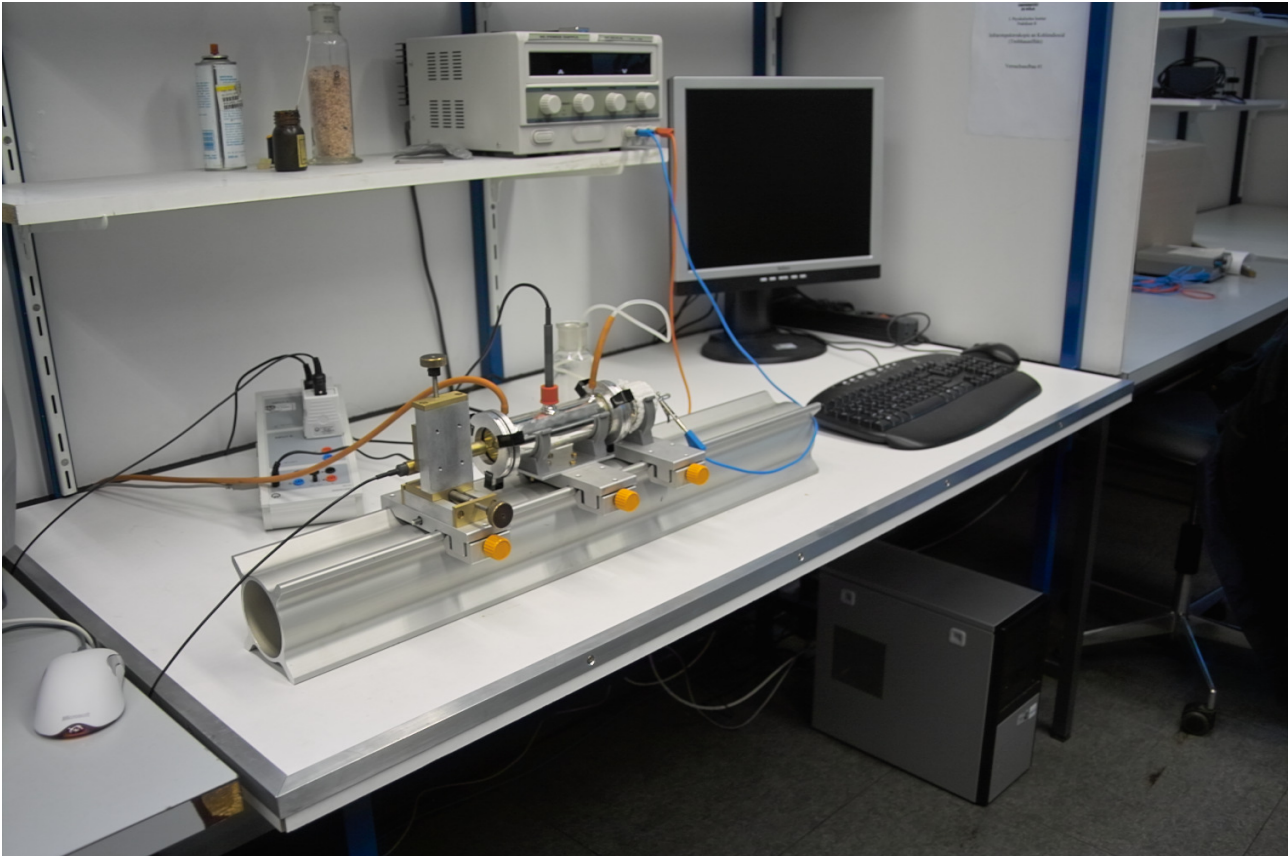


Infrarotspektroskopie an CO₂ (Treibhauseffekt)

Versuchsanleitung für das Praktikum B
– Version vom 2. September 2010 –



Inhaltsverzeichnis

Worüber Sie sich zur Vorbereitung informieren sollten	1
Einführung	4
Wozu Spektroskopie?	4
Lage der Absorptionslinien	5
Bandenstruktur eines Molekülspektrums	5
Einfluss der Temperatur auf das Spektrum	6
Übergang zum realen Spektrum	7
Was Sie in diesem Versuch messen	9
Treibhauseffekt	10
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 gesamte Thematik bietet Ihnen die Einführung ab Seite 4 dieser Anleitung. Zur Vertiefung ist folgende Literatur besonders gut geeignet:

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

Zum Thema Treibhauseffekt:

- S.Bakan, E. Raschke: Der natürliche Treibhauseffekt. Dieses Script sollten Sie sich zusammen mit dieser Anleitung von unserer Praktikumsseite heruntergeladen haben.

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

Versuchen Sie nun, Antworten auf folgende Fragen zu finden, um sich mit den theoretischen Grundlagen vertraut zu machen. **Im Vorbereitungsteil Ihres Versuchsprotokolls müssen nur die fett gedruckten Themen und deren Bezug zum Versuch erklärt sein.**

- Was ist das **elektromagnetische Spektrum**, und wie ist es gegliedert? Wo befindet sich der Infrarotbereich?
- Auf welche Arten können Atome und Moleküle mit Photonen wechselwirken?
- Wie ist das **elektrische Dipolmoment** definiert? Wie hängen die Auswahlregeln eines Moleküls mit dessen Dipolmoment zusammen?
- Betrachten Sie ein zweiatomiges Molekül näherungsweise als harmonischen Oszillator. Welche Energien haben dann die vibrationsangeregten Zustände? In welcher Größenordnung liegen die typischen Frequenzen, mit denen man Vibrationsübergänge anregen kann?
- Wie viele **Freiheitsgrade** hat ein N-atomiges Molekül allgemein? Wie viele davon sind Vibrationsfreiheitsgrade? Was sind Normalschwingungen (keine detaillierte Herleitung erforderlich)? Welche Normalschwingungen hat z.B. das CO₂- oder das H₂O-Molekül?
- 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?
- Welche Energieniveaus hat ein rotierendes zweiatomiges Molekül? Vergleichen Sie die typischen Frequenzen der Rotationsanregung mit denen der Vibrationsanregung. Warum werden in der IR-Spektroskopie Vibrations- und Rotationsübergänge in der Regel gleichzeitig angeregt? Was sind Rotationsbanden?

- Was ist die Boltzmann-Statistik eines klassischen Vielteilchensystems? Warum kann man diese auf ein System quantenmechanischer Objekte, wie z.B. ein molekulares Gas, anwenden? Was folgt aus der Boltzmann-Verteilung für die Intensitäten einer Rotationsbande?

Der Versuchsaufbau entspricht einem klassischen Absorptionsspektrometer, bestehend aus 1) einer IR-Quelle, 2) einer Absorptionszelle mit Thermometer und 3) einem IR-Detektor. Die dargestellten Bauteile können auf einer optischen Bank gegeneinander verschoben werden.

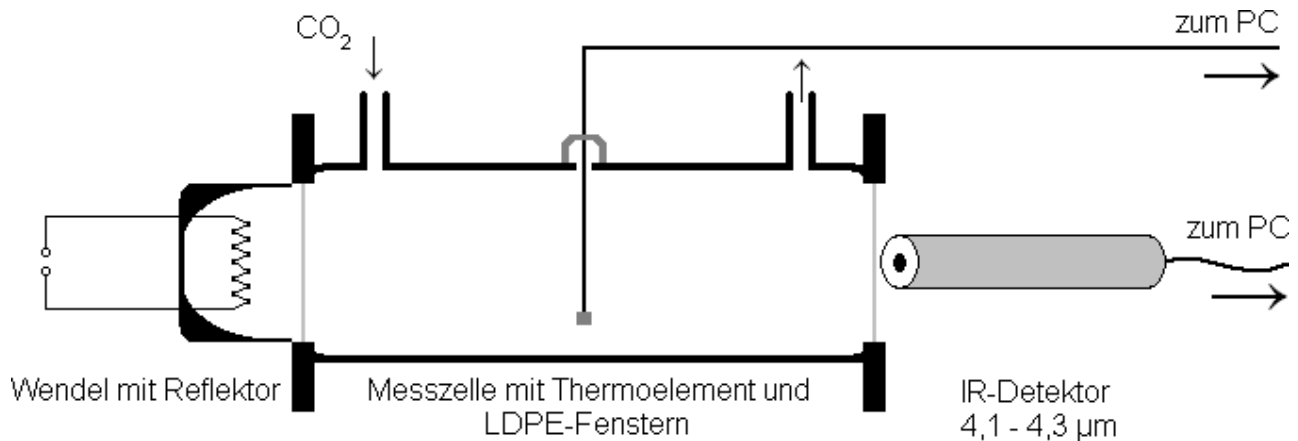


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Zu 1): Die Strahlungsquelle ist eine Wendel aus metallischem Draht, die wir näherungsweise als schwarzen Körper behandeln wollen. Um die Eigenschaften der von der Quelle abgestrahlten Wellen besser zu verstehen, sollten Sie die grundlegenden Gesetze der thermischen Strahlung kennen.

- Das **Planck'sche Strahlungsgesetz** erklärt die Strahlungscharakteristik (Frequenzabhängigkeit der abgestrahlten Intensität) eines schwarzen Körpers bei gegebener Temperatur.
- Dem Ideal eines schwarzen Körpers kann man in der Realität nur schwer nahe kommen. Das Kirchhoff'sche Strahlungsgesetz stellt den Bezug zu realen Strahlern („graue Körper“) her.
- Das **Stefan-Boltzmann-Gesetz** erklärt die Abhängigkeit abgestrahlter Leistung von Oberfläche und Temperatur eines schwarzen Strahlers.
- Das **Wien'sche Verschiebungsgesetz** erklärt, wie sich die Frequenz, bei der die Intensität der Strahlung eines schwarzen Körpers maximal ist, mit der Temperatur verschiebt.

Zu 2): 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 der Arbeit mit Absorptionszellen ist es sinnvoll, das **Lambert-Beer'sche Gesetz** zu kennen, das die transmittierte Intensität in Bezug zur Länge der Absorptionszelle setzt. Wie kommt man auf die **Lambert-Beer-Gauß-Formel** von Seite 10 dieser Anleitung?

Zu 3): Bei unserem IR-Detektor handelt es sich um einen pyroelektrischen Detektor. Ein x-y-Verschiebetisch ermöglicht die Suche nach dem Bereich 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 interpretiert. Wie ist diese Größe definiert und was ist ihre Einheit?

In der physikalischen Forschung ist man an einer möglichst hohen spektralen Auflösung interessiert. Akzeptable Ergebnisse erzielt man schon mit Fourier-Transformations-Infrarotspektrometern (kurz FTIR-Spektrometern), die nach einem völlig anderen experimentellen Ansatz (Michelson-Interferometer) funktionieren. Machen Sie sich zum Vergleich bitte Aufbau und Funktionsweise eines Fourier-Transformations-Spektrometers klar.

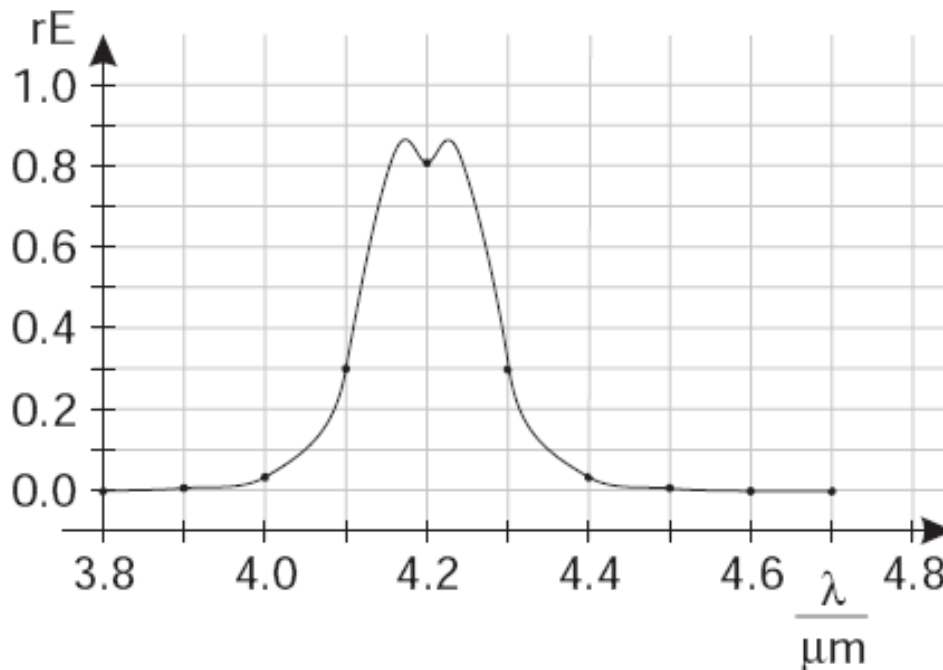


Abbildung 2: Empfindlichkeitsverteilung des IR-Detektors. $4,2 \mu\text{m} \cong 71,4 \text{ THz} \cong 2381 \text{ cm}^{-1}$

Als brandaktuelle Anwendung bietet sich der Treibhauseffekt an. Als Physiker gehen wir dieses Thema am besten aus der molekularen Perspektive an. Interessant sind dabei folgende Fragen:

- „Treibhauseffekt“ bedeutet, dass die Erdatmosphäre die solare Strahlungsenergie in einem dynamischen Tag-/Nacht-Gleichgewicht speichert, was einen Anstieg der atmosphärischen Durchschnittstemperatur zur Folge hat. Mittelt man über ein Jahr, kann man mit Satellitenmessungen eine Strahlungsbilanz erstellen. Welcher Anteil der einfallenden Strahlung verbleibt gemäß dieser Bilanz in der Atmosphäre?
- Wie kann man die **Temperatur der Sonnenoberfläche** von der Erde aus bestimmen? Welche Sonnentemperatur misst man meist auf diese Weise? Wie sieht das Planck'sche Spektrum eines Schwarzkörpers auf Sonnentemperatur aus? Wie groß ist die **Durchschnittstemperatur der Erdatmosphäre**, und wie sieht das entsprechende Spektrum aus? Vergleichen Sie die Ergebnisse.
- Was sind **Treibhausgase**? Finden Sie eine möglichst einfache Definition. Aus welchen Gasen besteht die Luft (in Bodennähe), und welche davon sind Treibhausgase? Warum sind manche atmosphärischen Gase keine Treibhausgase?
- Wo liegen die atmosphärischen Strahlungsfenster, d.h. in welchen Spektralbereichen ist die Atmosphäre absorbierend und in welchen nicht?
- Manche Gase fördern den Treibhauseffekt stärker als andere. Ursache dafür ist ihr unterschiedliches Treibhauspotential. Welche Eigenschaften machen das Treibhauspotential eines Gases aus? Welche Treibhausgase heben die Atmosphärentemperatur wie stark an?

In der Spektroskopie sind viele Einheiten als Maß für die Strahlungsenergie üblich, die alle ineinander umgerechnet werden können (vgl. Abb. 2). Zeigen Sie dazu die Äquivalenz von Energie E , Wellenlänge λ , Frequenz ν , Wellenzahl $\bar{\nu}$ und Temperatur T .

Für die Auswertung sollten Sie außerdem die **Gaußsche Normalverteilung**, das Verfahren der **näherungsweise Berechnung von Integralen mit Hilfe von Treppenfunktionen** sowie den **gewichteten Mittelwert** kennen.

Lesen Sie nun die eingangs erwähnte Einführung, um einen Überblick über die IR-Spektroskopie zu erhalten. Erläuternde Bilder und ausführlichere Erklärungen finden Sie in der oben angegebenen Literatur! Diese kann sich selbst dann als wertvoll erweisen, wenn Sie bereits mit den Grundlagen der Spektroskopie vertraut sind.

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 verfügbarer 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 bekanntlich dann 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 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_i die transmittierte relative Strahlungsleistung, so kann man das ideale Absorptionsspektrum durch

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

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

Lage der Absorptionslinien

Da es sich bei Molekülen um Quantenobjekte handelt, müssen wir die Schrödingergleichung lösen, um an die Energiewerte zu kommen, die die Lage der Absorptionsfrequenzen festlegen. Um sich dabei unnötige Arbeit zu sparen, sollte man sich erst einmal dafür entscheiden, welcher molekulare Freiheitsgrad denn angeregt werden soll. Den verschiedenen Freiheitsgraden entsprechen im Formalismus die Summanden des Hamiltonoperators, von denen man folglich zunächst nur einen betrachten muss. Nehmen wir z.B. für unser zweiatomiges Molekül den Rotationsanteil der Kerne,

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

J ist der Drehimpulsoperator, I ist das Trägheitsmoment des Moleküls. Aus der Eigenwertgleichung

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

folgt durch Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung 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.

Bei einer Vibrationsanregung gilt

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

und man kann leicht erkennen, dass das Vibrationspektrum in harmonischer Näherung ebenfalls äquidistant aufgebaut ist. v ist die sogenannte Vibrationsquantenzahl und ist nicht zu verwechseln mit der Frequenz ν . Der Vibrationsgrundzustand mit $v=0$ hat eine von 0 verschiedene Energie, im Gegensatz zum Rotationsgrundzustand $J=0$. Die Energien für die Anregung von Vibrationsübergängen liegen typischerweise im Infraroten, die Rotationsanregungen benötigen Energien im Ferninfraroten und THz-Bereich.

Bandenstruktur eines Molekülspektrums

In das Spektrum, wo *a priori* alle Übergänge angeregt werden können (z.B. $J' = J + n$, $n \in \mathbb{Z}_{\geq -J}$), bringen die Auswahlregeln Ordnung. Man erhält sie, indem man die Matrixelemente

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

der Komponenten $\hat{\mu}_i$ des Dipolmoment-Operators berechnet. Einige von ihnen sind aus Gründen der Molekülsymmetrie null; verschwindet eins jedoch nicht, so gibt seine Position in der Matrix unabhängig vom tatsächlichen Wert Auskunft darüber, dass dieser Übergang erlaubt ist. Bei unserem zweiatomigen Molekül lauten die Auswahlregeln:

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

Weil die Vibrationsenergien groß gegen die Rotationsenergien sind, werden im Infraroten Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade 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

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

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

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

$$\Delta E = h\nu_0 \pm 2\tilde{B}J = h(\nu_0 \pm 2BJ) \text{ für } \Delta J = \pm 1,$$

wodurch klar wird, dass alle Übergänge mit $\Delta J = +1$ bzw. -1 Linien mit positiver bzw. negativer Frequenzverschiebung bezüglich der Frequenz ν_0 des reinen Vibrationsübergangs hervorrufen. Das beobachtete Spektrum, die sogenannte Bande, kann man daher in einen P-Zweig ($\Delta J = -1$) und einen R-Zweig ($\Delta J = +1$) aufteilen. Berechnet man noch die Differenz der Resonanzfrequenzen zweier benachbarter Linien, so fällt auf, dass alle Linien äquidistant sind.

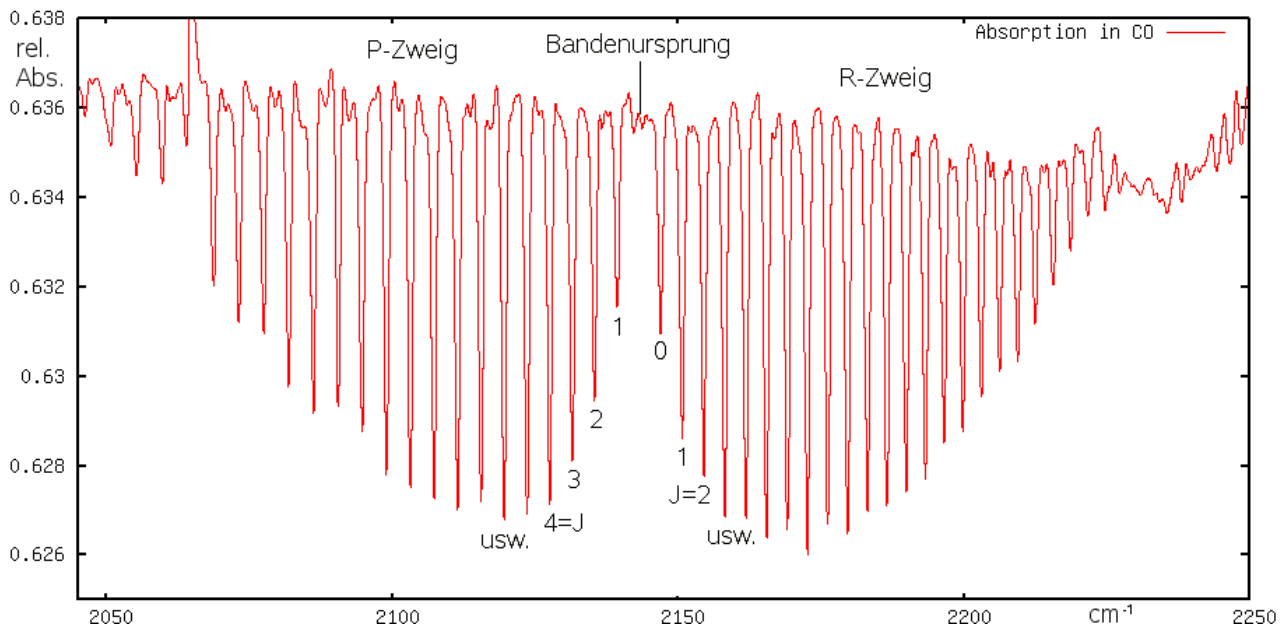


Abbildung 3: Mit einem FTIR-Spektrometer bei Zimmertemperatur gemessenes Spektrum von CO. Die Absorptionslänge betrug durchschnittlich 22,7 cm. Weitere Erläuterungen siehe Text.
 $2050 \text{ cm}^{-1} \cong 4,88 \mu\text{m} \cong 61,5 \text{ THz}$; $2250 \text{ cm}^{-1} \cong 4,44 \mu\text{m} \cong 67,5 \text{ THz}$

Einfluss der Temperatur auf das Spektrum

Das obige Bild zeigt eine mit einem FTIR-Spektrometer 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. Fangen wir mit dem Einfachsten an: Die x-Achse gibt die Wellenzahl als äquivalentes Maß für die Energie an, dies ist bei IR-Spektroskopieexperimenten eine gebräuchliche Größe. Die Werte auf der y-Achse sind ein Maß für die Absorptivität des Gases, aber mit Vorsicht zu genießen, da sie nicht auf 1 normiert sind. Etwas aufwändiger ist die Erklärung der Intensitätsverteilung, die nicht wie oben erwartet konstant ist.

Die ungleiche Verteilung der Intensitäten geht auf die Temperatur des Gases zurück. Es bietet sich also an, einmal über die Temperatur nachzudenken. Die Temperatur ist nichts weiter als eine Kennzahl für den energetischen Zustand des beobachteten Teilchenensembles (Körpers). Ist das Ensemble im Gleichgewicht, hat man mit der Temperatur eine Antwort auf die Frage, wie die Gesamtenergie des Systems auf die Freiheitsgrade der einzelnen Moleküle verteilt ist. Eine

vernachlässigbar, weil sie in eine beliebige Richtung erfolgen. Vibrationsübergänge mit $\Delta \nu = -1$ sieht man in einem Absorptionsexperiment erst dann, 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.

quantitative Lösung zu diesem Problem fand Ludwig Boltzmann, als er im 19. Jahrhundert – also ohne Kenntnis der Quantenmechanik – über ein System aus N Teilchen nachdachte, die verschiedene, diskrete Energiewerte ϵ_i annehmen können. Heute kennen wir die Quantenmechanik, und es hat sich herausgestellt, dass Boltzmanns klassischer Ansatz mit einer kleinen Korrektur (die Entartung der Energieniveaus muss berücksichtigt werden) für Quantensysteme niedriger Dichte (z.B. molekulare Gase) übernommen werden kann. Ist N_i die Zahl der Teilchen mit Energie ϵ_i , und ist das Energieniveau ϵ_i g_i -fach entartet, so gilt die modifizierte Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{\epsilon_j} g_j \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right)}$$

Diese Formel kann auch als Definition der Temperatur eines solchen Ensembles gesehen werden. Für ein rotierendes Quantenobjekt („Rotator“) folgt:

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

Aus dieser Verteilung der Besetzungszahlen der Rotationsniveaus folgen die ungleichen Absorptionsintensitäten. Die Lage des Intensitätsmaximums folgt aus einer einfachen Extremalrechnung. Die Intensitäten sind außerdem global von der Dichte des Gases abhängig, die ein Maß für die Antreffwahrscheinlichkeit eines Gasmoleküls ist.

Übergang zum realen Spektrum

In einer realen Messung hat noch eine Vielzahl von bisher nicht erwähnten Effekten einen Einfluss auf die Gestalt eines Spektrums. Die wichtigsten sollen hier nur erwähnt werden.

- **Linienverbreiterung:** Die Linien erscheinen nicht wie $\delta(\nu - \nu_0)$, sondern nehmen eine gewisse Breite im Frequenzbereich ein. Dies kann verschiedene Gründe haben, von denen je nach Probeneigenschaften meist einer dominiert, z.B. der Druck bei dichten Gasen. Im CO-Spektrum auf Seite 6 hat die Linienverbreiterung dazu geführt, dass die Linien nicht mehr bis auf den Hintergrund zurückfallen, sondern nahtlos ineinander übergehen. Im CO₂-Spektrum unten ist dieser Effekt noch viel stärker, das Spektrum wirkt so, als ob der Hintergrund gebogen wäre.
- **Komplexität** der Moleküle: Man unterscheidet grob zwischen linearen, symmetrischen und asymmetrischen Molekülen. Bei allen Molekülen wächst die Zahl der Vibrationsfreiheitsgrade proportional zur Atomzahl an, daher vervielfacht sich die Zahl der beobachteten Vibrationsübergänge. Außerdem gilt die harmonische Näherung an das Oszillatorpotential nur bei niedrigen Vibrationsanregungen, für höhere Vibrationsmoden gewinnen Terme des Hamiltonoperators proportional $[J(J+1)]^2$, $(\nu+1/2)^2$, $(\nu+1/2) \cdot J(J+1)$ und höhere Ordnungen an Bedeutung. Der Grund hierfür liegt im wachsenden Einfluss der Schwingung auf die Bindungslänge. Bei den nicht linearen Molekülen wird es schnell komplizierter, wenn auch Rotationen um Nicht-Hauptträgheitsachsen auftreten. Dann werden auch Übergänge mit $\Delta J=0$ möglich, und die sogenannten Q-Zweige treten im Bereich des Bandenursprungs auf.
- **Grenzen des Spektrometers:** Jedes Spektrometer hat eine Untergrenze der spektralen Auflösung, d.h. einen minimalen Abstand der Messpunkte auf der ν -Achse. Dicht zusammenliegende Linien, wie sie z.B. in Q-Zweigen auftreten, erscheinen bei zu niedriger Auflösung als eine einzige Linie. Außerdem enthalten Spektren aufgrund der Temperatur der Messapparatur immer ein Rauschen, das im Extremfall dazu führen kann, dass schwache Linien nicht mehr vom Rauschen unterschieden werden können.
- Höhere **Multipolübergänge**, bei denen das Licht über z.B. das Quadrupolmoment bestimmter

Atomkerne ankoppelt, können zusätzliche Linien und Banden hervorrufen.

- **Molekülsymmetrie:** Bei Molekülen mit mehreren gleichen Atomen sind manche Anregungszustände aus Symmetriegründen verboten, so dass z.B. bei CO₂ nur jede zweite Linie gemessen wird.
- **Isotopieverschiebung:** Bei manchen Gasen besitzen die Atome bzw. Bindungspartner einen ausreichend hohen Anteil an Isotopen, deren Absorptionsfrequenzen nahe bei denen des reinelementigen Stoffes liegen. Beispielsweise gibt es in CO₂-Gas einen kleinen Anteil (ca. 1,1%) ¹³CO₂, der sich bei hoher Auflösung und niedrigem Druck als schwache Nebenlinien bemerkbar macht.
- **Elektronenanregungen:** Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf Anregungen der Kerne. Die Freiheitsgrade der Elektronenhülle (4 pro Elektron) können aber genauso gut angeregt werden, allerdings sind die benötigten Energien größer als bei der Rotations-Vibrations-Spektroskopie (Nahinfrarot, optischer Bereich und höher). Vgl. Fußnote 1.
- **Quantenmechanische Effekte,** die die Entartung der Energieniveaus aufheben, wie z.B. Spin-Bahn-Kopplung, Zeemaneffekt, Stark-Effekt oder Hyperfeinaufspaltung, führen zu einer Vervielfachung der Linienanzahl.

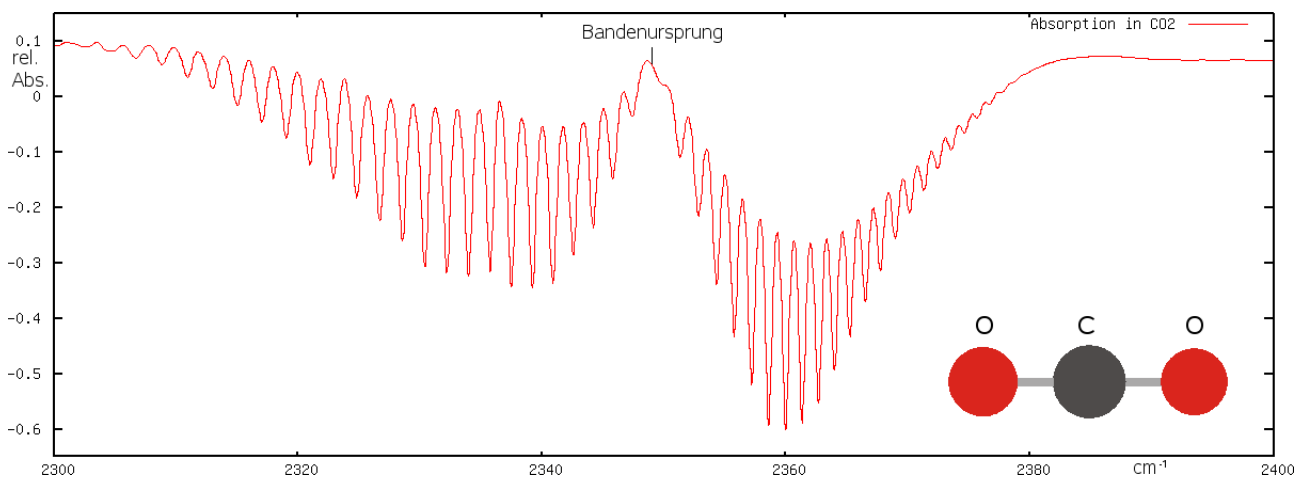


Abbildung 4: Unter den selben Bedingungen wie oben gemessenes FTIR-Spektrum von CO₂.
 $2300 \text{ cm}^{-1} \cong 4,35 \text{ }\mu\text{m} \cong 69 \text{ THz}$; $2400 \text{ cm}^{-1} \cong 4,17 \text{ }\mu\text{m} \cong 72 \text{ THz}$

Hier sehen Sie ein gemessenes Spektrum der asymmetrischen Streckschwingung von CO₂. Bei allen hier abgebildeten Spektren wurde kein Probendruck gemessen, er lässt sich aber grob auf wenige µbar abschätzen. CO₂ hat ein größeres Trägheitsmoment als CO, d.h. die Linien des Rotationspektrums von CO₂ sollten enger zusammen liegen als bei CO. Theoretisch² erwartet man ein Verhältnis von $\frac{I_{CO}}{I_{CO_2}} \approx 0,21$, ein Vergleich der experimentell ermittelten Linienabstände ergibt jedoch einen Wert von ca. 0,41 im R-Zweig bzw. 0,43 im P-Zweig. Woran könnte das liegen?

Zum Vergleich: Das IR-Spektrum der symmetrischen Deformationsschwingung des H₂O-Moleküls (Abb. 5) aus der selben Messung. Auf den ersten Blick ist hier nicht viel zu erkennen. Die Komplexität des Spektrums rührt daher, dass das H₂O-Molekül (ebenes Molekül mit 104° Bindungswinkel) ein asymmetrischer Kreisel ist. Darüber darf man sich nicht von der Spiegelsymmetrie des H₂O-Moleküls hinweg täuschen lassen, denn für die Asymmetrie ist entscheidend, dass alle drei Hauptträgheitsmomente verschieden sind.

² Die C-O Bindungslänge im Gleichgewicht beträgt bei CO ca. 113 pm, bei CO₂ ca. 116 pm.

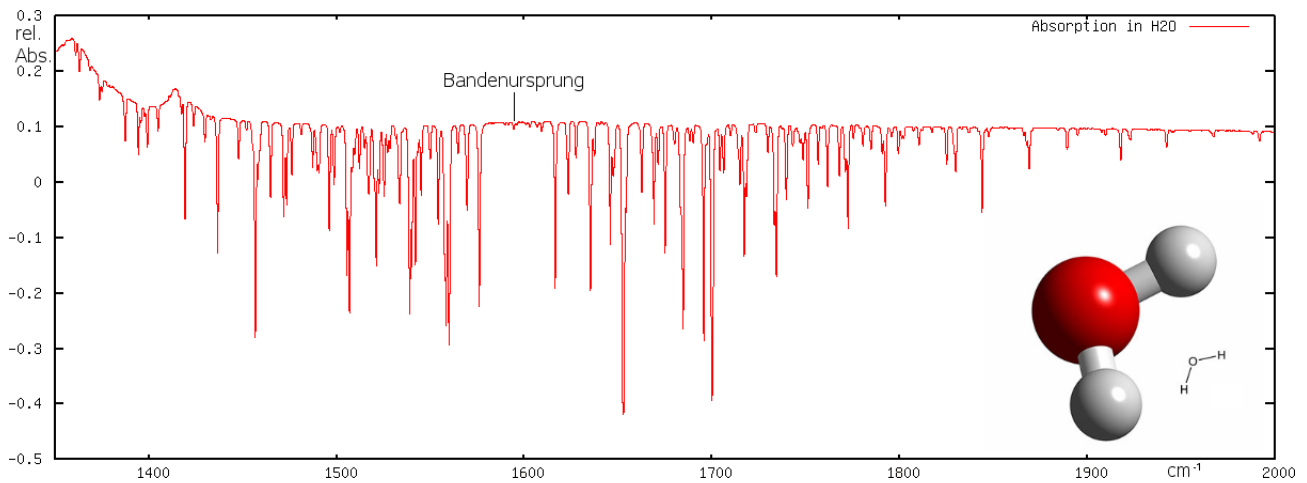


Abbildung 5: FTIR-Spektrum von H_2O (symmetrische Deformationsschwingung)
 $1400\text{ cm}^{-1} \cong 7,14\text{ }\mu\text{m} \cong 42\text{ THz}$; $2000\text{ cm}^{-1} \cong 5\text{ }\mu\text{m} \cong 60\text{ THz}$

Was Sie in diesem Versuch messen

Ein Vergleich der Messplots in Abbildung 3-5 mit der Detektorcharakteristik in Abbildung 2 macht schnell klar, dass mit unserem Versuchsaufbau keine vergleichbare spektrale Auflösung erzielt werden kann. Dies ist angesichts des hohen Drucks in der Messzelle (1 bar gegen Drücke im μbar -Bereich beim FTIR) aber auch nicht erforderlich, da alle Linien stark druckverbreitert sind.

Dominiert in einem Spektroskopieexperiment die Druckverbreiterung, so haben alle Linien die Gestalt einer Gaußkurve („Gauß-Profil“). Bei 1 bar ist die Verbreiterung so groß, dass die Gauß-Linien sich überlappen und die gesamte Bande als breite Gauß-Kurve erscheint. Diese Aussage stimmt zumindest für niedrige Konzentrationen; bei hohen Konzentrationen („Sättigung“) wird das Gas im Bereich der Bande vollständig absorbierend und die Kurve erscheint als abgeplattete Gauß-Glocke (s. Abbildung 6).

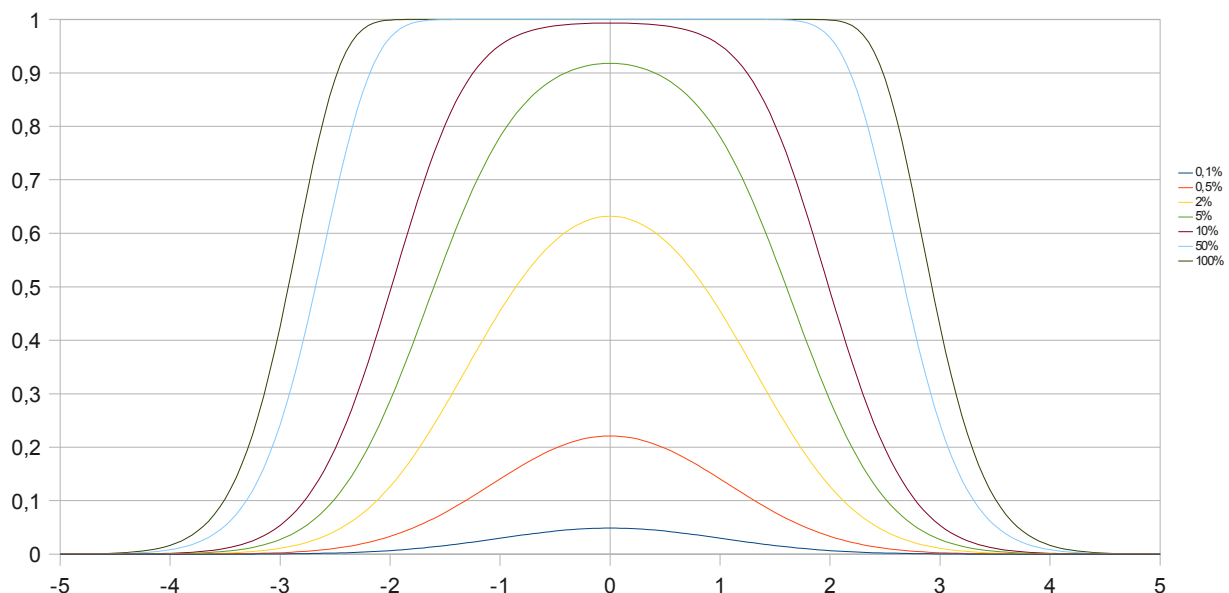


Abbildung 6: Übergang einer druckverbreiterten Absorptionsbande zur Sättigung nach der Lambert-Beer-Gauß-Formel. Parameter: $\sigma = 1, \beta x = 50, \nu_0 = 0$. Die eingesetzten Konzentrationswerte sind in der Legende angegeben. y-Achse: relative Absorption.

Dieses Verhalten lässt sich mit der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes erklären, dessen Einfluss sich mit zunehmender optischer Dichte bzw. Konzentration verstärkt. Darin eingesetzt wird

der Ansatz, dass der Lambert-Beer-Absorptionskoeffizient proportional zum Gauß-Profil der Absorptionsbande ist, also:

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

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. Abbildung 6 zeigt die nach dieser Formel bei verschiedenen Konzentrationen zu erwartenden Absorptionsbanden. Um die relative Absorption wie in Abbildung 6 zu erhalten, muss die Funktion von 1 subtrahiert werden.

Treibhauseffekt

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.

Der Treibhauseffekt ist das bekannteste, kontrovers diskutierte Beispiel für die Erwärmung eines physikalischen Systems durch 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.

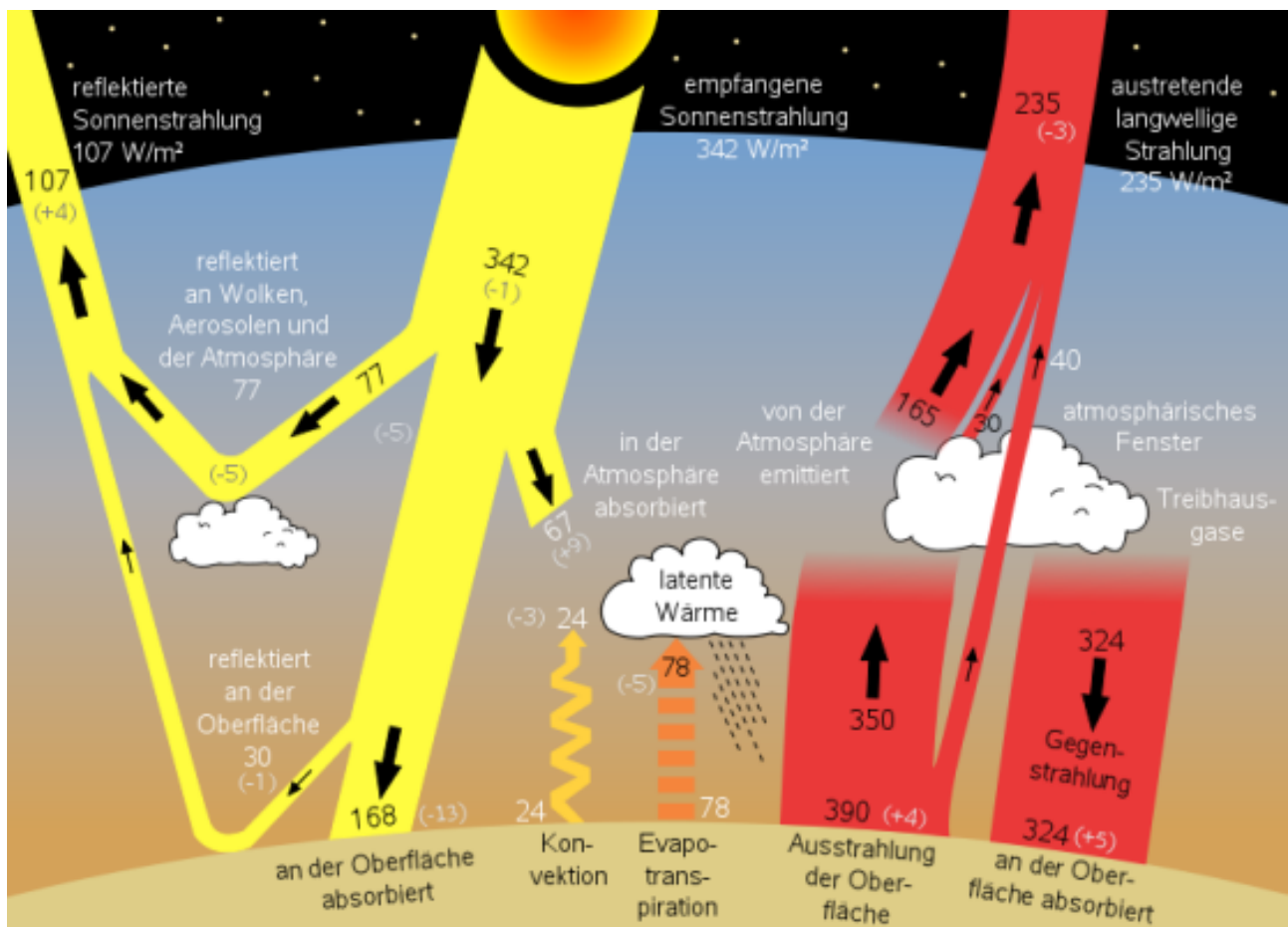


Abbildung 7: Strahlungsbilanzkomponenten der Erdatmosphäre, beruhend auf Messdaten von 1997. Die eingeklammerten Zahlen geben die 2006 gemessenen Veränderungen an.

Die Strahlungsvorgänge in der Erdatmosphäre sind in Abb. 6 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 an den Weltraum abgibt. 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 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.

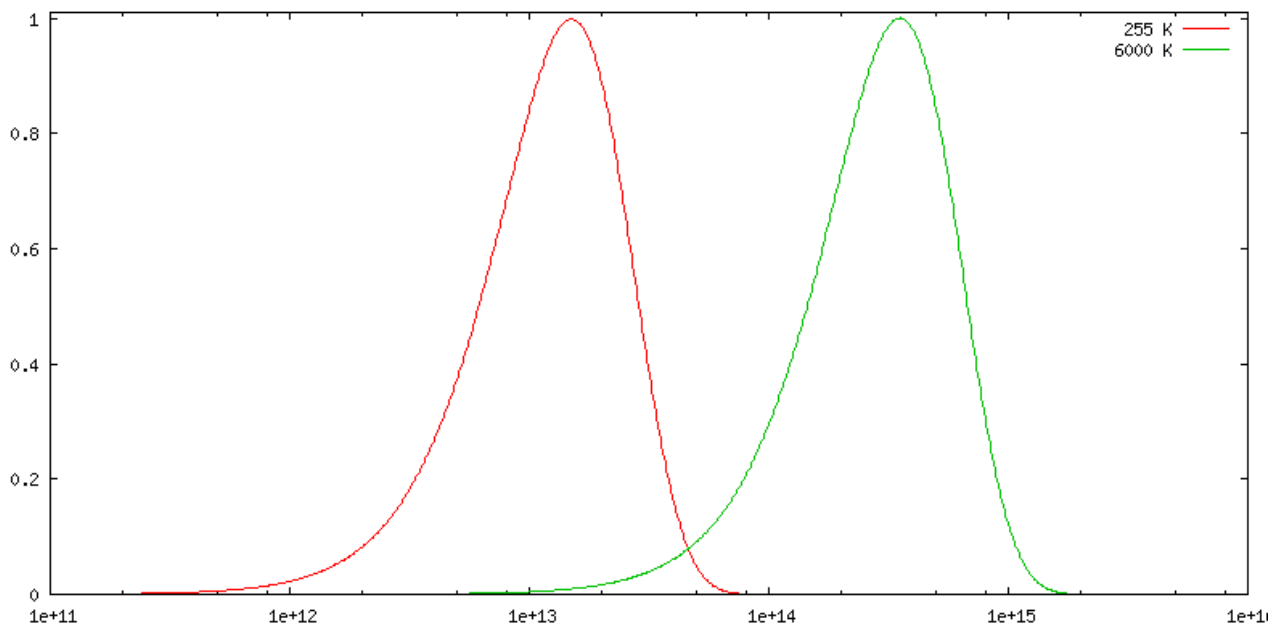


Abbildung 8: Vergleich zweier normierter Planck-Schwarzkörperspektren bei 255 K und 6000 K . x-Achse: Frequenz in Hz (logarithmisch); y-Achse: Normierte Strahlungsleistung

Die wichtigsten natürlichen Treibhausgase sind H_2O (Wasserdampf, sowohl optisch als auch IR-aktiv, atmosphärischer Durchschnitt $1,4\%$), CO_2 (s. oben), CH_4 (Methan, siehe die kontroverse Diskussion über argentinische Viehherden), N_2O (Lachgas) und O_3 (Ozon, vgl. Ozonloch). Sieht man von der Luftfeuchtigkeit ab, machen die übrigen Treibhausgase einen Volumenanteil von unter 1% (stärkster Vertreter ist CO_2 mit ca. 380 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. 8). Die Gase N_2 , O_2 und Ar machen zusammen zwar $99,6\%$ der trockenen Luft aus, sind aber ebenfalls nicht aktiv am Treibhauseffekt beteiligt – warum?

Hinweise für die Durchführung

Verwendung von N₂ als Spülgas

Neben dem Versuchstisch befindet sich eine Stickstoffflasche, die vom Betreuer vor dem Versuch geöffnet und eingestellt wird. Das Gas wird benötigt, um das CO₂ nach einer Messung aus der Absorptionszelle zu entfernen.

Drehen Sie zum Spülen der Zelle bitte **ausschließlich das rechte Ventil** am Druckminderer auf. Die Drehrichtung ist auf dem Hahn gekennzeichnet. Rufen Sie bitte unverzüglich den Betreuer, falls es Probleme mit der Gaszufuhr gibt oder Ihnen irgend etwas ungewöhnlich vorkommt.

Einschalten des Netzgerätes

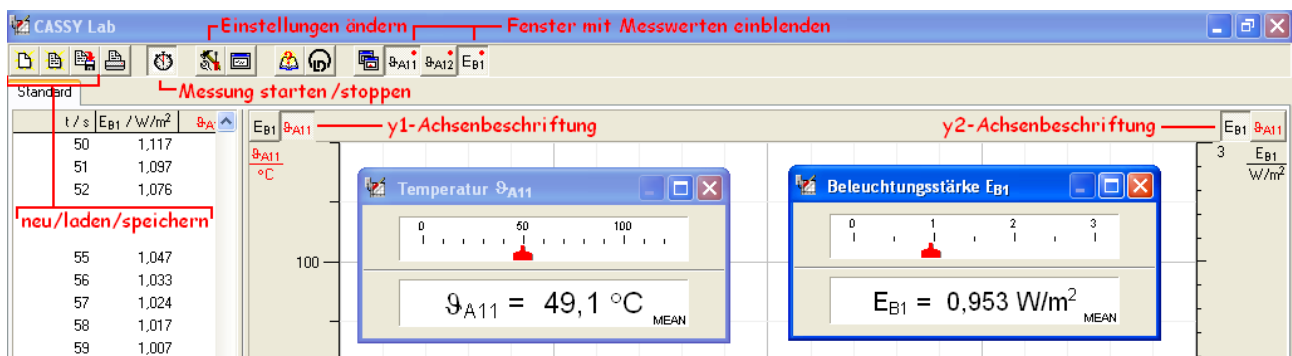
- Trennen Sie eines der Verbraucherkabel vom Netzgerät.
- Drehen Sie die beiden Spannungsregler im Uhrzeigersinn auf Maximum, die beiden Stromregler in eine mittlere Position und schalten Sie das Netzgerät ein.
- Schließen Sie den Stromkreis wieder und stellen Sie mit den Stromreglern eine Stromstärke von ca. 4 A ein.
- Warten Sie etwa 5 Minuten, bis das Netzgerät sich aufgewärmt hat.

Sicherheitshinweis

Vorsicht: Die Quelle wird heiß, auch wenn man die Wendel noch nicht sieht. Bei Stromstärken über etwa 4 A besteht Verbrennungsgefahr.

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

Vorversuche (um das Spektrometer besser kennen zu lernen)

- IR-Wahrnehmung des Menschen
Auch der Mensch kann Infrarotstrahlung über seine Thermorezeptoren der Haut wahrnehmen. Probieren Sie es einmal aus: Schieben Sie dazu den Detektor von der Zelle weg und positionieren Sie die IR-Quelle ca. 5 mm vor der Zelle. Lesen Sie vom Rand der IR-Quelle den zulässigen Höchstwert I_{\max} für die Stromstärke ab und stellen Sie diesen am Netzgerät ein. Halten Sie dann die Handfläche (besonders empfindlich) vor das Ausgangsfenster der Absorptionszelle. Bewegen Sie die Hand mehrfach in den Strahl und wieder heraus. Achten Sie auf die Änderung im Wärmeempfinden.
- Optische Emission der IR-Quelle
Ab welchem Heizstrom tritt sichtbares Licht auf? Um diese Frage zu untersuchen, muss die IR-Quelle von der Absorptionszelle 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.
Für die nächsten zwei Aufgaben muss die Stromstärke wieder auf den zulässigen Höchstwert I_{\max} eingestellt werden. Öffnen Sie danach den Stromkreis, aber lassen Sie das Netzgerät eingeschaltet. Die Apparatur soll jetzt mindestens 5 Minuten abkühlen.

Messaufgaben

1. Bestimmen Sie die thermische Zeitkonstante τ der IR-Quelle
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. Schließen Sie den Stromkreis wieder und messen Sie die Beleuchtungsstärke so lange, bis die Drieffekte verschwinden (etwa 500 s). 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 ca. $800 \text{ mW} / \text{m}^2$ beträgt. Sie bekommen vom Betreuer verschiedene Materialien ausgehändigt, deren IR-Transmission in der Auswertung bestimmt werden soll:
 - PE-Folie (Fenstermaterial),
 - Orange Hochtemperatur-Filterfolie,
 - Blaue 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. Positionieren Sie dann die Probe im Strahlungsfeld (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. 5 mm (Abstand Kante – Kante) an das Eintrittsfenster heran. Fluten Sie die Zelle eine halbe Minute lang mit Stickstoff, um das alte Gas möglichst 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. **WICHTIG:** Die Stromstärke darf danach nicht mehr geändert werden!

Ziel dieser Aufgabe ist die Ermittlung einer Kurve, anhand derer Sie 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 Konzentrationen messen. Es genügt hier, die Konzentration nicht im chemisch korrekten Sinn, sondern als relativen Volumenanteil in der Zelle zu berechnen. Die Länge der Absorptionszelle beträgt $x = 15 \text{ cm}$, ihr Durchmesser $d = 3,93 \text{ cm}$.

- Wenn die Beleuchtungsstärke sich nicht mehr ändert, starten Sie eine neue CASSY-Messung der Beleuchtungsstärke (Messbereich 1 W/m^2).
- Hängen Sie eine Schlauchklemme an das Ventil der CO_2 -Flasche und verbinden Sie die kleine Spritze mit dem Ventilstutzen. Füllen Sie 1 ml CO_2 ein. Klemmen Sie den Schlauch ab und ziehen Sie den Schlauch von der Flasche ab. Öffnen Sie den Schlauch noch einmal kurz, damit der Überdruck entweichen kann.
- Ziehen Sie das T-Stück aus dem Zuluftstutzen und drücken Sie den schmalen Schlauch der Spritze hinein. 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 Wert oder schreiben Sie ihn gleich in eine Office-Tabelle.
- Bestimmen Sie etwa 30 Sekunden nach der CO_2 -Zufuhr den Mittelwert der Beleuchtungsstärke im Absorptionsfall und notieren Sie auch diesen.
- Spülen Sie die Zelle mit Stickstoff, bis die Beleuchtungsstärke konstant ist.
- Speichern Sie 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 $120 \text{ }^\circ\text{C}$) durch, bei der Sie die Flasche an den dünnen Zuluftschlauch anschließen (schwarze Klemme jetzt an N_2 -Schlauch) und die Zelle langsam bis zur Sättigung mit CO_2 füllen. Nach der letzten Messung muss die Flasche wieder abgenommen und die Zelle 3-5 Minuten lang gespült werden (Ursprüngliche Beleuchtungsstärke ist entscheidend). Bitte klemmen Sie den CO_2 -Zufuhrschlauch nicht ab, damit auch dieser entlüften kann.

4. Spektrometrische Konzentrationsbestimmung

Messen Sie mit der selben Methode wie in Aufgabe 4 für jeden Gruppenteilnehmer die Änderung der Beleuchtungsstärke durch Absorption in Atemluft

- bei flacher („normaler“) Atmung und
- nachdem Sie ca. 30 Sekunden die Luft angehalten haben.

Atmen Sie zunächst halb aus (eine konstante CO_2 -Konzentration ist eher für den unteren Teil des Lungenvolumens zu erwarten). Atmen Sie dann durch den dünnen Silikonschlauch langsam und gleichmäßig in die Zelle aus. **Wichtig:** Damit die Werte vergleichbar sind, sollte die Dauer des Ausatmens bei jeder Messung gleich sein.

Anschließend gründlich mit N_2 spülen, um das Kondenswasser aus der Zelle zu entfernen.

Auswertung

Vorversuche

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 in guter Näherung: $T [\text{K}] = 79 \frac{\text{K}}{\text{A}} \cdot I + 202 \text{ K}$

Messaufgabe 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 Driftanteil³ überlagert, der vor der Auswertung von der Messreihe subtrahiert werden muss. Dazu muss man den Driftanteil jedoch kennen.

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.

1. Was könnten die Ursachen für die drei unerwünschten Drifteffekte sein? Analysieren Sie den Weg der Energie vom Netzteil bis zum Empfänger – irgendwo dazwischen müssen die Ursachen verborgen sein. Weitere Anhaltspunkte könnten die unterschiedlichen Lebensdauern der Drifteffekte sein.

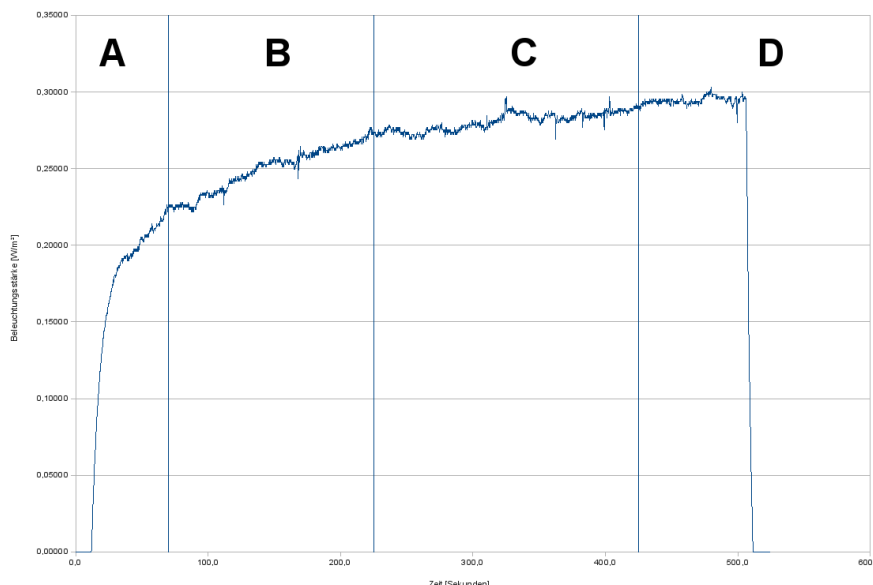


Abbildung 9: Beispielmessung mit Aufteilung nach verschiedenen starken Drifteffekten. A: Nach dem exponentiell abklingenden Anstieg bleiben die Drifteffekte übrig. B, C: Hier fällt jeweils ein Drifteffekt weg. D: Gleichgewichtszustand und Abschalten der Quelle.

³ Drift ist in der Messtechnik eine meist langsame, lineare und unerwünschte Änderung mit der Zeit.

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 eine abschnittsweise lineare Funktion

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

von allen Messwerten 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.

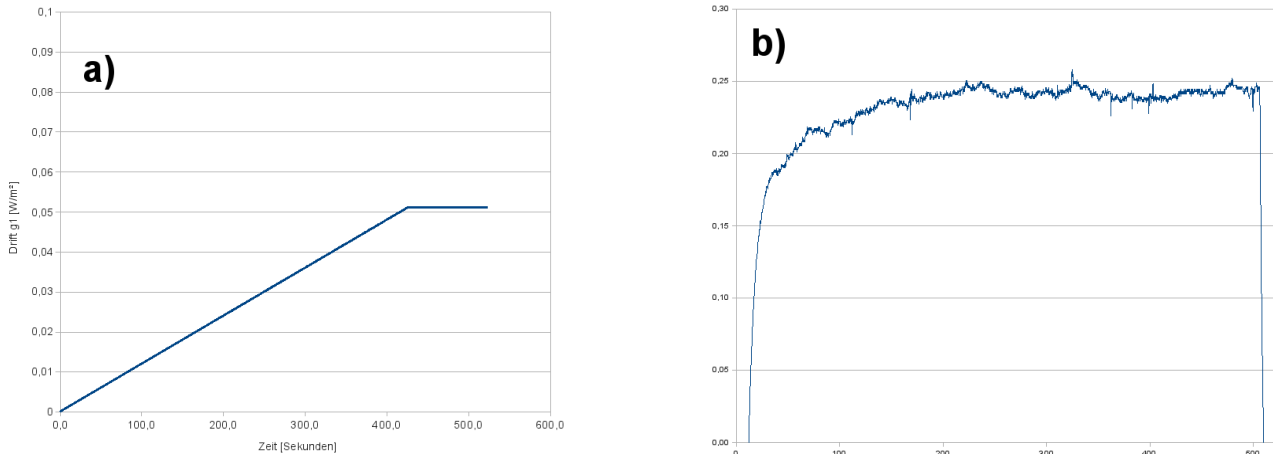


Abbildung 10: a) Die Funktion $g_1(t)$ für obige Beispielmessung. $m_1 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ W/(s} \cdot \text{m}^2)$, $b_1 = 0$.
 b) Beispielkurve nach Subtraktion von g_1 . Der stationäre Bereich beginnt nun bei Abschnitt C.

- 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.

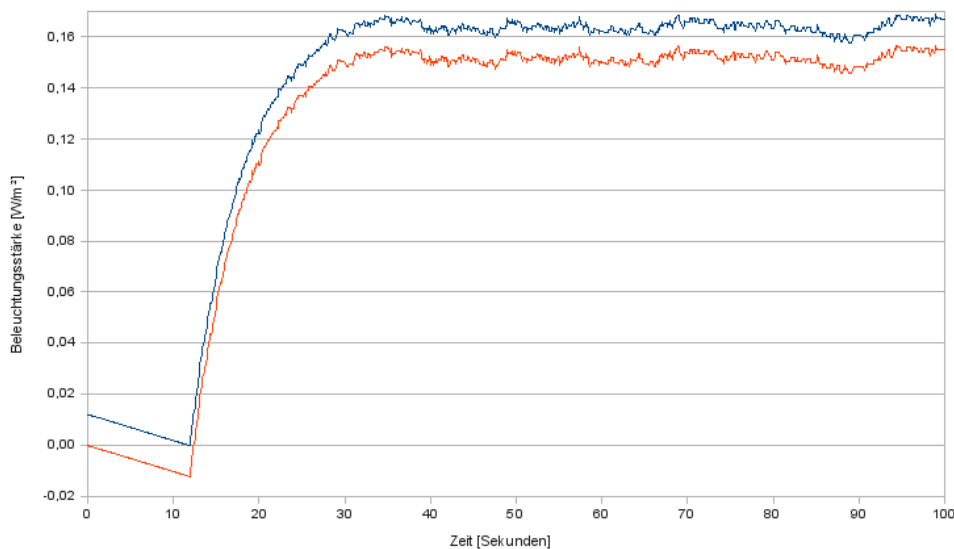


Abbildung 11: Die untere Kurve ist die Beispielmessung nach Abzug aller 3 Driftgeraden. Die obere Kurve geht aus dieser durch Wahl des Ordinatenwertes $b_3 = -0,1214 \text{ W/m}^2$ hervor.

Klären Sie zur Untersuchung der Drifteffekte noch folgende Fragen:

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 für $t > t_1$ (stationärer Bereich).

Die Auswertung besteht nun darin, eine Funktion $f(t) = c[1 - \exp(-t/\tau_{ein})]$ an die korrigierte Messreihe anzupassen (engl. *fit*), d.h. die Konstanten c und τ_{ein} so zu bestimmen, dass $f(t)$ mit dem Verlauf der Messkurve übereinstimmt. Die Konstante c dient dabei nur der Skalierung der Funktion auf den Messbereich, physikalisch interessant ist die Bestimmung der Zeitkonstante τ_{ein} . Man kann τ_{ein} 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`. Bevor Sie jedoch mit dem Fitten der Funktion $f(t)$ beginnen, muss folgende Frage beantwortet sein:

4. Was ist das optimale Zeitintervall für die Anpassung der Funktion $f(t)$? Setzen Sie den Zeitnullpunkt auf den ersten Wert des Intervalls, um die Bedingung $f(0) = 0$ zu erfüllen.

Messaufgabe 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 des Materials.

Stellen Sie sich vor, Sie beobachten eine Lichtquelle einmal ohne und einmal mit Sonnenbrille. Die beobachtete Helligkeit bleibt nach dem Anziehen der Brille zeitlich konstant. Vergleichen Sie diese Erfahrung mit unserem Transmissionsexperiment. Warum ändert sich die Beleuchtungsstärke nach der Platzierung der Proben?

Messaufgabe 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 in einem X-Y-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. 6). 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 von 1 minus der Lambert-Beer-Gauß-Funktion in einer Office-Tabelle (etwa wie in Abb. 6 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 $A(C)$ (C : Konzentration) sind ein Maß für die Stärke der Absorption in der Zelle. Diese kann man leicht in Werte für die relative Transmission $T_{rel}(C)$ umrechnen:

$$T_{rel}(C) = 1 - \frac{A(C)}{A(100\%)}$$

- 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 für mehrere Konzentrationen den selben (gerundeten) Transmissionswert liefert, müssen Sie die Mitte des Intervalls als Ergebnis betrachten und die halbe Intervalllänge als Fehler.

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.

Messaufgabe 4 – Messung der CO₂-Konzentration in der Atemluft 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.

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 regelmäßige Laborführungen, bei denen Sie hautnah erfahren können, wie unsere Forscher der chemischen Zusammensetzung der kalten 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.