursprungs und σ die Breite der Gaußverteilung. Abb. 7 zeigt die nach dieser Formel bei verschiedenen Konzentrationen zu erwartenden Absorptionsbanden.

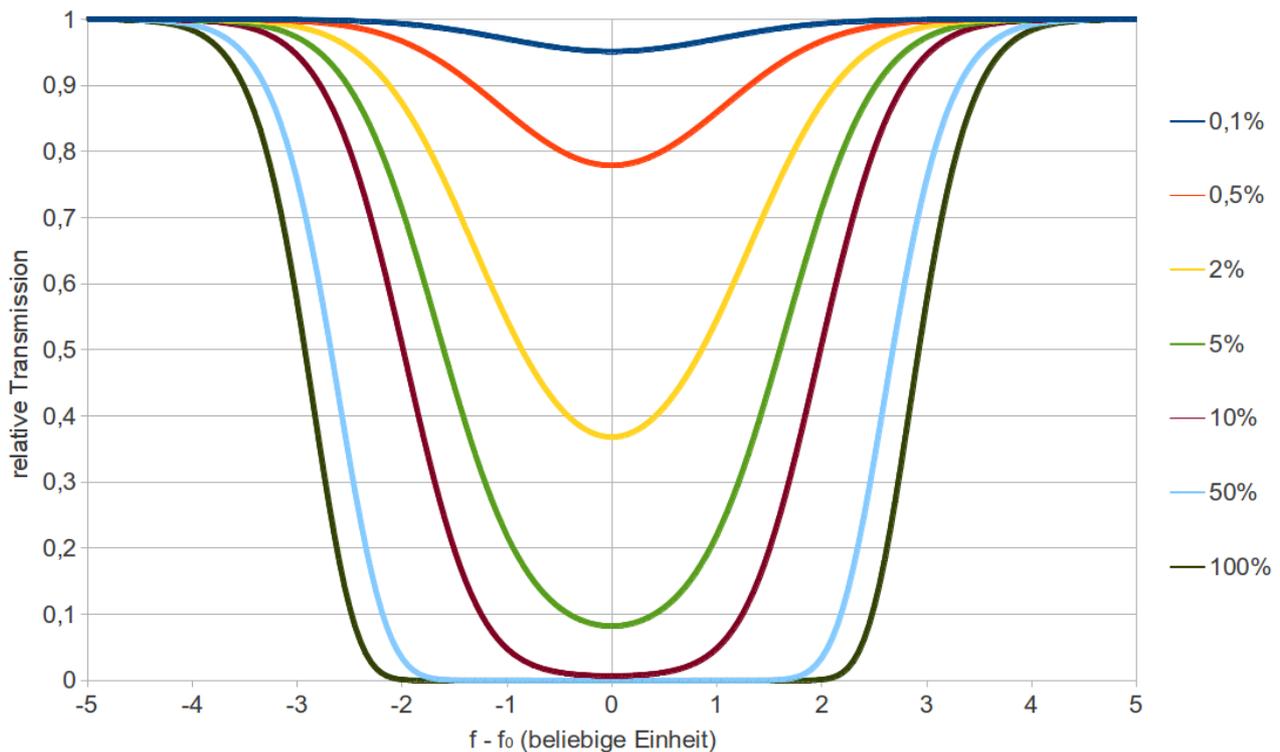


Abb. 7: Übergang einer druckverbreiterten Absorptionsbande zur Sättigung nach der Lambert-Beer-Gauß-Formel. Parameter: $\sigma=1, \beta x=50, \nu_0=0$. Die eingesetzten Konzentrationswerte sind in der Legende angegeben.

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 Wärme in der Atmosphäre gespeichert wird.

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 Jahresdurchschnitt genauso viel Strahlung von der Sonne, wie sie wieder in den Weltraum emittiert. Die 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 durchschnittlich 287 K. Beiden Temperaturen entspricht ein Planck-Spektrum im IR-Bereich, was für den Treibhauseffekt von entscheidender Wichtigkeit ist.
2. Etwa die Hälfte der solaren Strahlung erwärmt die **Erdoberfläche**. 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 statt findet, 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 Emittierer, 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.

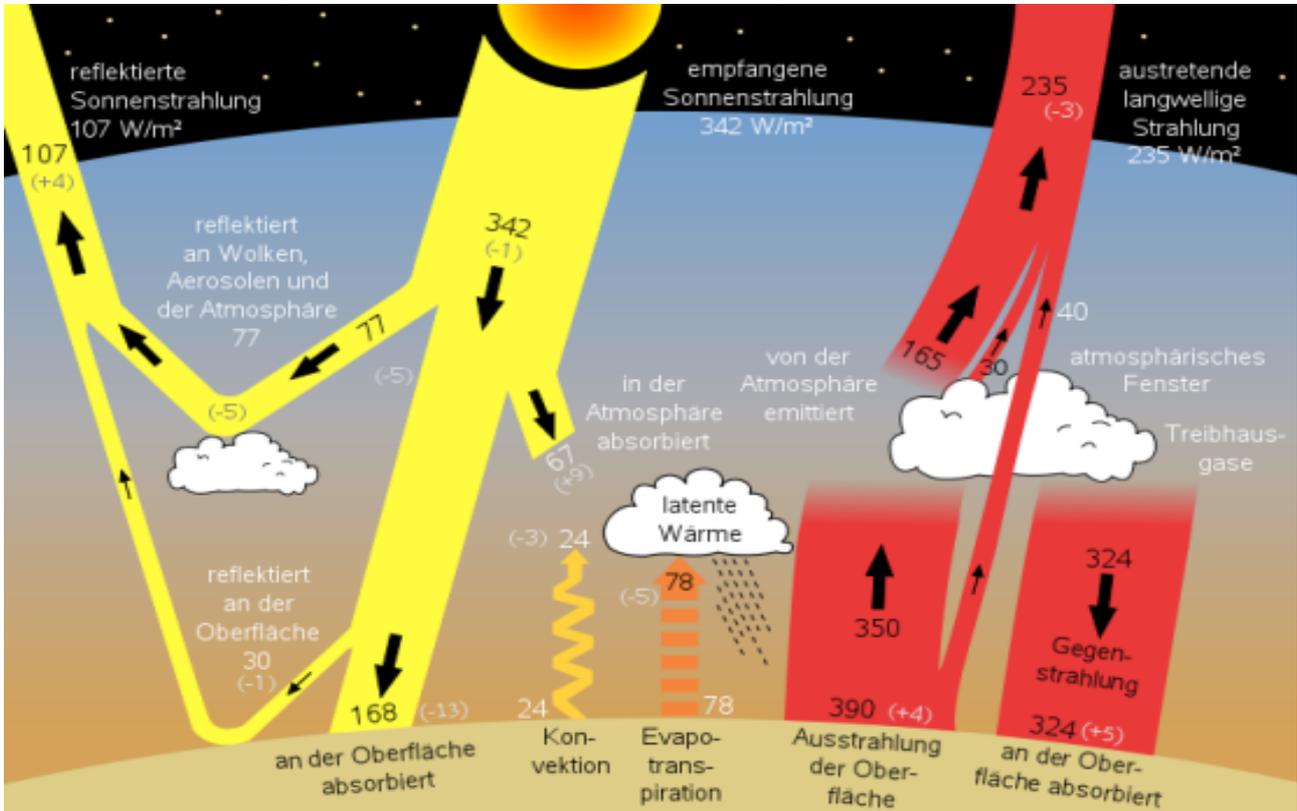
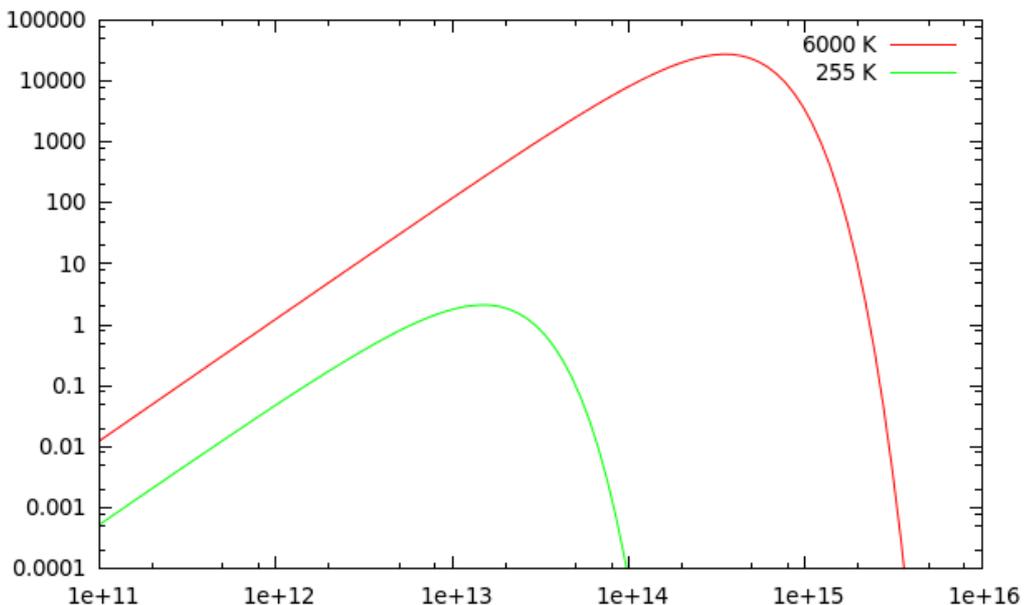


Abb. 8: Strahlungsbilanzkomponenten der Erdatmosphäre, beruhend auf Messdaten von 1997. Die eingeklammerten Zahlen geben die 2006 gemessenen Veränderungen an. Quelle: Wikipedia 2008

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 genau in dem Spektralbereich befindet, wo sich die Flanken der Emissionsspektren von Sonne und Atmosphäre überlappen (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
- Standardwerke der Physikalischen Chemie, z. B. von P. Atkins oder G. Wedler
- W. Demtröder: Experimentalphysik 3
- 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 zusammen mit 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 beachten.
- 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.
- 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

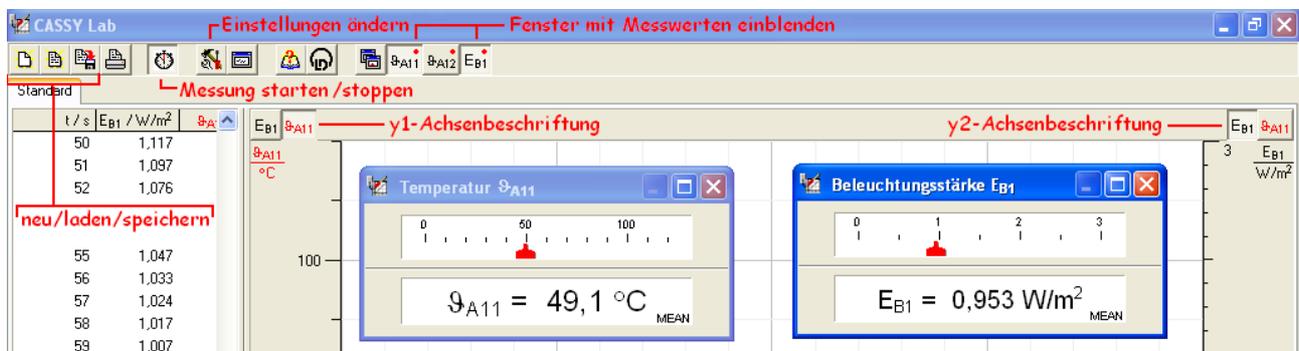
Neben dem Versuchstisch befinden sich eine Druckgasflasche mit bis zu 200 bar Stickstoff und eine weitere mit bis zu ca. 50 bar CO₂. Die dazugehörigen Druckminderer werden vom Betreuer vor dem Versuch geprüft und eingestellt. Die Flaschengase sollten möglichst nur mit dem **kleinen rechten Hahn** des 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. Ist zum Zeitpunkt des Versuchs keine Druckgasflasche mit Stickstoff zur Hand, wird der Stickstoff der Dampfathmosphäre eines Vorratsbehälters für flüssigen Stickstoff entnommen. In diesem Fall wird der Entlüftungshahn **so langsam wie möglich** aufgedreht.

Netzgeräte für die IR-Strahler

- Die Spannungsregler müssen immer voll aufgedreht sein.
- Die auf dem Hinweiszettel an der Wand angegebene maximale Stromstärke darf nicht überschritten werden.
- Bei Strömen um 10 A wird die DC-Regelung gelegentlich instabil (lautes, klapperndes Geräusch). Weichen Sie in diesem Fall auf einen niedrigeren Betriebsstrom aus.
- 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 Stromstärke I_{max} einzustellen. Stellen sie die kalte IR-Quelle in ca. 3 cm Entfernung zum Detektor auf (gemeint ist der Abstand Gehäusekante – Spiegel). 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. 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/m² 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 CO₂-Konzentration in der Zelle bestimmen können. Dazu müssen Sie die IR-Transmission mit und ohne CO₂ für verschiedene bekannte Volumenkonzentrationen V_{Gas}/V_{Zelle} messen. Die Länge der Absorptionszelle beträgt $x=15$ cm, ihr Innendurchmesser $d=3,93$ 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/m²).
- Öffnen Sie die CO₂-Flasche vorsichtig, um evtl. im Schlauch vorhandene Luft abzulassen.
- Hängen Sie eine Schlauchklemme an den Flaschenschlauch und stecken Sie die Spritze mit dem Spritzenschlauch auf die Schlaucholive. Füllen Sie 1 ml CO₂ ein (evtl. CO₂-Hahn

- weiter öffnen). Klemmen Sie den Spritzenschlauch ab, schließen Sie den CO₂-Hahn und ziehen Sie die Spritze mit dem Schlauch von der Olive ab.
- Öffnen Sie den Spritzenschlauch noch einmal kurz, damit ein eventueller Überdruck entweichen kann. 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 CO₂-Zufuhr zu bestimmen. Notieren Sie den Mittelwert in Ihrem Messprotokoll.
 - Bestimmen Sie etwa 30 Sekunden nach der CO₂-Zufuhr den Mittelwert der Beleuchtungsstärke im Absorptionsfall und notieren Sie auch diesen.
 - Wechseln Sie wieder den Einlassschlauch und spülen Sie die Zelle mit Stickstoff, bis die Beleuchtungsstärke konstant ist.
 - 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 Absorptionszelle von der IR-Quelle wieder entfernt werden. 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 und beobachten Sie dabei die Wendel. Notieren Sie sich den Grenzwert, ab dem Sie die Wendel gerade 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. 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 (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 vor der Auswertung von der Messreihe subtrahiert werden muss. Dazu muss man den Driftanteil jedoch kennen. Die folgende Anleitung bezieht sich auf die in Abb. 10 dargestellte Beispielmessung.

Ein erster Anhaltspunkt ist der Bereich nach ca. 400 Sekunden, in dem die Messkurve (abgesehen vom Rauschen) keine erkennbare Steigung mehr zeigt. In diesem Bereich müssen die Ursachen für die Drift in einen Gleichgewichtszustand geraten sein. Im Zeitintervall zwischen dem exponentiell abklingenden Anstieg der Beleuchtungsstärke und dem stationären Bereich zeigt sich bei genauerem Hinsehen, dass die Drift in guter Näherung aus drei linearen Abschnitten unterschiedlicher Steigung besteht.

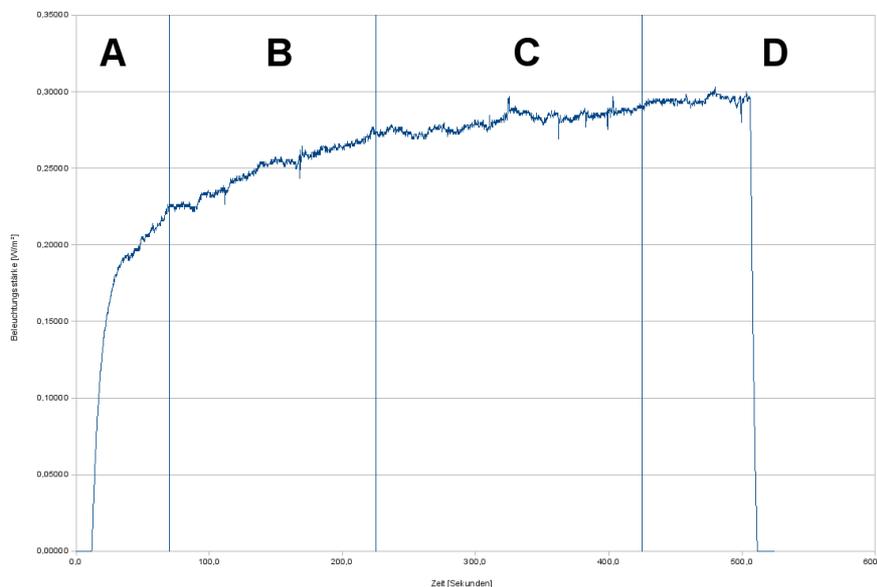


Abb. 10: Beispielmessung mit Aufteilung nach verschieden starken Drifteffekten. A: Nach dem exponentiell abklingenden Anstieg bleiben die Drifteffekte übrig. B, C: Hier fällt jeweils ein Driftseffekt weg. D: Gleichgewichtszustand und Abschalten der Quelle.

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 $[t_2, \text{Ende}]$, $0 < t_2 < t_1$, bis auf statistische Schwankungen stationär ist.

⁵ Drift ist in der Messtechnik eine meist langsame, lineare und unerwünschte Änderung mit der Zeit.

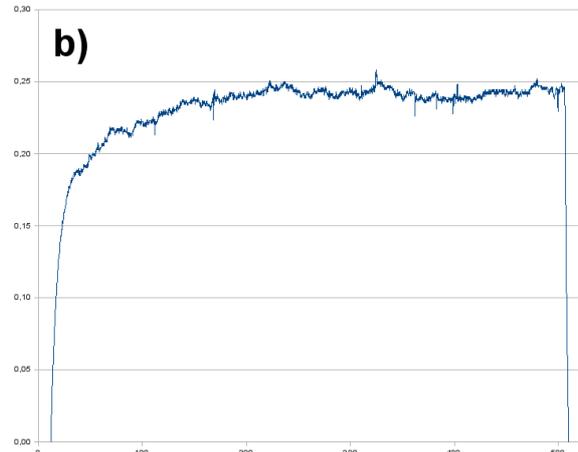
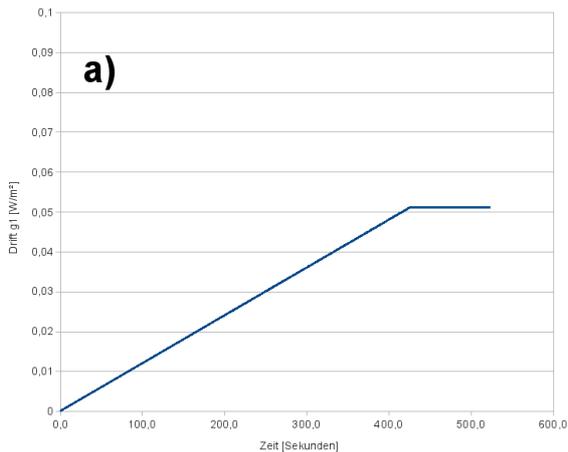


Abb. 11: a) Die Funktion $g_1(t)$ für obige Beispielmessung. $m_1 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$.
 b) Beispielkurve nach Subtraktion von g_1 . Der stationäre Bereich beginnt nun bei Abschnitt C.

- 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 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.

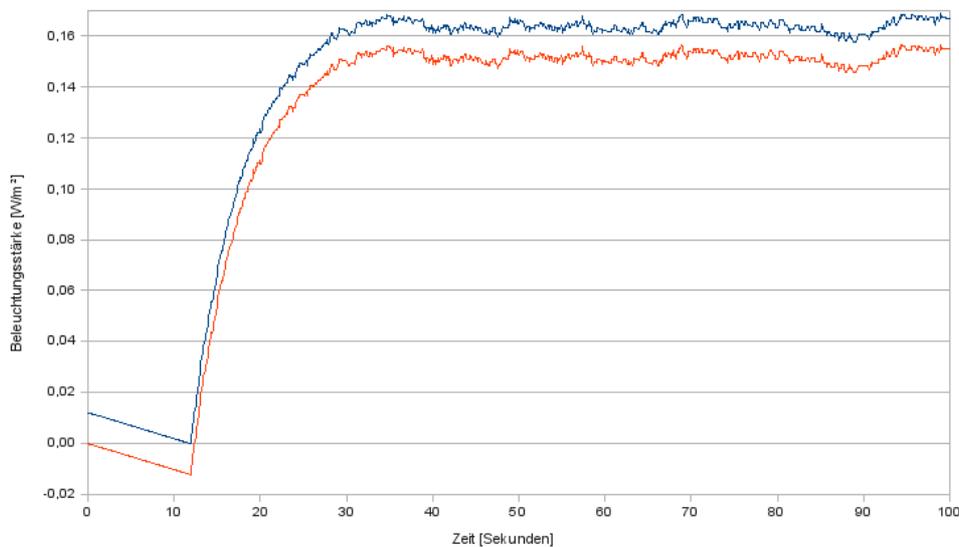


Abb. 12: Die untere Kurve ist die Beispielmessung nach Abzug aller 3 Driftgeraden. Die obere Kurve geht aus dieser durch Wahl des Ordinatenwertes $b_3 = -0,1214 \text{ W}/\text{m}^2$ hervor.

Beantworten Sie zur Untersuchung der Drifteffekte noch folgende Fragen:

1. Was könnten die Ursachen für die drei 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 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 $t > t_1$.

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 τ 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. Berechnen Sie die relativen Transmissionswerte und stellen Sie diese als Punkte in einem Diagramm in Abhängigkeit von der Konzentration dar.

Um mit Hilfe dieser Messwerte Konzentrationen bestimmen zu können, müssen Sie die Messpunkte fitten. 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:

- Berechnen Sie für jede gemessene Konzentration die Funktionswerte der Lambert-Beer-Gauß-Funktion in einer Office-Tabelle (etwa wie in Abb. 7 mit ν im Bereich von -10 bis 10 ; $\nu_0 = 0$). Setzen Sie $\sigma = 1$ und bauen Sie βx als variierbaren Parameter ein.
- Nähern Sie das Integral durch das Produkt aus Schrittweite mal Summe über alle Funktionswerte.
- Die Integralwerte $T(C)$ (C : Konzentration) sind ein Maß für die Stärke der Transmission in der Zelle. Diese kann man leicht in Werte für die relative Transmission $T_{rel}(C)$ umrechnen:

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

- Da die Detektorcharakteristik breiter als die CO₂-Bande ist, erreicht den Detektor selbst bei einer CO₂-Konzentration von 100% noch etwas IR-Strahlung. Dem entspricht ein nicht verschwindender Transmissionswert bei der 100%-Messung, d.h. ein Offset, der auf die T_{rel} -Werte addiert werden muss. Um eine Deckung mit den Messpunkten zu erzielen, muss die T_{rel} -Kurve noch mit einem konstanten Skalenfaktor gestaucht werden. Für das Diagramm müssen Sie also die Werte nach dem Schema

$$T_{rel}^* = \text{Faktor} \cdot T_{rel} + \text{Offset}$$

- linear reskalieren. Skalenfaktor und Offset gehen eindeutig aus Ihren Messwerten hervor.
- Variieren Sie abschließend den Parameter βx , bis die Kalibrationskurve optimal an die Messpunkte angepasst ist.

Stellen Sie die Messpunkte und die Fitkurve 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 βx 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 Raumluft durch IR-Absorption

Bestimmen Sie mit Hilfe der Kalibrationskurve aus Aufgabe 3 die CO₂-Konzentration. Gehen Sie 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: $T[\text{K}] = 79 \frac{\text{K}}{\text{A}} \cdot I + 202 \text{ K}$

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.

---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.