

Protokoll: OH-Rotationsspektroskopie

Alexander Jankowski, Philipp Hacker

24. November 2015

Betreuer: S. Runde

Versuchsdatum: 11.11.15

Note:

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	2
2	Physikalische Grundlagen	3
3	Durchführung	5
4	Auswertung	6
4.1	Simulierte Spektren	6
4.2	Reale Spektren	6
4.3	Fehlerrechnung	8
5	Anhang	10

1 Motivation

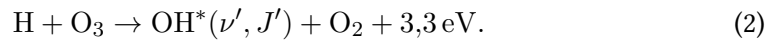
In diesem Versuch wird eine Standardmethode zur Bestimmung der Temperatur in der oberen Atmosphäre beleuchtet. Dabei wird eine bodengestützte spektroskopische Messung der Rotationslinien des Hydroxyl-Radikals OH durchgeführt.

2 Physikalische Grundlagen

Die Erdatmosphäre wird je nach vertikalen Temperaturgradienten γ in verschiedene Schichten eingeteilt. Der Temperaturgradient ist dabei definiert als

$$\gamma = -\frac{dT}{dz}. \quad (1)$$

In diesem Versuch wird sich besonders mit der Mesosphäre und der Mesopause beschäftigt. In Mesosphäre zeichnet sich durch einen negativen Temperaturgradienten aus, welcher in der Mesopause im Vorzeichen wechselt. In diesen Schichten können Airglow-Emissionen auftreten. Darunter versteht man nicht-thermische Emissionen von Strahlung im optischen Spektralbereich von angeregten Molekülen in diesen Atmosphärenschichten. Die Anregung kann dabei direkt oder indirekt durch elektromagnetische Strahlung erfolgen in Form von Photoionisation, Fluoreszenz oder exotherme chemische Reaktionen. In diesem Versuch sind die Rotations-Schwingungs-Übergänge des OH Moleküls für diese Emissionen relevant. Die Anregung der Schwingungszustände von Oh erfolgt durch eine exotherme chemische Reaktion



Hierbei kennzeichnen ν' die Schwingungsquantenzahl und J' die Rotationsquantenzahl. Die Verteilung der Reaktionsedukte in der Atmosphäre führt auf eine Emissionsschicht in der Höhe von etwa 87 km und einer Halbwertsbreite von etwa 8 – 10 km. Durch die Anregung entstehen vorzugsweise Moleküle in hohen Vibrationszuständen ($\nu' = 5, 6, 7, 8, 9$). Für den Versuch werden jedoch die Moleküle im Zustand $\nu' = 3$ verwendet. Die Besetzung dieses Zustandes erfolgt über strahlungsfreie Relaxationsprozesse des Vibrationszustandes. Obwohl die Moleküle bei der Abregung in die niedrigeren Zustände nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, kann dank einer hohen Stoßfrequenz der OH-Moleküle mit dem Umgebungsgas 10^4 s^{-1} davon in guter Näherung ausgegangen werden, dass diese sich in einem thermalisierten Zustand befinden. Unter dieser Voraussetzung kann eine kinetische Temperatur T_{kin} der Luftvolumens bestimmt werden und es kann angenommen werden, dass diese mit der Rotationstemperatur T_{rot} der OH-Moleküle übereinstimmt. In diesem Gleichgewicht kann die Besetzung der Zustände in den Quantenzahlen ν' , J' und i' durch eine Boltzmann Verteilung

$$N_{\nu', J', i'} = N_{\nu'} \frac{2(2J' + 1)}{Q_{\nu'}(T_{\text{rot}})} \cdot \exp\left(-\frac{hc \cdot F(J')_{\nu', i'}}{k_B T_{\text{rot}}}\right) \quad (3)$$

ausgedrückt werden. Um die Emissionsraten bzw. die Intensitäten I von einzelnen Übergängen $\nu', J', i' \rightarrow \nu'', J'', i''$ zu bestimmen wird (3) mit den entsprechenden Einsteinkoeffizienten $A_{\nu', J', i' \rightarrow \nu'', J'', i''}$ multipliziert. Es folgt

$$I_{\nu', J', i' \rightarrow \nu'', J'', i''} = N_{\nu'} \cdot A_{\nu', J', i' \rightarrow \nu'', J'', i''} \cdot Q_{\nu'}(T_{\text{rot}}) \cdot \exp\left(-\frac{hc \cdot F(J')_{\nu', i'}}{k_B T_{\text{rot}}}\right). \quad (4)$$

Bei bekannten Koeffizienten kann mit den Intensitäten die Temperatur T_{rot} durch einen Ansatz zur linearen Regression

$$\ln(I_{\nu', J', i' \rightarrow \nu'', J'', i''}) = \ln(N_{\nu'} \cdot A_{\nu', J', i' \rightarrow \nu'', J'', i''} \cdot Q_{\nu'}(T_{\text{rot}})) + \left(-\frac{hc \cdot F(J')_{\nu', i'}}{k_B T_{\text{rot}}} \right) \quad (5)$$

bestimmt werden.

3 Durchführung

Die Aufnahme der OH-Rotationsspektren erfolgt durch einen Gitterspektrographen. Dieser ist für einen Wellenlängenbereich von 1500 nm bis 1600 nm kalibriert. Durch einen computergesteuerten Shutter ist es außerdem möglich im Laufe der Messungen bei geschlossenen Shutter einen Dunkelstrom aufzunehmen, welcher zur Korrektur der Messung verwendet wird. Der Spektrograph ist dabei auf eine feste Neigung auf den Himmel gerichtet. Es wird eine Messung alle 15 s durchgeführt, wobei eine Dunkelstrommessung alle 15 min erfolgt. Die verwendeten Daten entstammen den wolkenlosen Nächten des 25.05.2015 (**Spektrum A**) und 19.03.2015 (**Spektrum B**).

4 Auswertung

4.1 Simulierte Spektren

4.2 Reale Spektren

$$y_i = \frac{||I_i - I_{0,i}||}{\sup \{||I_i - I_{0,i}||\}_{i=0}^N} \quad (6)$$

Die Abbildung Abbildung 1 zeigt die erhaltenen Spektren zum 25.05.2015 (**Spektrum A**) und 19.03.2015 (**Spektrum B**) nach Korrektur mit den entsprechenden Dunkelströmen aus dem Array. Der Verlauf des Graphen macht eine qualitative Betrachtung schwer, weswegen eine Glättung nach dem polynomischen Vorbild der Gleichung 7 vorgenommen wurde. Die sich daran anschließenden Spektren sind demnach jeweils nach Gleichung 6 normiert und geglättet. Dabei entspricht y_i dem i -ten Wert der Intensität zur i -ten Wellenlänge.

$$y_i^{(s)} = \frac{y_{i-3} + y_{i-2} + y_{i-1} + y_i + y_{i+1} + y_{i+2} + y_{i+3}}{7} \quad (7)$$

wobei: $y_1^{(s)} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4}$ usw.

und $y_N^{(s)} = \frac{y_{N-3} + y_{N-2} + y_{N-1} + y_N}{4}$

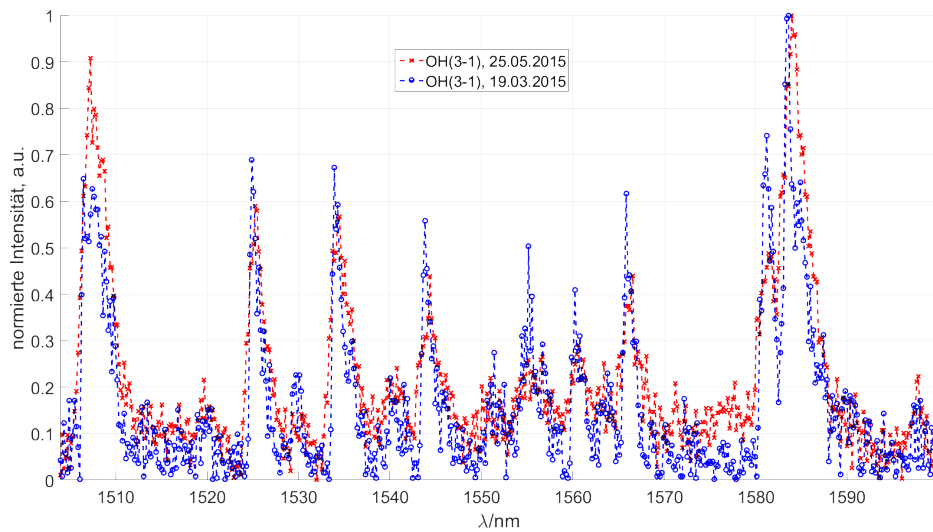


Abb. 1: Betrag der Differenz aus gemessenem Spektrum und Dunkelstrom-Intensität $|I - I_0|$. Gezeigt sind Verläufe vom 25.05. und 19.03.2015.

Die Abbildung 2 zeigt die geglätteten, normierten Messwerte. Insbesondere die Struktur der $P_1(j)$ - und $P_2(i)$ -Peaks, welche nur durch das ungepaarte Elektron unterschieden

werden, kann sehr gut beobachtet werden. Jedoch ist durch die Glättung natürlich eine gewisse Einbuße an Peak-Höhe zu verzeichnen, was für die Betrachtung der Rotationsbande aber keine Rolle spielt.

Links und rechts im Spektrum sind deutlich die Maxima der ersten Q-Zweige $\text{OH}(4-2)$ bzw. $\text{OH}(3-1)$ zu sehen. Zwischen den hier betrachteten P-Zweigen und dem rechten Rand finden sich die flachen Linien des R-Zweiges $\text{OH}(4-2)$. Sogar die Emissionslinie für $P_1(1)$ kann um 1600 nm beobachtet werden.

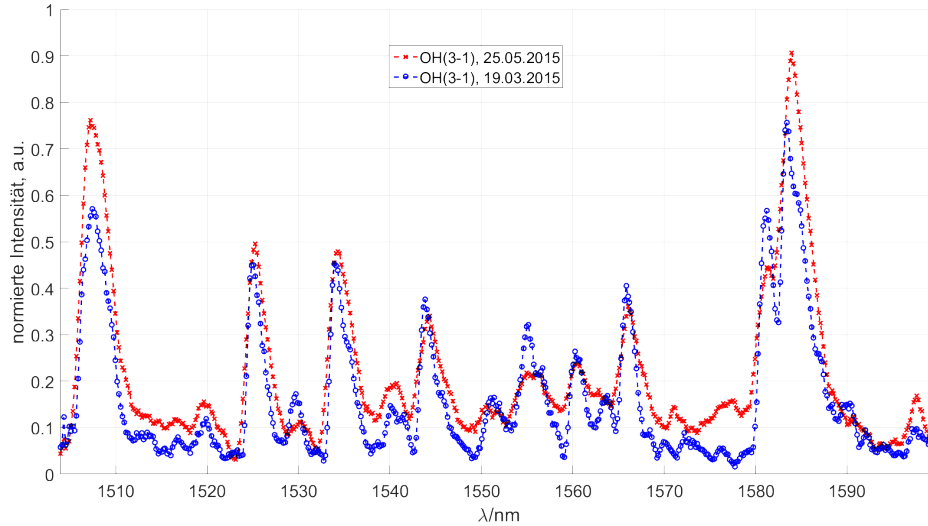


Abb. 2: Gleiche Daten wie in Abbildung 1 (Spektrum A, Spektrum B). Hier mit Hilfe einer polynomischen Glättung, maximal der Ordnung 7 verbessert. Der Zusammenhang kommt auf Gleichung 7

Peaknummer	$\lambda/10^3$ nm, aus [1]	$\lambda/10^3$ nm, A	$\lambda/10^3$ nm, B
$P_1(2)$	1,524	1,526	1,525
$P_1(3)$	1,533	1,535	1,534
$P_1(4)$	1,543	1,545	1,544

Tab. 1: Wellenlängen der Peaks $P_1(2-4)$ im Vergleich zum Literaturwert aus [1]. Außerdem Gegenüberstellung der Werte aus den Intensitäten zum Spektrum A und B.

Die Positionen der Peaks $P_1(j)$ der Rotationsübergänge sind in Tabelle 1 aufgeführt. Deren Intensitäten - ohne Normierung und Glättung, nur nach Korrektur mit Dunkelströmen - finden sich in Tabelle 2.

Schließlich wurde aus den gemessenen Daten die Rotationstemperatur bestimmt. Dabei gehen die verschiedenen, theoretisch begründeten Einsteinkoeffizienten $A(\lambda \rightarrow \lambda')$ ein (siehe Mies, Langhoff usw.). Jeweils für Spektrum A und B wurde die lineare Regression nach dem Vorbild aus Gleichung 5 für 3 verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten durchgeführt. Das graphische Resultat findet sich in Abbildung 3, die daraus erhaltenen Temperaturen in Tabelle 3.

Peaknummer	$ I - I_0 /10^2$, zu A	$ I - I_0 /10^2$, zu B
$P_1(2)$	2,993	1,995
$P_1(3)$	2,873	1,945
$P_1(4)$	2,223	1,615

Tab. 2: Höhen der Peaks $P_1(2 - 4)$ an den Positionen aus Tabelle 1. Gegenüberstellung von Spektrum A und B. Diese Werte sind für die Auswertung mit der linearen Regression aus Gleichung 5 wichtig.

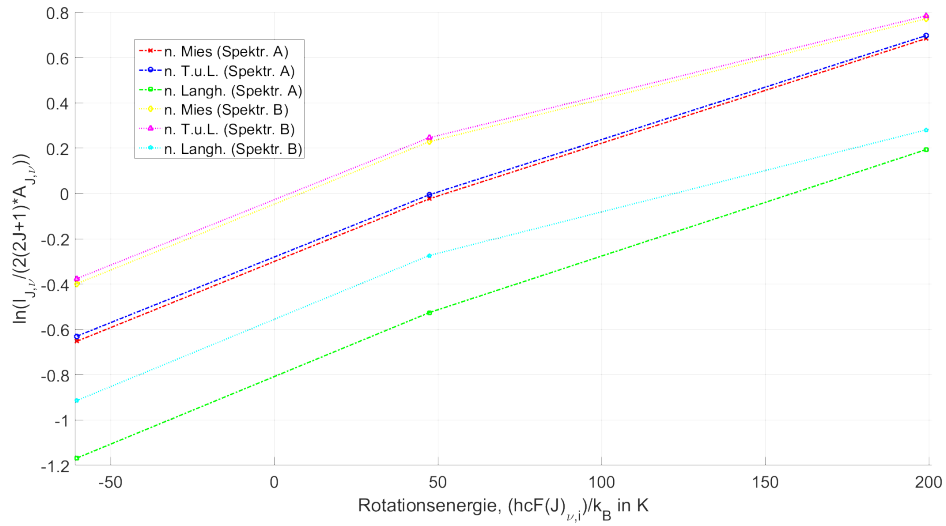


Abb. 3: Lineare Regression über die Rotationsenergie und Daten aus Tabelle 2.

4.3 Fehlerrechnung

Die in Tabelle 3 berechneten Temperaturen verschiedener Theorien zeigen bereits, welchen Effekt die unterschiedlichen Annahmen über die quantenmechanischen Prozesse der Molekül-Übergänge haben können. Insbesondere die Berechnungen nach Langhoff et. al. weichen sehr stark von den übrigen 2 Werten ab.

Über die Fehlerrechnung nach *Gauß* aus Gleichung 9 kann zudem ein weiteres Maß für den Fehler angegeben werden. Dieser ergibt sich, für Spektrum A und B nach Bestimmung der Standardabweichung (nach Maßgabe aus [?]), in Gleichung 10. Die Fortpflanzung des Fehlers $\Delta I_{\nu,i,J}$ über die lineare Regression der Gleichung 5 in den Rotationstemperaturen gibt Gleichung 11 wieder. Für beide Fälle - Spektrum A und B und für die *gauß'sche* Fehlerfortpflanzung - wurden die Koeffizienten nach Mies benutzt.

$$T_{\text{rot}}(I, \nu, i, J) \propto -\frac{hcF(J, \nu, i)}{k_B} \ln \left(\frac{I(\nu, i, J \leftarrow \nu l, i l, J l)}{2(2J+1) A(\nu, i, J \rightarrow \nu l, i l, J l)} \right)^{-1} \quad (8)$$

$$\Delta T_{\text{rot}} \approx \sqrt{\left(\frac{dT_{\text{rot}}}{dI_{\nu,i,J}} \right)^2 \cdot (\Delta I_{\nu,i,J})^2} \quad (9)$$

Einsteinkoeffizienten, aus [1]	T_{rot}/K , zu A	T_{rot}/K , zu B
Mies (1947)	347,98	241,75
Turnbull u. Lowe (1989)	342,44	239,06
Langhoff (1986)	1120,1	463,93

Tab. 3: Rotationstemperaturen nach Gleichung 5. Die Fehler nach Gauß sind in Gleichung 10 angegeben. Für die Intensität wurde das Dunkelstromkorrigierte Spektrum $|I - I_0|$ benutzt.

$$\begin{aligned} \text{nach Mies: } T_{\text{rot,A}} &= (347,98 \pm 0,0424(11)) \text{ K} \\ T_{\text{rot,B}} &= (241,75 \pm 0,223(22)) \text{ K} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{nach Mies: } T_{\text{rot,true}}^{(A)} &\in [347,67(03)\text{K}, 348,29(02)\text{K}] \\ T_{\text{rot,true}}^{(B)} &\in [241,57(63)\text{K}, 241,92(90)\text{K}] \end{aligned} \quad (11)$$

5 Anhang

Literatur

- [1] Praktikumsanleitung Praktikum für Fortgeschrittene. Versuch 05: Oh-rotationsspektroskopie. *Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Physik*. 7, 9