

# Universität zu Köln

## Institut für Astrophysik

### Versuchsprotokoll

#### B1.1: Infrarotabsorption in $CO_2$

Autoren: Jesco Talies<sup>1</sup>  
Timon Danowski<sup>2</sup>  
Erik Gaßmus<sup>3</sup>

Durchgeführt am: 8.02.2021

Betreuer: Bettina Heyne

<sup>1</sup> jtalies@smail.uni-koeln.de, Matrikel-Nr.: 7348338

<sup>2</sup> tdanowsk@smail.uni-koeln.de, Matrikel-Nr.: 7348629

<sup>3</sup> e.gassmus@gmail.com, Matrikel-Nr.: 7329899

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Vorbereitung</b>	<b>1</b>
2.1	Elektromagnetisches Spektrum . . . . .	1
2.2	Planck'sche Strahlungsformel . . . . .	1
2.3	Elektrisches Dipolmoment . . . . .	2
2.4	Freiheitsgrade . . . . .	3
2.5	Normalschwingungen . . . . .	3
2.6	Zweiatomiges Molekül . . . . .	3
2.6.1	Energieniveaus . . . . .	3
2.6.2	Rotationsanregung . . . . .	4
2.6.3	Vibrationsanregung . . . . .	4
2.6.4	Vergleich . . . . .	4
2.7	IR-Aktivität . . . . .	4
2.8	IR-Spektrum von $CO_2$ . . . . .	4
2.9	Rotationsbande . . . . .	4
2.10	Photonen . . . . .	5
2.11	Gaußsche Normalverteilung . . . . .	5
2.12	Teppenfunktionen . . . . .	5
2.13	Gewichteter Mittelwert . . . . .	5
2.14	Lambert-Beer-Gesetz . . . . .	6
2.15	Atmosphärischer Treibhauseffekt . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>7</b>
4.1	Zeitkonstante der IR-Quelle und Drifteffekte . . . . .	7
4.2	IR-Absorption und -Emission von verschiedenen Materialien . . . . .	9
4.3	IR-Absorption in $CO_2$ bei bekannter Konzentration . . . . .	11
4.4	Messung der $CO_2$ -Konzentration in der Luft durch IR-Absorption . . . . .	14
4.5	Zusatzversuch . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>15</b>

# 1 Einleitung

In diesem Versuch soll der Zusammenhang zwischen dem quantenmechanischen Phänomen der Photonenabsorption in Gasen und den daraus folgenden makroskopischen Erscheinungen wie z.B. dem Treibhauseffekt untersucht werden.

## 2 Theoretische Vorbereitung

### 2.1 Elektromagnetisches Spektrum

Das Elektromagnetische Spektrum beschreibt die gesamte Breite der elektromagnetischen Wellen, das bedeutet von Ultra-Longwellen mit einer Wellenlänge von etwa  $10^7\text{m}$  bis hin zu Gammastrahlung mit etwa  $10^{-11}\text{m}$ . Dabei beschreibt nur ein kleiner Ausschnitt um  $\lambda = 500 \cdot 10^{-9}\text{m} = 500\text{nm}$  das für uns sichtbare Licht und den daran angrenzenden Infrarotbereich mit etwa  $\lambda = 10^{-6}\text{m} = 1\mu\text{m}$ .

Eine wichtige Formel im Zusammenhang mit dem elektromagnetischen Spektrum beschreibt die Umrechnung der Wellenlänge  $\lambda$  in eine Frequenz  $\nu$ .

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet.

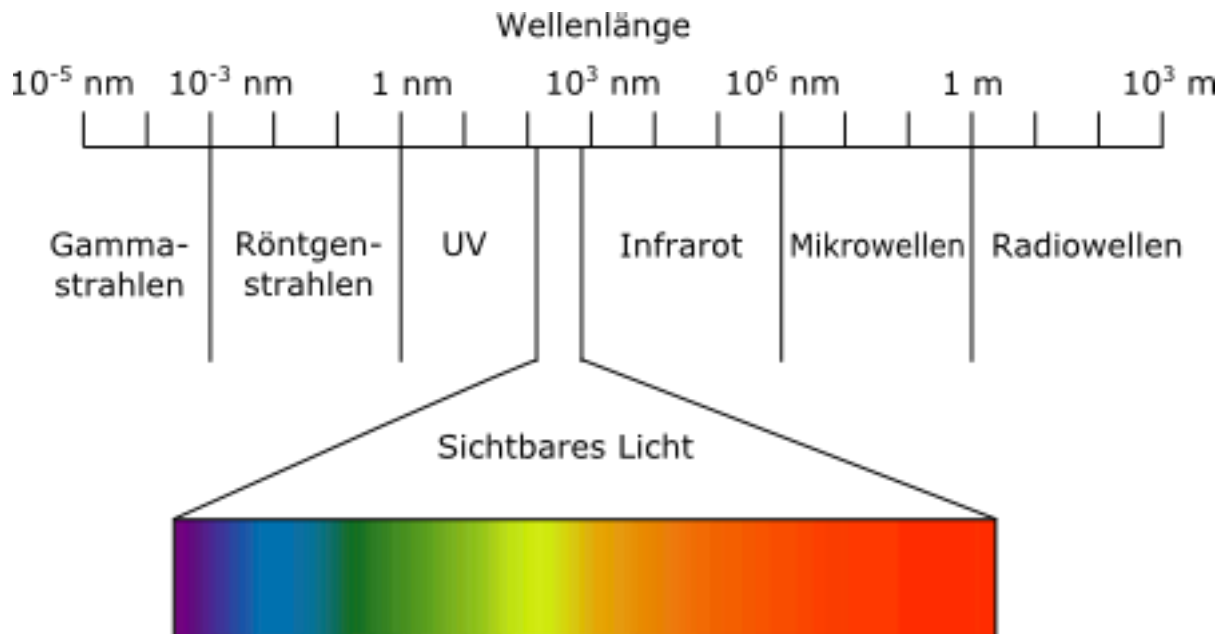


Abbildung 1: Abbildung des Elektromagnetischen Spektrums

Quelle<sup>1</sup>

### 2.2 Planck'sche Strahlungsformel

Die Planck'sche Strahlungsformel beschreibt die spektrale Energiedichte der Strahlung eines Schwarzkörpers als Funktion der Wellenlänge und Temperatur. Das Plancksche Strahlungsgesetz als Ganzes gibt dann für jede Temperatur die Verteilung der Schwarzkörperstrahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung an. Die Planck'sche Strahlungsformel lautet

$$M_\lambda(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} dA d\lambda \quad (2)$$

Woraus sich folgende Verteilungen ergeben

<sup>1</sup><http://www.physicoro.de/umrechnungen/spektrum.php?lg=de>

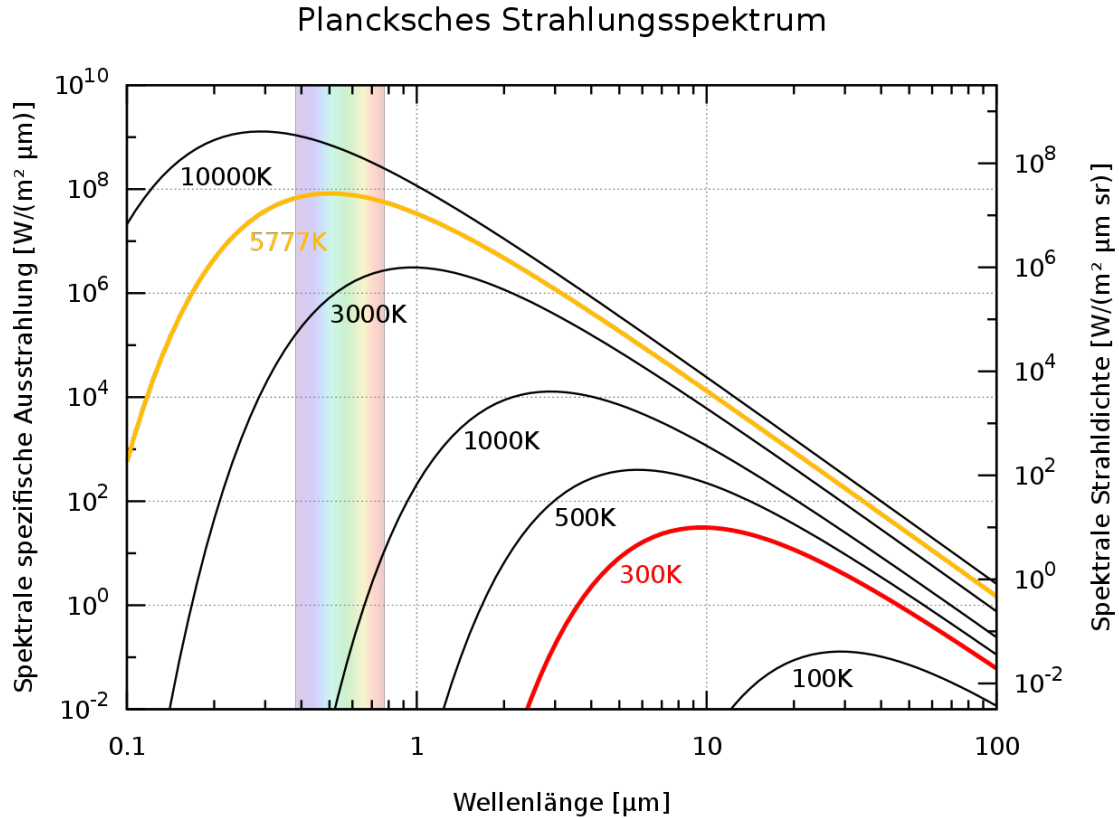


Abbildung 2: Plancksches Strahlungsspektrum

Quelle<sup>2</sup>

Wie auch der Abbildung bereits zu erkennen ist, verschiebt sich die Lage des Maximums bei steigenden Temperaturen in Richtung von kleineren Wellenlängen. Diese Verschiebung lässt sich über das Wiensche Strahlungsgesetz bestimmen.

$$\lambda_{Max} = \frac{2897,8 \mu m K}{T} \quad (3)$$

## 2.3 Elektrisches Dipolmoment

Das elektrische Dipolmoment beschreibt eine räumliche Ladungstrennung, d.h. die verschiedenen Vorzeichen der Ladungen zweier Teilchen eines Körpers. Liegt der Schwerpunkt der Gesamtladung der Elektronen nicht auf dem der Protonen, so besitzt der Körper ein Elektrisches Dipolmoment.

Dieses Dipolmoment  $\vec{p}$  lässt sich Bestimmen über

$$\vec{p} = q \cdot l \cdot \vec{e}_l \quad (4)$$

mit  $l$  als skalarem Abstand der Ladungen und  $\vec{e}_l$  dessen Richtung.

Integriert man über einen Körper mit mehreren solcher Momente erhält man das gesamte Dipolmoment über

$$\vec{p} = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \vec{r} d^3r \quad (5)$$

Damit eine Wechselwirkung mit einem Photon stattfinden kann, muss sich das Dipolmoment beim Übergang ändern, da durch Anregung eine Ladungsumverteilung stattfindet. Damit ein Molekül nun wechselwirken kann, muss es mindestens mit der Frequenz des Interagierenden Photons schwingen. Dieses Dipolmoment ist jedoch lediglich während des Übergangs vorhanden, und wird als Übergangsdipolmoment bezeichnet.

$$\mu_{EA} = \int \psi_E^* \vec{\mu} \psi_A dr \quad (6)$$

Dabei beschreiben  $\psi_E$  und  $\psi_A$  die Wellenfunktion der beiden Zustände und  $\vec{\mu}$  den Operator des El. Dipolmoments.

<sup>2</sup>[https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:BlackbodySpectrum\\_loglog\\_de.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:BlackbodySpectrum_loglog_de.svg)

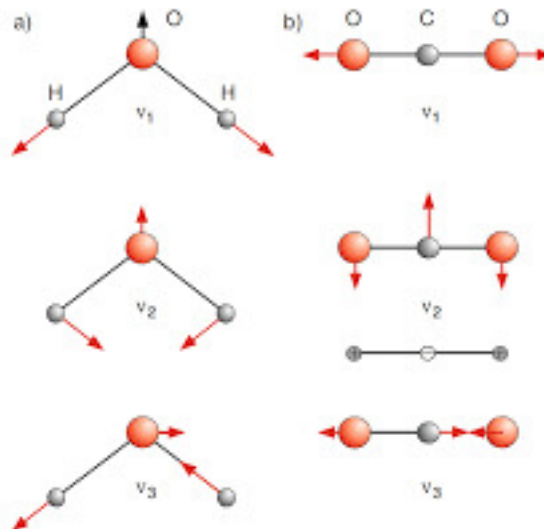


Abb. 9.72a,b. Normalschwingungen (a) eines nichtlinearen und (b) eines linearen dreiatomigen Moleküls

Abbildung 3: Molekülschwingungen

## 2.4 Freiheitsgrade

Die Freiheitsgrade  $f$  beschreiben die Anzahl der Unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten durch die Energie aufgenommen werden kann. Jedes Molekül mit  $N$  Atomen hat

$$f = 3n$$

Freiheitsgrade, da man die Position des Atoms genau über 3 Koordinaten definieren kann. Diese Freiheitsgrade lassen sich aufteilen in Translation, Rotation und Schwingungen.

$$f = f_{trans} + f_{rot} + f_{vib} \Rightarrow f_{vib} = 3n - f_{trans} - f_{rot} \quad (7)$$

Für  $N$ -Atomige Moleküle gilt:

$f_{trans} = 3$  (3D-Translation)

$f_{rot} = 2$  (bzw. 3) Da bei Linearen Molekülen die Rotation um die Z-Achse kein Trägheitsmoment wirkt, kann diese auch keine Energie aufnehmen.

$$f_{vib} = 3n - f_{trans} - f_{rot}$$

## 2.5 Normalschwingungen

Der Begriff Normalschwingung dient als Überbegriff für die verschiedenen Schwingungsarten eines Moleküls. Die  $3n - f_{trans} - f_{rot}$  lassen sich aufteilen in

1. Valenzschwingungen (Schwingungen entlang der Bindungsachsen)
2. Deformationsschwingungen (Schwingungen unter Deformation der Bindungen)

Das 3 Atomige  $CO_2$  Molekül ist linear, woraus

$$3 \cdot 3 - 3 - 2 = 4$$

Normalschwingungen folgen. Die Antisymmetrische und Symmetrische Valenzschwingung ( $v_{as}, v_s$ ) und den Deformationsschwingungen parallel und senkrecht zur Zeichenebene.

## 2.6 Zweiatomiges Molekül

### 2.6.1 Energieniveaus

Für die kinetische Energie eines Starren Rotors ergibt sich

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (8)$$

mit  $J$  als Gesamtdrehimpuls und  $I$  als Trägheitsmoment. Daraus ergeben sich für verschiedene Gesamtdrehimpulse die verschiedenen Energieniveaus.

### 2.6.2 Rotationsanregung

Für die Rotationsenergie erhält man klassisch

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{|J|^2}{I} \quad (9)$$

Mit  $I = MR$ .

Dabei ist  $R_e$  der Gleichgewichtsabstand,  $B_e$  die Rotationskonstante und  $\omega_e$  die Schwingungsfrequenz.

### 2.6.3 Vibrationsanregung

Für die Vibrationsenergie ergibt sich mit der Vibrationsquantenzahl  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad (10)$$

### 2.6.4 Vergleich

Die Energien zur Anregung von Vibrationsübergängen liegen typischerweise im Infraroten ( $10^5 \text{ nm}$ ) wohingegen Rotationsübergänge bereits im submm Bereich angeregt werden können.

## 2.7 IR-Aktivität

Bei der Bestrahlung von  $\text{CO}_2$  mit einer Welle werden bestimmte Frequenzbereiche absorbiert, in diesem Fall Infrarotstrahlung, da diese im Bereich des Rotationsvibrationsniveaus von  $\text{CO}_2$  liegt. Die absorbierte IR-Strahlung regt Schwingungen an, welche in Form von Ausschlägen im Spektrum sichtbar werden.

Da Wechselwirkungen zwischen em-Strahlung und Molekülen nur dann auftreten können, wenn dieses ein veränderbares oder ein induziertes Dipolmoment aufweist, sind nicht alle Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$  IR-aktiv. Es sind lediglich die antisymmetrische Valenzschwingung und die Deformationsschwingungen IR-aktiv.

## 2.8 IR-Spektrum von $\text{CO}_2$

Das IR-Spektrum von  $\text{CO}_2$  bei niedrigem Druck sieht folgendermaßen aus

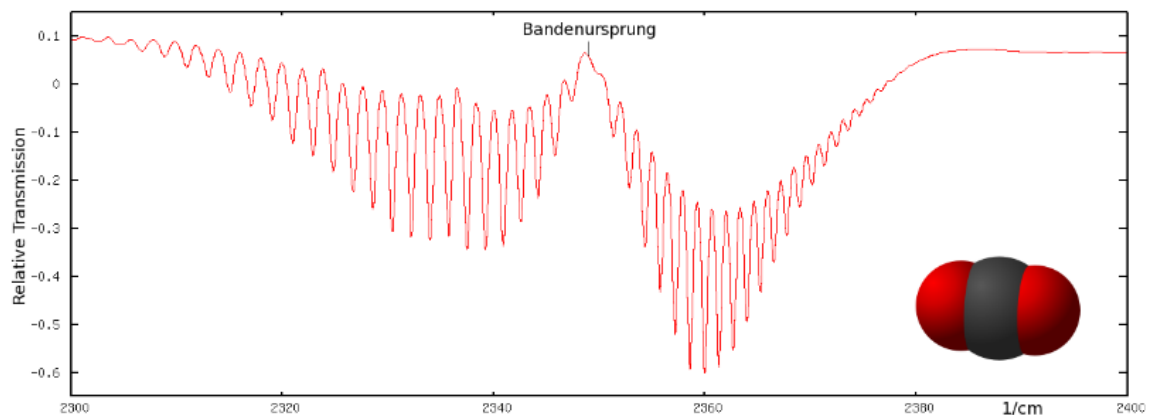


Abbildung 4: FTIR-Spektrum von  $\text{CO}_2$  bei geringem Druck

Erhöht man den Druck in dem Messaufbau, stellt man eine Linienverbreiterung proportional zur Druckänderung fest. Bis zu Drücken von 10 mbar ist diese Verbreiterung linear, danach verschiebt sich das Spektrum zu höheren Frequenzen und wird asymmetrisch.

## 2.9 Rotationsbande

Die Wechselwirkung zwischen einer em-Welle und einem Molekül wird durch die Multipolmomente u.a. dem Dipolmoment ermöglicht. Für Übergänge in andere Zustände gibt es Auswahlregeln, so dass manche Übergänge *verboten* sind. Für Vibrations- und Rotationsübergänge sind diese:

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad (11)$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad (12)$$

Da Übergänge mit  $\Delta\nu = -1$  im Infraroten keine Rolle spielen, wird im folgenden nur  $\Delta\nu = +1$  betrachtet. Übergänge mit  $\Delta J = +1$  führen zu einer positiven Frequenzverschiebung im Bezug auf die Frequenz  $\nu_0$  des reinen Vibrationsübergangs (R-Zweig),  $\Delta J = -1$  zu einer negativen (P-Zweig)

## 2.10 Photonen

Ein Photon mit der Frequenz  $\nu$  transportiert die Energie

$$E = h \cdot \nu \quad (13)$$

Dies entspricht einer Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad (14)$$

und einer Wellenzahl von

$$\vec{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{h \cdot c} \quad (15)$$

## 2.11 Gaußsche Normalverteilung

Die Gaußverteilung ist eine kontinuierliche Verteilung, ihre Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch

$$P(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

Dabei ist  $\mu$  der Mittelwert und  $\sigma^2$  die Varianz.

## 2.12 Treppenfunktionen

Sei  $[a, b] \subset \mathbb{R}$  ein geschlossenes Intervall und  $\tau : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$  eine Funktion auf diesem Intervall. Dann heißt  $\tau$  Treppenfunktion, falls eine Unterteilung  $a = x_0 < x_1 < \dots < x_n = b$  existiert, so dass  $\tau|_{(x_{i-1}, x_i)} = \text{const.} \forall i \in [1, n]$ . Wir bezeichnen die Menge aller Treppenfunktionen auf dem Intervall  $[a, b]$  mit  $T[a, b]$ . Das Integral einer Treppenfunktion sieht folgendermaßen aus:

$$\int_a^b \tau(x) dx := \sum_{i=1}^n c_i \cdot (x_i - x_{i-1}) = 1 \quad (16)$$

Man kann die Treppenfunktion nutzen um das Integral von glatten Funktionen anzunähern. Gehen wir nun davon aus, dass die Abstände zwischen den Punkten  $[x_i, x_{i+1}]$  konstant sind für alle  $i \in [1, n]$ . Wir bleiben dabei dass  $x_0 = a$  und  $x_n = b$ , dann kann man den Abstand zwischen den Punkten schreiben als:  $h = \frac{b-a}{n}$ . Für  $c_i$  nehmen wir immer den jeweiligen Funktionswert  $f(x_i) = f(a + ih)$ . Damit können wir für eine beliebige glatte Funktion (die im Intervall  $[a, n]$  nicht null wird) sagen:

$$\int_a^b f(x) dx \approx h \cdot \sum_{i=1}^n f(x_i) = 0 \quad (17)$$

Zu Beachten ist jedoch, dass die Annäherung eines Integrals durch eine Treppenfunktion eine ungenaue Methode ist. Mit ähnlich großem Aufwand lässt sich ein Integral genauer berechnen, nämlich über die Trapeze.

## 2.13 Gewichteter Mittelwert

Der gewichtete Mittelwert unterscheidet sich kaum vom normalen Mittelwert. Beim gewichteten Mittelwert einer Messgröße  $X$  wird jeder Messwert  $x_i$  mit einer Gewichtung  $w_i$  multipliziert. Anschließend wird durch die Summe der Gewichtungen geteilt um den Wert wieder zu normieren.

$$\bar{x} = \frac{1}{\sum_i w_i} \cdot \sum_i x_i \cdot w_i \quad (18)$$

Die Gewichtungsfunktion muss passend gewählt werden. Eine mögliche Wahl die vom Fehler  $\Delta x_i$  wäre zum Beispiel

$$w_i = \frac{1}{\sqrt{\Delta x_i}} \quad (19)$$

## 2.14 Lambert-Beer-Gesetz

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Abschwächung der Intensität einer Strahlung mit Wellenlänge  $\lambda$  bei Transmission durch eine absorbierende Substanz.

$$E_\lambda = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (20)$$

Der Absorptionskoeffizient ist in unserem Fall die einzig explizit frequenzabhängige Größe. Bei Drücken von etwa 1 bar kann beobachtet werden, dass das Spektrum sich einer Gaußkurve nähert.

Da  $E \propto \epsilon(\nu)$  kann davon ausgegangen werden, dass wir den Absorptionskoeffizienten

$$\epsilon(\nu) = \beta \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

(mit  $\beta$  als Proportionalitätskonstante und  $\sigma$  als Breite der Gaußverteilung) als Gaußkurve ausdrücken können. Daraus folgt die Transmission

$$g_s(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0} = \exp(-\epsilon(\nu) \cdot cd) = \exp(-cd\beta \cdot e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\sigma^2}}) \quad (21)$$

## 2.15 Atmosphärischer Treibhauseffekt

Die Photosphäre der Sonne strahlt mit einer Temperatur von etwa 6000 K bei einem Strahlungsmaximum von etwa 500 nm. Von der Erde aus, kann man diese Temperatur über das Stefan-Boltzman Gesetz bestimmen, bei dem die abgestrahlte Leistung pro Fläche proportional zu  $T^4$  ist.

Strahlung in diesem Spektralbereich kommt beinahe ungehindert durch unsere Atmosphäre. Dadurch erwärmt sich die Erdoberfläche auf etwa 300 K. Die Erdoberfläche emittiert daraufhin Strahlung gemäß des Wienschen Verschiebungsgesetzes im 500 nm Bereich. Diese Strahlung wird von den Treibhausgasen, unter anderem  $CO_2$ , absorbiert, welches zurzeit etwa 0.04 % der Erdatmosphäre ausmacht.

Da gute Absorber nach dem Kirchhofschen Strahlungsgesetz auch gute Emmitter sind, geben diese Gase die absorbierte Infrarotstrahlung wieder an die Oberfläche ab.

Ohne den oben beschriebenen Effekt würde sich die Erde bei einer Oberflächentemperatur im globalen Mittel von etwa -18 °C im Gleichgewicht mit dem umliegenden Weltall befinden, da die Temperatur im Mittel jedoch +14 °C beträgt, schreibt man die 32 °C Unterschied dem Treibhauseffekt zu.

## 3 Versuchsaufbau

Der Aufbau besteht aus einer breitbandigen IR-Quelle, einer Absorptionszelle die nach Bedarf mit verschiedenen Konzentrationen von  $CO_2$  befüllt werden kann und einem breitbandigen IR-Detektor. Die IR-Quelle wird dabei durch eine Wendel aus Metalldraht als Schwarzkörper genähert um ein möglichst breites Spektrum zu erzeugen. Die Temperatur des Gases in der Absorptionszelle ist während des ganzen Versuchs über das Thermometer beobachtbar.

Bei unserem Detektor handelt es sich um einen pyroelektrischen Detektor, das Kristallgitter eines solchen pyroelektrischen Materials wird bei Absorption eines IR-Photons lokal verformt, sodass sich die Abstände zwischen positiven und negativen Ionen ändern und eine messbare Spannung abfällt. Diese Spannung wird an einen X-Y-Plotter weitergegeben, wodurch man den Ort der maximalen Intensität ermitteln kann.

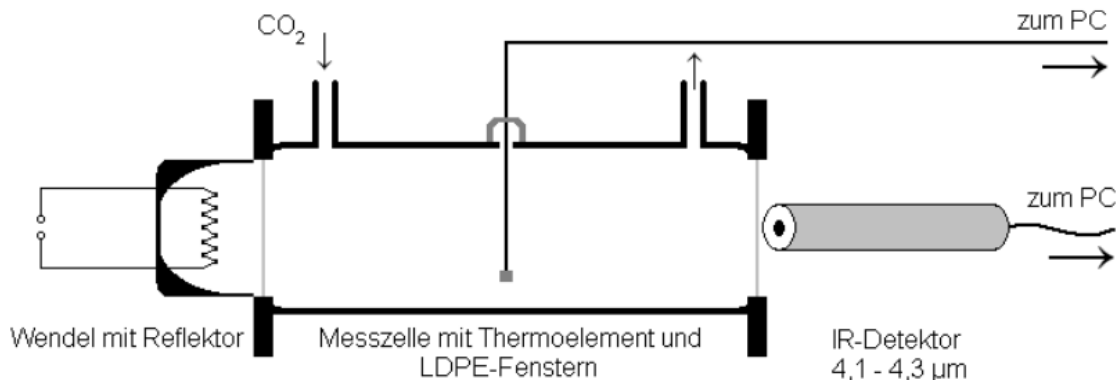


Abbildung 5: Versuchsaufbau



## 4 Auswertung

### 4.1 Zeitkonstante der IR-Quelle und Drifteffekte

Um in den folgenden Abschnitten weiter mit den Messdaten zu arbeiten müssen diese zunächst von dem Einfluss der Drifteffekte befreit werden. Dazu müssen diese Effekte zunächst bestimmt werden. Dazu lässt sich die Messkurve in 3 Abschnitte linearen Anstiegs unterteilen:

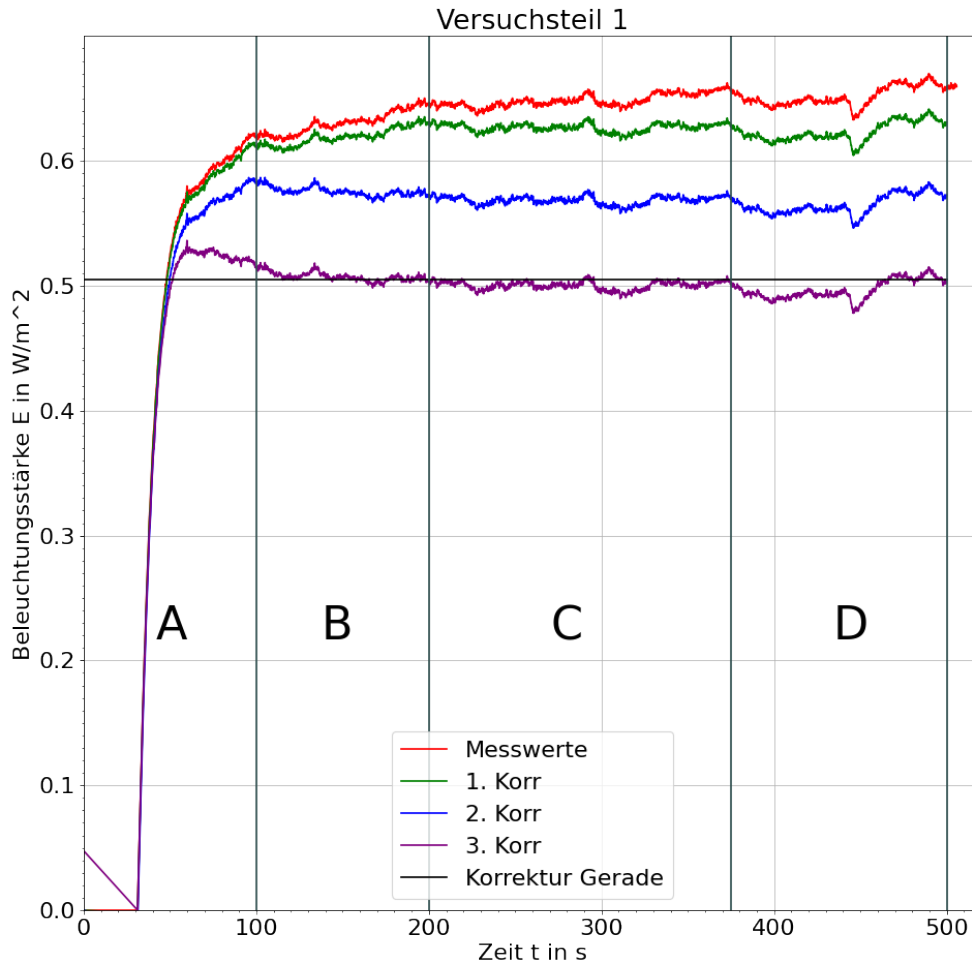


Abbildung 6: Driftkorrektur

Dabei sind unsere Intervalle:

$$I_1 = [70, 100], I_2 = [100, 200], I_3 = [200, 375] \quad (22)$$

In diesen Intervallen lässt sich nur über eine Regressionsgerade die Steigung ermitteln. Aus diesen Steigungen ergeben sich dann folgende Korrekturfunktionen mit denen die Drifteinflüsse, durch Subtraktion, herausgerechnet werden können.

$$g_1(t) = \begin{cases} m_1 \cdot t, 0 < t < t_1 \\ g_1(t_1), t \geq t_1 \end{cases} = \begin{cases} 7.56e - 5 \cdot t, 0 < t < 375 \\ 0.028, t \geq 375 \end{cases} \quad (23)$$

$$g_2(t) = \begin{cases} m_2 \cdot t, 0 < t < t_2 \\ g_2(t_2), t \geq t_2 \end{cases} = \begin{cases} 2.91e - 5 \cdot t, 0 < t < 200 \\ 0.058, t \geq 200 \end{cases} \quad (24)$$

$$g_3(t) = \begin{cases} m_3 \cdot t + b_3, 0 < t < t_3 \\ g_3(t_3), t \geq t_3 \end{cases} = \begin{cases} 1.16e - 4 \cdot t + 0.0475, 0 < t < 100 \\ 0.116 + 0.0475, t \geq 100 \end{cases} \quad (25)$$

Durch Subtraktion der Korrekturfunktionen ergeben sich die Korrekturkurven wie in 4.1 eingezeichnet. In der letzten Korrektur wird zudem der Ordinatenwert der Regressionsgeraden von  $b_3 = 0.0475$  addiert um die Geraden auf den Nullpunkt bei Steigungsbeginn zu eichen.

Diese eben bestimmten Drifteffekte lassen sich bei diesem Versuchsaufbau auf eine Auswahl verschiedener Ursachen zurückführen, so führt das Erhitzen der verschiedenen Elektronischen Komponente wie Kabel, auch wenn hier kaum feststellbare Änderungen auftreten sollten, oder Spulen, insbesondere die Heizspule zu einer Änderung des elektrischen Widerstands wodurch sich der Energiefluss verändert und damit die Intensität. Durch die notwendige IR-Strahlung der Heizspule kommt es zusätzlich zur Erwärmung der Umgebung und des Detektors, sodass sich auch in der Luft und ggf. auch im Detektor die Materialeigenschaften ändern. Betrachtet man den Lauf der Energie und die Stärke und Dauer der Drifteffekte wären die Wahrscheinlichsten Ursachen:

$A \rightarrow$  Erwärmung der Wendel und Änderung der El. Eigenschaften

$B \rightarrow$  Erwärmung der Luft durch die IR-Strahlung

$C \rightarrow$  Änderung der El. Eigenschaften des Detektors

Betrachtet man nun nach der Korrektur der Messwerte die durch die Korrektur entstandene Abweichung so zeigt sich für folgende drei exemplarische Zeitpunkte eine relative Abweichung.

$$Rel.Abw. = \frac{E(t) - E_{kor}(t)}{E(t)} \quad (26)$$

Zeit [s]	Relative Abweichung [%]
100	16,95
200	21,94
300	23,06

Diese entstandenen Abweichungen wirft die Frage nach der Messgenauigkeit unserer korrigierten Kurve auf. Um zu Ermitteln ab wann die Abweichung der Messung von dem endgültigen, stationären Wert bei  $t > t_1$  unter 3% liegt, wurde die Abweichung des Mittelwerts von je 10s Messzeit von dem Mittelwert des stationären Bereichs untersucht:

$$I = \frac{1}{100} \cdot \sum_t^{t+10s} E(i)$$

$$I_0 = \frac{1}{t_{max} - t_1} \cdot \sum_{t_1}^{t_{max}} E(i) \quad (27)$$

$$\Delta I = 1 - \frac{|I - I_0|}{I_0}$$

Startzeit [s]	$I[\frac{W}{m^2}]$	$I_0[\frac{W}{m^2}]$	$\Delta I[\%]$
0	0,032	0,497	6,5
30	0,356	0,497	72,0
70	0,522	0,497	94,9
80	0,520	0,497	95,2
90	0,514	0,497	96,59
100	0,509	0,497	97,53
110	0,506	0,497	98,17
120	0,509	0,497	97,47
130	0,509	0,497	97,59
...	...	...	...
330	0,502	0,497	98,82
340	0,501	0,497	99,17
350	0,500	0,497	99,43

Dieser Tabellenausschnitt zeigt, dass ab ca. 100s die Genauigkeit über 97% liegt, wobei die Letzten Einträge demonstrieren, dass es auch im stationären Bereich noch zu geringfügigen statistischen Schwankungen kommt. Nun zur eigentlichen Auswertung, die Anpassung von

$$f(t) = c \cdot (1 - \exp(\frac{-t}{\tau})) \quad (28)$$

an die Messpunkte. Dabei ist c bereits bekannt, als Maximalwert, an die sich die e-Funktion asymptotisch nähert. Dieser ist bereits aus der Tabelle abzulesen und ist hier  $c = 0,497[\frac{W}{m^2}]$ . Der freie Parameter  $\tau$  hingegen

ist durch Anpassung zu bestimmen. Dafür sollte zunächst ein passendes Zeitintervall gewählt werden, um ein möglichst präzises Ergebnis zu erhalten. Dafür wurde zunächst der durch die Verschiebung erzeugte Nullstelle ermittelt woraus das Intervall

$$t \in [31.2s, 500s]$$

gewählt wurde. Verschiebt man nun die Zeiten um 31,2 Sekunden um die Nullstelle in den Ursprung zu legen, erhält man folgenden Fit:

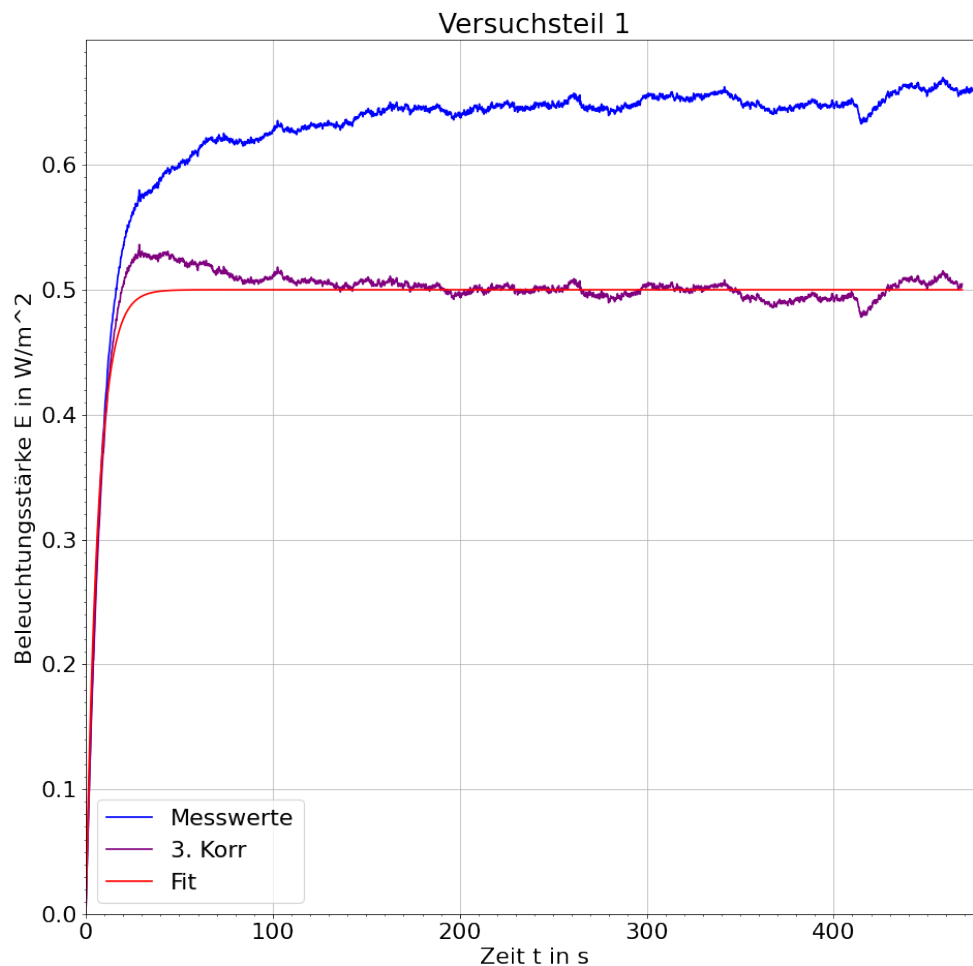


Abbildung 7: Fit der Funktion zur Bestimmung von  $\tau$

Woraus folgt:

$$\tau = (5,85 \pm 0,41)s$$

## 4.2 IR-Absorption und -Emission von verschiedenen Materialien

In diesem Versuchsteil sollen die Transmissionswerte einer Auswahl verschiedener Materialien näher bestimmt werden. Dazu wurde durch Einsetzen des Materials in den Strahlengang die Intensität beeinflusst was zu folgenden Messwerten führte:

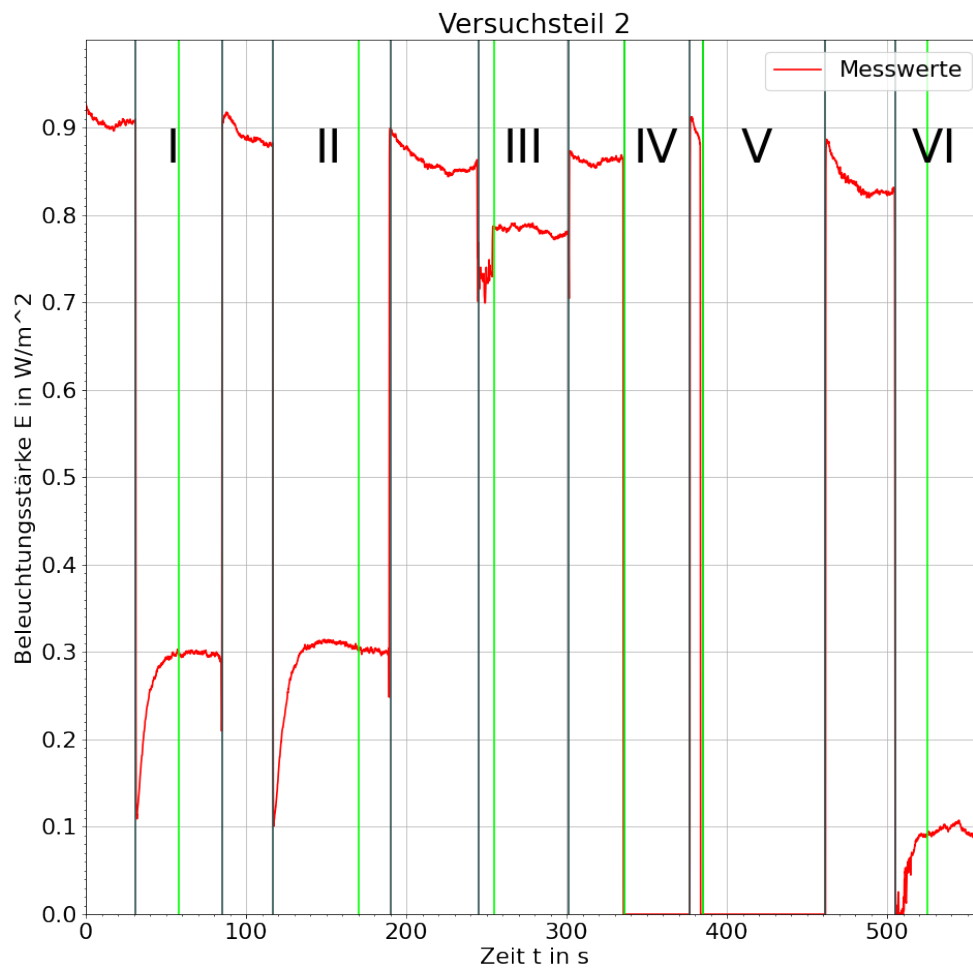


Abbildung 8: Plot der Messwerte für die verschiedenen Materialien. Die grünen Linien kennzeichnen den Beginn des stationären Bereich, die Grauen beranden ein Intervall eines Materials

Aus diesen Werten ließen sich die Intervalle der verschiedenen Materialien bestimmen und in dem jeweiligen Intervall auch der minimale Transmissionswert  $I$  und der Durchschnittswert im stationären Bereich  $I_0$ . Daraus lies sich folgende Tabelle mit den Transmissionswerten  $\frac{I}{I_0}$  des jeweiligen Materials bestimmen.

Material	$I_{air} [\frac{W}{m^2}]$	$I_0 [\frac{W}{m^2}]$	$I [\frac{W}{m^2}]$	$\frac{I}{I_{air}} [\%]$	$\frac{I_0}{I_{air}} [\%]$	$\frac{I}{I_0} [\%]$
I - Lila Farbfolie	$0,906 \pm 0,09$	$0,297 \pm 0,03$	0,109	$12,03 \pm 0,10$	$32,82 \pm 0,04$	$36,74 \pm 0,12$
II - Orange Farbfolie	$0,889 \pm 0,12$	$0,317 \pm 0,03$	0,101	$11,36 \pm 0,24$	$35,66 \pm 0,07$	$31,65 \pm 0,11$
III - Transparente Farbfolie	$0,860 \pm 0,18$	$0,783 \pm 0,10$	0,700	$81,40 \pm 0,44$	$91,04 \pm 0,34$	$89,35 \pm 0,14$
IV - Blatt Papier	$0,859 \pm 0,09$	$0,001 \pm 0$	0	$< 0,01 \pm 0$	$0 \pm 0$	$0 \pm 0$
V - Taschentuch	$0,888 \pm 0,06$	$< 0,001 \pm 0$	0	$< 0,01 \pm 0$	$0 \pm 0$	$0 \pm 0$
VI - Eine Lage Taschentuch	$0,733 \pm 0,11$	$0,096 \pm 0,08$	0,005	$< 0,01 \pm 0$	$13,10 \pm 0,10$	$4,25 \pm 0,90$

Es ist deutlich zu erkennen das verschiedene Materialien die IR-Strahlung verschieden gut Absorbieren. So absorbieren die Farbfolie zwischen 60% und 70% der IR-Strahlung, das Papier und Taschentuch jedoch 100%. Diese Unterschiede lassen sich unter anderem auf die Farbe des Materials zurückführen, da diese durch das Fehlen des Lichts jener Wellenlänge bestimmt wird. IR-Strahlung liegt zwar größtenteils außerhalb des sichtbaren Bereichs, jedoch wird bei der Erzeugung häufig auch sichtbares rotes Licht emittiert, welches hier von der orangen Folie am besten absorbiert wird. Das Blatt Papier sowie die Variationen des Taschentuchs erscheinen Weiß, da sie das gesamte Spektrum absorbieren wie auch an der Transmission zu erkennen ist. Es fällt jedoch auf, das bei nur einer Lage des Taschentuchs noch ein wenig Strahlung durch zu kommen scheint, dieser Effekt

ist wahrscheinlich auf die Struktur des Papiers zurück zu führen. Für eine derart kleine Wellenlänge besitzt eine Lage Papier, insbesondere so dünnes Papier wie einlagiges Taschentuchpapier, Löcher durch die die Strahlung zum Detektor gelangt. Die Wahrscheinlichkeit ein solches Loch zu treffen nimmt mit jeder zusätzlichen Lage ab, da dort 2 Löcher überlappen müssten um noch Strahlung durch zu lassen. Zuletzt betrachten wir die Transparente Folie, die so gut wie keine Strahlung absorbiert, jedoch ist der Wirkungsquerschnitt des Materials nicht gleich 0 sodass es dennoch in seltenen Fällen zu Reflektion oder Absorption kommen kann.

Bei den meisten Materialien sieht man zusätzlich noch einen exponentiellen Anstieg der Beleuchtungsstärke mit der Zeit. Diese Veränderung entsteht durch die Erwärmung des Materials durch die sich die Materialien ein klein wenig ausdehnen und so einen geringeren Wirkungsquerschnitt aufweisen wodurch mehr Strahlung transmittiert wird. Auch beginnen die Materialien durch die Erwärmung selber zu emittieren.

### 4.3 IR-Absorption in $CO_2$ bei bekannter Konzentration

Nun wollen wir unsere bisherigen Überlegungen auf die  $CO_2$  Konzentration in unserem Gasbehälter anwenden. Dazu wird eine bekannte Menge  $CO_2$  in das bekannte Volumen injiziert, woraus die Konzentration in dem Volumen folgt:

$$V_{\text{zylinder}} = \pi r^2 x = \pi \left( \frac{3,93}{2} \text{cm} \right)^2 * 15 \text{cm} = 181,96 \text{ml} \quad (29)$$

$$\text{Konzentration} = V_{CO_2} / V_{\text{zylinder}} \quad (30)$$

Passend zu den Konzentrationen lässt sich aus den Messdaten die Leuchtstärke ohne  $CO_2$   $I_0$  und mit  $CO_2$   $I$  bestimmen.

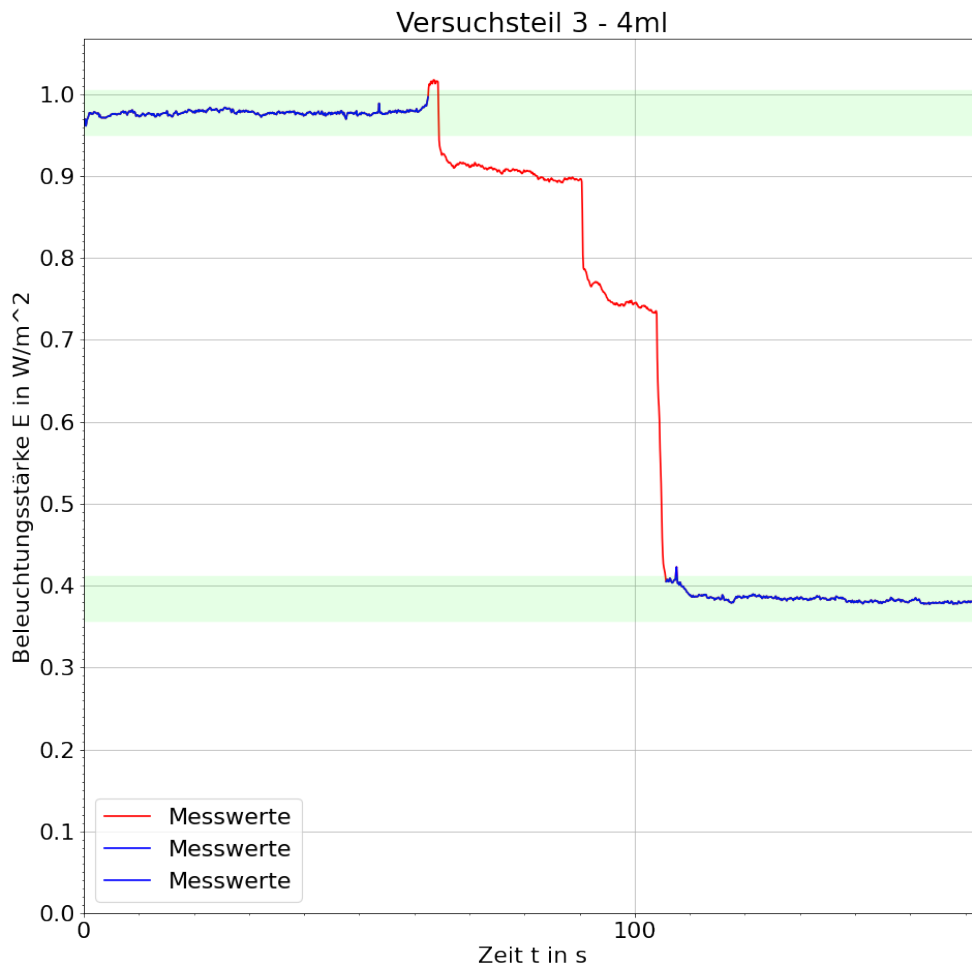


Abbildung 9: Bestimmung von  $I$  und  $I_0$  anhand der Messdaten

$CO_2$ [ml]	Konzentration [%]	$I[W/m^2]$	$I_0[W/m^2]$	$\frac{I}{I_0}$
0	0	$0,897 \pm 0,07$	$0,897 \pm 0,070$	$1 \pm 0,078$
2	1,1	$0,543 \pm 0,23$	$0,982 \pm 0,095$	$0,553 \pm 0,238$
3	1,649	$0,528 \pm 0,19$	$0,977 \pm 0,039$	$0,540 \pm 0,192$
4	2,198	$0,384 \pm 0,15$	$0,977 \pm 0,076$	$0,393 \pm 0,154$
5	2,748	$0,433 \pm 0,14$	$0,902 \pm 0,126$	$0,479 \pm 0,167$
10	5,496	$0,217 \pm 0,14$	$0,920 \pm 0,147$	$0,236 \pm 0,161$
15	8,244	$0,185 \pm 0,14$	$0,909 \pm 0,020$	$0,203 \pm 0,160$
20	10,992	$0,162 \pm 0,13$	$0,901 \pm 0,163$	$0,180 \pm 0,142$
30	16,488	$0,115 \pm 0,10$	$0,850 \pm 0,063$	$0,135 \pm 0,118$
45	24,731	$0,087 \pm 0,08$	$0,882 \pm 0,174$	$0,099 \pm 0,094$
60	32,975	$0,045 \pm 0,24$	$0,881 \pm 0,094$	$0,051 \pm 0,268$
181	99,474	$0,003 \pm 0,09$	$0,879 \pm 0,094$	$0,003 \pm 0,097$

Nun lässt sich für die verschiedenen Konzentrationen die Lambert-Beer-Gaußkurve bestimmen über:

$$\begin{aligned}
g_s(\nu) &= \frac{I(\nu)}{I_0} = \exp(-Cx\beta \exp(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2})) \\
\sigma &= 1 \\
\nu_0 &= 0 \\
\nu &\in [-10, 10] \\
C &= \text{Konzentration} \\
\beta x &= \text{freierParameter}
\end{aligned} \tag{31}$$

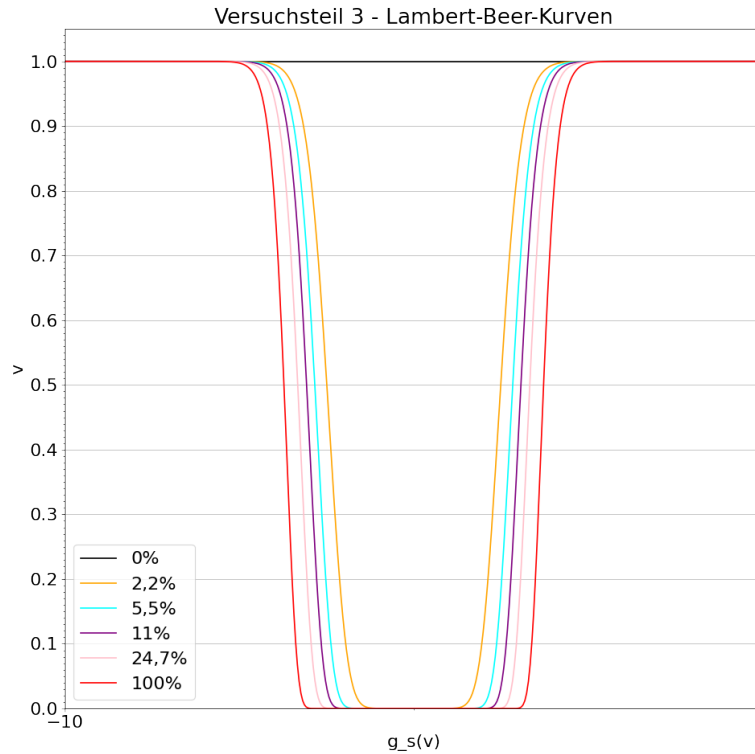


Abbildung 10: Lambert-Beer-Kurven für eine Auswahl an Konzentrationen mit  $\beta x = 7$

Diese Funktionen lassen sich für jede Konzentration numerisch von  $\nu \in [-10, 10]$  integrieren.

$$T(C) = h \cdot \sum_n g_s(\nu_n) \tag{32}$$

wobei hier  $h = 0.05$  ist.

Aus den Transmissionen  $T(C)$  lässt sich über

$$T_{rel}(C) = \frac{T(C) - T(100\%)}{T(0\%) - T(100\%)} \quad (33)$$

die relative Transmission bestimmen. Diese muss nun noch um einen Faktor und einen Offset korrigiert werden, da auch bei einer 100%  $CO_2$  Konzentration noch eine Beleuchtungsstärke zu messen ist durch die breitere Detektorcharakteristik. Um nach der Offset Korrektur dennoch eine Deckung mit den Messwerten zu erreichen Werden die Werte um einen Faktor skaliert.

$$\begin{aligned} Offset &= T_{rel}(100\%) \\ Faktor &= 1 - Offset \end{aligned} \quad (34)$$

Um nun eine möglichst genaue Deckung mit den Messwerte zu erzielen muss der Faktor  $\beta x$  variiert werden.

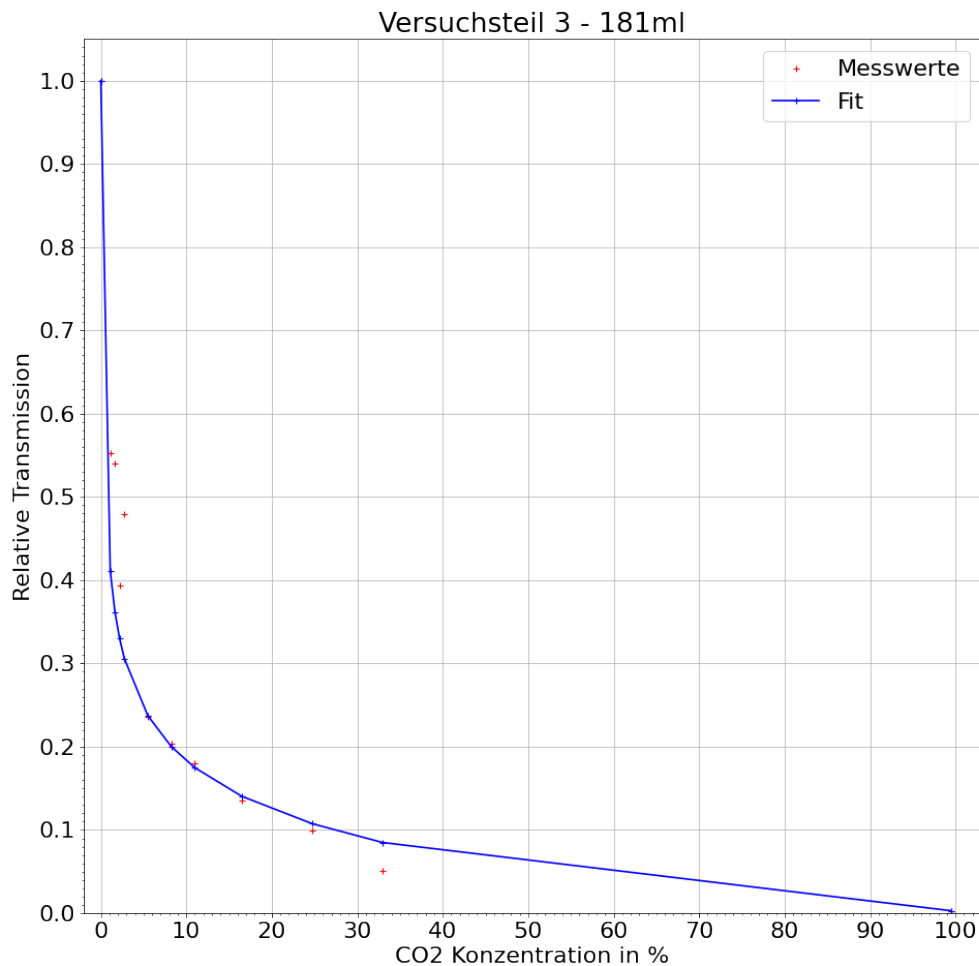


Abbildung 11: Fit der Lamber-Beer Funktionen an die Messwerte

Daraus folgt hier

$$\begin{aligned} \text{Offset} &= 0,003 \\ \text{Faktor} &= 1 - 0,003 \\ \beta x &= 7 \end{aligned} \quad (35)$$

Aus Abbildung 8 folgt, dass die Empfindlichkeit des Detektors bei niedrigen Konzentrationen von  $CO_2$  deutlich höher ist, als bei hohen Konzentrationen. Dies ist daran zu erkennen, dass sich bei niedrigen Konzentrationen

selbst bei Änderungen von wenigen Milliliter eine verhältnismäßig starke Änderung der relativen Transmission zu erkennen ist, wohingegen bei hohen Konzentrationen wenige Milliliter nur schwer von einander zu unterscheiden sind.

Um die minimale Konzentration die mit einer Genauigkeit von 10% zu bestimmen ist zu ermitteln, ist zunächst der Fehler für  $I_0$  ab zu schätzen, dafür bestimmt man den Mittelwert der  $I_0$  und deren Standardabweichung

$$\begin{aligned}\bar{I}_0 &= 0,913 \left[ \frac{W}{m^2} \right] \\ \Delta \bar{I}_0 &= 0.0017 \left[ \frac{W}{m^2} \right]\end{aligned}\tag{36}$$

Die Transmissionsmessung hat eine Unsicherheit von 10%, wenn die Differenz von  $I$  und  $I_0$  das zehnfache des Fehlers betragen, also wenn folgendes gilt:

$$\bar{I}_0 - I = 10\Delta \bar{I}_0 \Leftrightarrow I = \bar{I}_0 - 10\Delta \bar{I}_0\tag{37}$$

Daraus folgt, dass die minimal mit  $CO_2$  bestimmbare Intensität  $I = 0,896 \left[ \frac{W}{m^2} \right]$  ist. Das entspricht einem Transmissionswert von

$$\frac{I}{\bar{I}_0} = 0,981\tag{38}$$

Was einer Konzentration von etwa  $(0,008 \pm 0,001)\% = 125ppm$  entspricht. Da die durchschnittliche Raumluft einen  $CO_2$  Gehalt von etwa 0,04% hat, lässt sich diese zuverlässig mit diesem Spektrometer bestimmen.

Das verwendete Modell stellt sich als realistisch heraus. Zwei getroffene Annahmen könnten jedoch zu einem Fehler führen:

- Der Wendel wurde als schwarz Körper angenommen, obwohl er keiner ist
- Es ist möglich, dass bei der Zufuhr von  $CO_2$  das Gas teilweise entweicht

Bei Bestimmung des  $CO_2$ -Anteils in der Luft sollte man außerdem berücksichtigen, dass es in der Luft auch Verunreinigungen, wie z.B. andere IR-Aktive Treibhausgase gibt. Sowie mögliche Unterschiede in der Lufttemperatur. Auch ist die Elektronik nicht perfekt, so dass Ungenauigkeiten und Schwankungen auftreten könnten.

#### 4.4 Messung der $CO_2$ -Konzentration in der Luft durch IR-Absorption

Nun lässt sich die bestimmte Kalibrationskurve anwenden um den  $CO_2$  Gehalt der Raumluft zu bestimmen. Dazu wird der Zylinder belüftet und die Intensität gemessen. Danach lässt sich durch das Variieren bzw. fitten von  $C$  zu gegebener Transmission

$$\begin{aligned}\text{Intensität ohne } CO_2 \quad I_0 &= (0,956 \pm 0,121) W/m^2 \\ \text{Intensität mit Raumluft } I &= (0,764 \pm 0,062) W/m^2 \\ \text{Transmission } \frac{I}{I_0} &= 0,797 \\ \Delta \frac{I}{I_0} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_0 \cdot I}{I_0^2}\right)^2} = 0,12\end{aligned}\tag{39}$$

die Konzentration  $C$  in % bestimmen. In der gemessenen Raumluft ergab sich dadurch eine Konzentration von etwa 0,115% bzw. 1150ppm. Dieser Wert liegt jedoch weit über dem Durchschnitt von etwa 0,04% bzw. 400ppm.



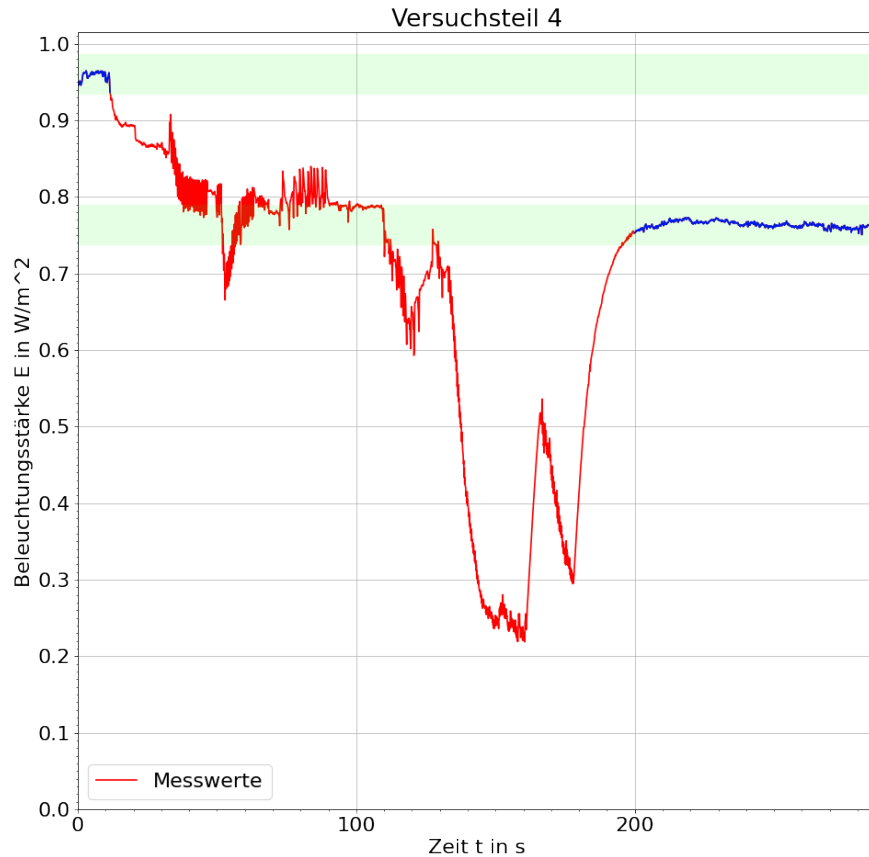


Abbildung 12: Messung der Raumluft, die blau markierten Bereiche kennzeichnen  $I$  und  $I_0$

## 4.5 Zusatzversuch

Bei der Beobachtung der Glühwendel ergab sich für den Stromwert bei der das rote Glühen erstmals zu erkennen war  $I = 4,6A$ . Daraus folgt eine Temperatur von

$$T[K] = 79 \frac{K}{A} \cdot I + 202K = 565,4K \quad (40)$$

für die Glühwendel.

## 5 Diskussion

Der Versuch schien weitgehend erfolgreich, da sich der exponentielle Zusammenhang von  $CO_2$  Konzentration und Transmissivität gut bestätigen lies, und die daraus folgende Kalibrationskurve eine sehr hohe Auflösung versprach. Hier lässt sich jedoch ein Fehler vermuten, da eine derart hohe Messgenauigkeit mit einem solchen Aufbau nur schwer nach zu vollziehen ist, aufgrund der Vielzahl an Störfaktoren und Varianzen, sowie beispielsweise die Strahlungsleistung der Wendel oder diverse Temperatur bedingte Änderungen, der Einfluss der Verwirbelung der Raum- bzw. Umgebungsluft auf die selbige. Dieser Verdacht eines Fehlers verstärkt sich durch Versuchsteil 4, bei dem die Bestimmung der  $CO_2$  Konzentration der Raumluft etwa 1.150ppm ergab, obwohl der durchschnittliche Literaturwert nur bei etwas einem Drittel davon liegt (etwa 400ppm). Hier könnte eine Verunreinigung der Luft im Zylinder vorgelegen haben, oder ein Luftzug im Zylinder durch die Öffnung des Systems. Jedoch sollte auch in Betracht gezogen werden, dass bei der Kalibrationskurve ein Fehler aufgetreten ist, den wir jedoch nicht näher ermitteln konnten.