

Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz

&

Institut für Physik der Universität Graz

LABORÜBUNGEN 2: ELEKTRIZITÄT, MAGNETISMUS, OPTIK

Übungsnummer: PHYC03UF

Übungstitel: Spektralphotometer

Betreuer: Presel Francesco

Gruppennummer: 1

Name: PHILIPP Maximilian

Name: STARK Matthias

Mat. Nr.: 11839611

Mat. Nr.: 12004907

Datum der Übung: 08 Oktober

WS 2021/2022

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	3
2	Grundlagen	3
3	Versuchsanordnung	5
4	Geräteliste	7
5	Versuchsdurchführung & Messergebnisse	7
5.1	Transmission und Extinktion	7
5.2	Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung	9
5.3	Dicke der Glasplatte	9
6	Auswertung	11
6.1	Transmission und Extinktion	11
6.2	Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung	14
6.3	Dicke der Glasplatte	14
7	Diskussion	16
7.1	Transmission und Extinktion	16
7.2	Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung	16
7.3	Dicke der Glasplatte	16
7.4	Verbesserungsvorschläge	16
8	Zusammenfassung	17

1 Aufgabenstellung

Zunächst muss mit dem Spektralphotometer die optische Transmission gemessen und diese gemeinsam mit der Extinktion als Funktion der Lichtwellenlänge dargestellt werden. Dabei soll Additivität der Extinktion gezeigt werden.

Weiters soll die Stoffmengenkonzentration einer Methylenblaulösung bestimmt werden.

Zusätzlich soll die Dicke einer Glasplatte durch Auswertung der Interferenzmaxima im Transmissionsspektrum ermittelt werden. [3]

2 Grundlagen

Um den Versuch durchführen zu können, müssen die Begriffe der Transmission, Extinktion und Absorptionsquerschnitt bekannt sein.

Unter der Transmission versteht man den Transmissionsgrad T eines Objekts, der sich nach folgender Formel (1) berechnet [3].

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (1)$$

I_T beschreibt dabei die Intensität des transmittierten, also durchgelassenen, Lichts, während I_0 die Intensität des anfangs vorhandenen Lichts beschreibt.

Zu der Abnahme der Lichtintensität kommt es zum einen aufgrund von Streuung an der Oberfläche des Objekts. Auch kann das Licht absorbiert, also in eine andere Energieform umgewandelt werden.

Die Summe der gesamten Lichtabschwächung wird in der Spektroskopie häufig als Extinktion E bezeichnet und errechnet sich aus der Transmission nach folgender Gleichung 2 [3].

$$E = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \quad (2)$$

Bei der Überlagerung mehrerer Extinktionsprozesse einspricht die resultierende Extinktion der Summe der Einzelextinktionen. Daher ist die Extinktion eine additive Größe. Durch den Extinktionskoeffizienten α kann die Lichtabschwächung beim Durchgang durch ein homogenes Medium der Dicke d , anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes nach folgender Formel (3) berechnet werden [3].

$$I_T(d) = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3)$$

Der Extinktionskoeffizient α kann nach Gleichung (4) auch aus der Stoffmengenkonzentration c und dem natürlichen molaren Extinktionskoeffizienten ε_n berechnet werden.

$$\alpha = \varepsilon_n c \quad (4)$$

Unter dem Zusammenhang in Gleichung (5) kann aus dem natürlichen molaren Extinktionskoeffizienten ε_n der dekadische molaren Extinktionskoeffizient ε bestimmt werden.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_n}{\ln(10)} \quad (5)$$

Jedes einzelne Molekül leistet einen Beitrag zur Extinktion. Dieser wird als Absorptionsquerschnitt q bezeichnet und errechnet sich nach folgender Gleichung (6), wobei N_A die Avogadro-Konstante bezeichnet, die in diesem Protokoll als $6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ angenommen wird [3].

$$q = \frac{\varepsilon \ln(10)}{N_A} \quad (6)$$

Damit konstruktive Interferenz, beim Durchqueren eines Plättchens, stattfinden kann, muss im Plättchen der optische Wegunterschied $\Delta s = n_P d$ gleich einem Vielfachen der Wellenlänge entsprechen, wobei n_P der Brechzahl und d der Dicke des Plättchens entsprechen [3].

$$\Delta s = n_P d = k \lambda, \quad k \in \mathbb{Z} \quad (7)$$

Um zu sehen wie sich die Unsicherheit der Messungen bis in die Ergebnisse fortplanzt, ist Gleichung 8 verwendet worden. Die Grundlagen dieser Gleichung stammen von den Powerpointfolien von GUM.[5] Die Verallgemeinerung ist von Wikipedia entnommen worden [2]. Für die Auswertung ist die Programmiersprache Python im speziellen das Packet `scipy`, zur Hilfe genommen worden.

$$V_y = J(x) \cdot V_x \cdot J^T(x) \quad (8)$$

Wobei V_y und V_x die Kovarianzmatrizen von den Vektoren \mathbf{y} und \mathbf{x} sind. \mathbf{x} ist der Vektor der Eingangsvariablen und \mathbf{y} ist der Vektor der Ausgangsvariablen. J ist die Jakobimatrix der vektorwertigen Funktion $\mathbf{y} = \vec{F}(\mathbf{x})$. So lassen sich die Komponenten der Matrix relativ einfach anschreiben $J_{ij}(x) = \frac{\partial y_i}{\partial x_j}(x)$. Damit man die Unsicherheit der einzelnen Variablen y_i bekommt, muss nur die Quadratwurzel des i-ten Diagonalelementes der \mathbf{y} -Kovarianzmatrix genommen werden $u_i = \sqrt{\text{diag}(V_y)_i}$. Da in diesem Experiment meistens nur skalare Funktionen untersucht werden, vereinfacht sich die Gleichung 8 dramatisch und die Unsicherheit der Variable y lässt sich einfach so berechnen:

$$u_y = \sqrt{\text{grad}y^T \cdot V_x \cdot \text{grad}y} \quad (9)$$

3 Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung ist in folgender Abbildung 1 ersichtlich. Dabei ist das rote Gerät das Spektralphotometer. Davor ist die Halogenlampe und eine Halterung für die Proben angeordnet.

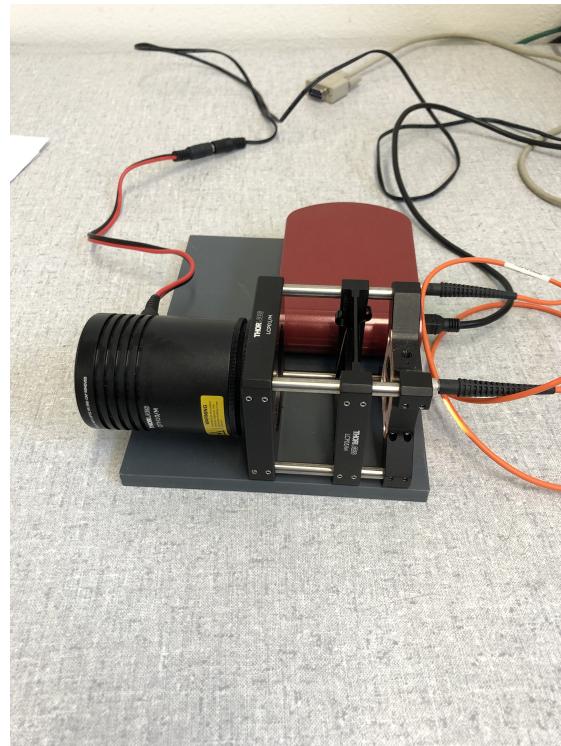


Abbildung 1: Versuchsaufbau

Um die Funktionsweise eines Spektralphotometers zu verstehen, wird zunächst der Aufbau eines Czerny-Turner Monochromators, wessen schematischer Aufbau in folgender Abbildung 2 sichtbar ist, erklärt.

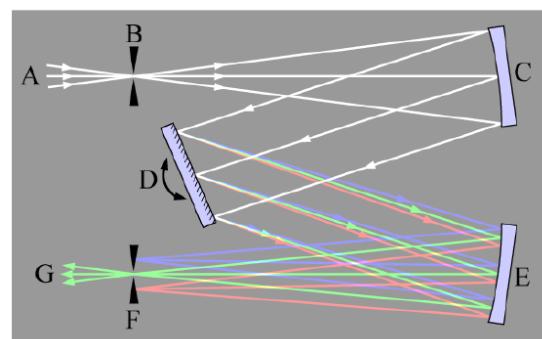


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Gittermonochromators [4]

Das einfallende Licht A gelangt durch den Spalt B in die Apparatur. Durch den sphärischen Spiegel C gelangt das Licht als parallele Strahlen auf das Gitter D. Hier wird das Licht in die einzelnen Komponenten zerlegt, weil die unterschiedlichen Wellenlängen verschieden stark gebeugt werden. Der zweite sphärische Spiegel E bündelt die Lichtstrahlen wieder, sodass nur eine einzelne Wellenlänge, also Farbeindruck, durch den Spalt bei F gelangt. Um die Wellenlänge des Lichts G, welches den Monochromator verlässt, zu variieren, kann das Gitter D geneigt werden [1].

Der Unterschied zum Monochromator ist, dass das Spektralphotometer aufgrund einer Diodenzelle eine Vermessung der entsprechenden Spektren ermöglicht.

Um die verschiedenen Messungen durchzuführen, wurden die Gegenstände, welche in Abbildung 3 sichtbar sind, in die dafür vorgesehene Halterung geklemmt.

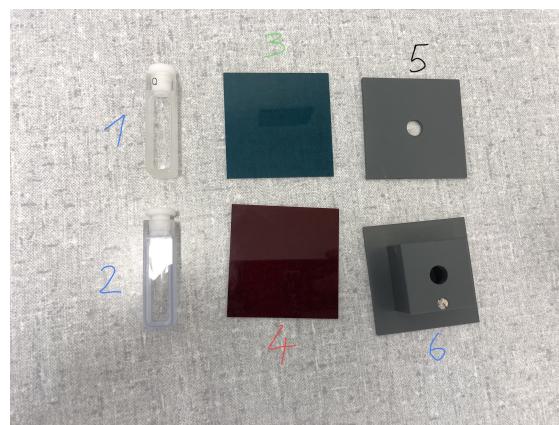


Abbildung 3: verwendete Materialien

Bei den Küvetten handelt es sich um die zu messende Methylenblaulösung 2 und ein gleich großes, mit Wasser gefülltes, Fläschchen 1, welches für die Referenzmessung verwendet wird. Die beiden Gefäße, werden mithilfe der Halterung 6 in die Anordnung geschoben. Die bunten Plättchen in Grün 3 und Rot 4, sowie die dünne Glasplatte, welche auf den Plastikteil 5 geklebt wurde, können direkt in die entsprechende Halterung gesteckt werden.

4 Geräteliste

Für die Messungen wurden folgende Geräte verwendet:

Tabelle 1: Verwendete Geräte

Gerät	Typ	Hersteller
Spektralphotometer	CCS200/M	Thorlabs
Halogenlampe	QTH10/M	Thorlabs
Gestell	LCP01/M	Thorlabs
Computersoftware	SPLICCO	
Farbfilter	rot	
Farbfilter	grün	
Küvette	gefüllt mit Wasser	
Küvette	gefüllt mit Methylenblaulösung	
Halterung	für Küvetten	
Glasplatte	befestigt auf Halterung	

5 Versuchsdurchführung & Messergebnisse

Um den Versuch durchzuführen müssen zunächst die Wellenlängenbereiche in der Computersoftware auf 400 bis 800 nm gestellt werden. Dies kann durch einen Doppelklick auf die jeweiligen Werte der entsprechenden Achse bewerkstelligt werden. Die “Integration Time“ soll auf Werte zwischen 0,5 bis 2,0 ms gestellt werden, sodass das Spektrum der Lichtquelle den y-Achsenbereich gut ausfüllt. Zuletzt muss noch “Average scans“ auf den Wert 50 gestellt werden.

Bei Änderungen des Umgebungslichts muss eine Hintergrundkorrektur durchgeführt werden, indem der Knopf “Save Background Correction“ betätigt wird. Wichtig dabei ist, dass die Lichtquelle abgeblendet ist. Dies wird dadurch erreicht, indem die Lampe abgedeckt wird. Die Lichtquelle darf allerdings nicht einfach ausgeschaltet werden, da es einige Zeit dauert, bis die Lampe konstant Licht von sich gibt und so die Messungen verfälscht werden würden.

5.1 Transmission und Extinktion

Zunächst wird das Referenzspektrum gemessen, indem nur der Versuchsaufbau ohne Zusätzliche Filter betrieben wird. Nun werden der Reihe nach jeweils der rote, der grüne und schließlich beide Filter in die, dafür vorgesehene Halterung geschoben und die entsprechenden Daten zur weiteren Verarbeitung exportiert. In Abbildung 4 ist sichtbar, wie ein Farbfilter in die Halterung gesteckt wird.

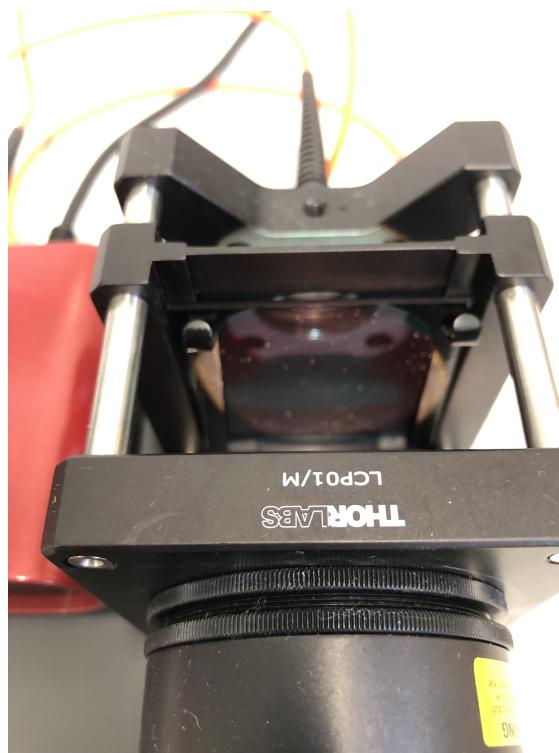


Abbildung 4: in die Halterung gesteckter Farbfilter

Ein Beispiel, wie die, vom Programm gemessenen Kurve aussieht ist in Abbildung 5 sichtbar. Hierfür wurde der grüne Filter verwendet.

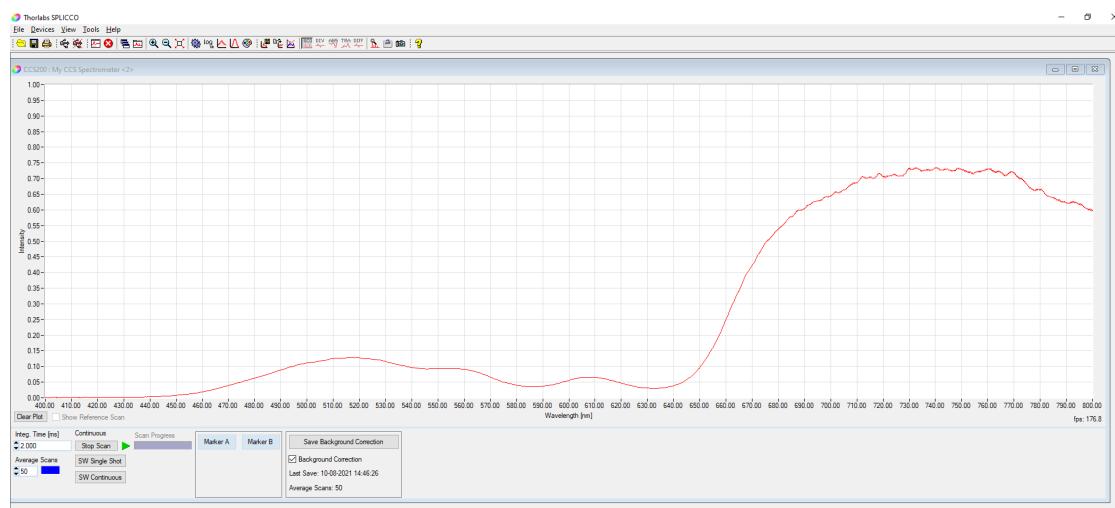


Abbildung 5: gemessene Kurve im Programm

Um den statistischen Fehler, welcher beispielsweise durch Schwankungen der Hintergrundbeleuchtung oder Derartigen entsteht, möglichst gering zu halten, wurden alle

Messungen 5 mal wiederholt. Dabei ist zu beachten, dass immer alle 4 Messungen abgeschlossen werden und dann die Wiederholung durchgeführt wird und nicht alle 5 Referenzmessungen direkt hintereinander durchgeführt werden. Durch dieses Vorgehen würden beispielsweise die eventuellen Änderungen des Umgebungslichts unbemerkt bleiben.

5.2 Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung

Um die Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung zu bestimmen, muss zunächst wieder eine Hintergrundkorrektur, wie bereits beschrieben, durchgeführt werden. Als Referenzmessung wird hier zunächst die mit Wasser gefüllte Küvette in die Halterung gesteckt, wie in Abbildung 6 sichtbar, und die entsprechende Messung durchgeführt.



Abbildung 6: in die Halterung gesteckter Küvette

Nun werden die Referenzküvette durch die, mit dem Indikator gefüllte, ersetzt und die Daten wieder, wie bereits beschrieben, exportiert. Auch dieser Versuch wird aus den selben Gründen, wie bereits zuvor, 5 mal wiederholt.

5.3 Dicke der Glasplatte

Um die Dicke der Glasplatte zu bestimmen, wurde der aufzulösende Bereich vergrößert, sodass auf der Abszisse ein Bereich von 665 bis 680 nm und auf der Ordinate eine Intensität von 0,7 bis 0,8 sichtbar wird. Der ausgewählte Bereich weist nun leichte Unebenheiten auf, wie in Abbildung 7 sichtbar.

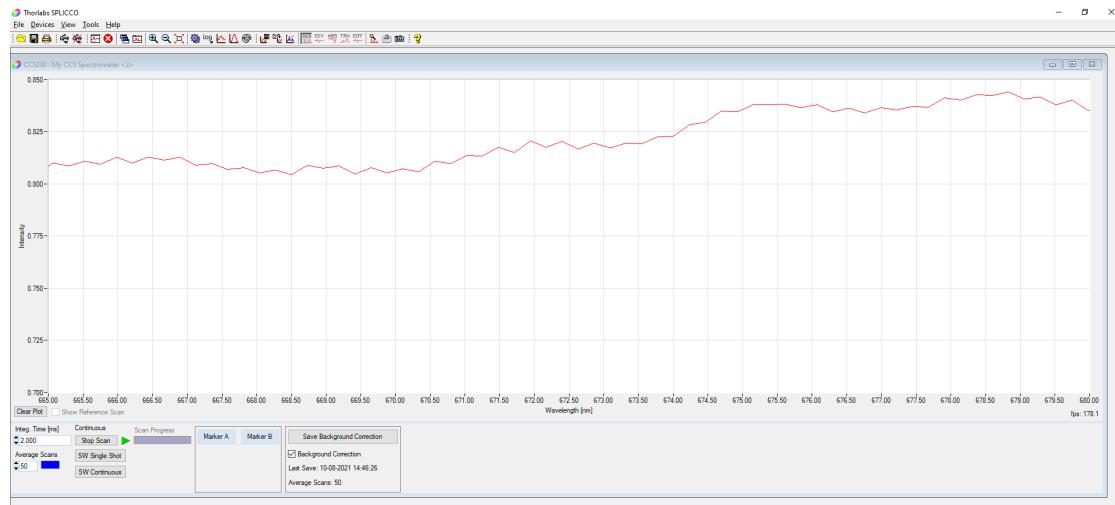


Abbildung 7: Vergrößerter Bereich im Programm

Nun wird die Glasplatte eingeschoben, wie in Abbildung 9 sichtbar, wodurch deutlich Peaks sichtbar werden, wie in Abbildung 8 sichtbar ist. Die Daten dieser Peaks müssen nun ermittelt und ausgewertet werden.

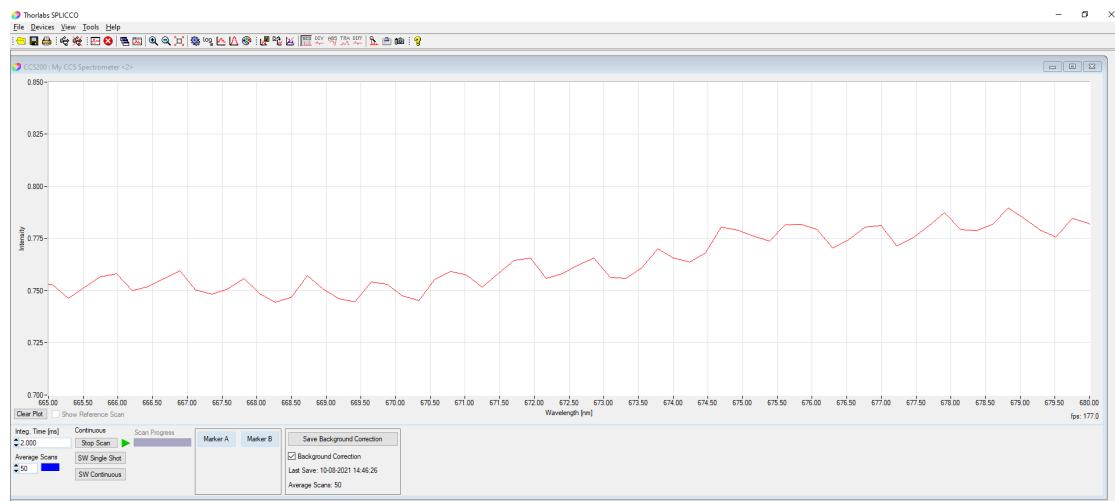


Abbildung 8: Vergrößerter Bereich im Programm mit eingeschobener Glasplatte



Abbildung 9: in die Halterung gesteckter Glasplatte

6 Auswertung

6.1 Transmission und Extinktion

Werden nun die Referenzwerte der Intensität der Halogenlampe im Verhältnis zu den gefilterten Intensitäten gebildet, erhält man die jeweiligen Transmissionen. Zudem wird die Extinktion aus dem Logarithmus des inversen Intensitätsverhältnisses nach Gleichung 2 bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgenden 4 Abbildungen ersichtlich.

Wie bereits in Versuchsdurchführung & Messergebnisse erwähnt, wurden die Messungen 5 mal wiederholt und anhand dieser Daten eine statistische Normalverteilung, welche ebenfalls im Graphen anhand der blauen Kreuze ersichtlich ist, für den Fehler angenommen. Der entsprechende Fehler, der durch standard error bestimmt worden ist, wurde mittels student-t Verteilung angepasst.

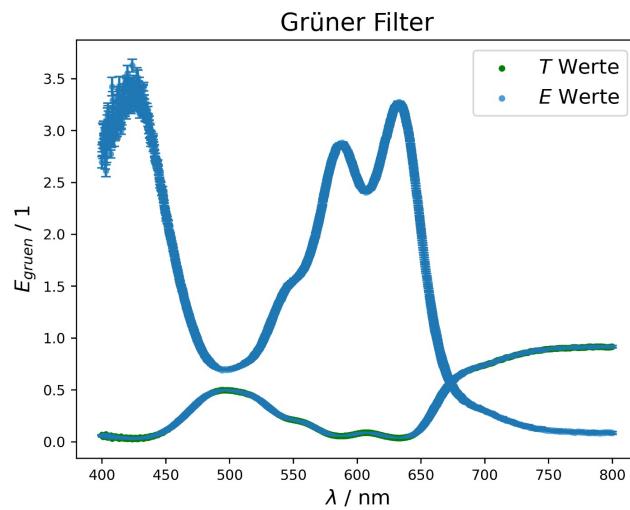


Abbildung 10: Extinktion und Transmission bei der jeweiligen Wellenlänge mit grünem Filter

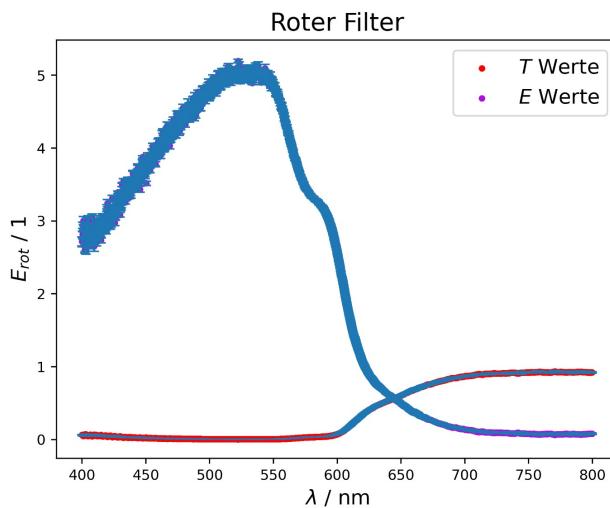


Abbildung 11: Extinktion und Transmission bei der jeweiligen Wellenlänge mit roten Filter

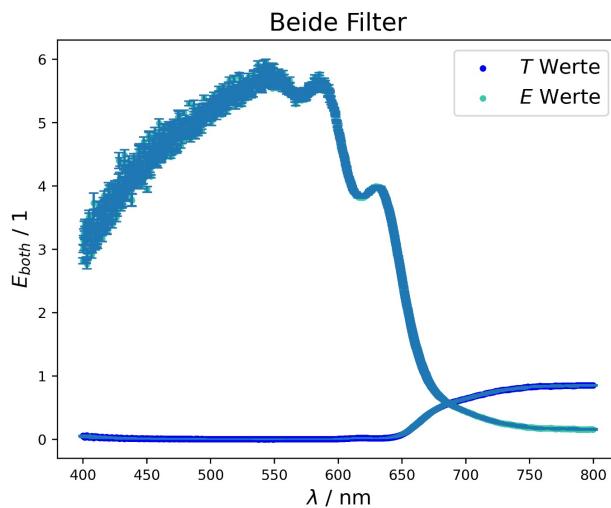


Abbildung 12: Extinktion und Transmission bei der jeweiligen Wellenlänge mit beiden Filtern

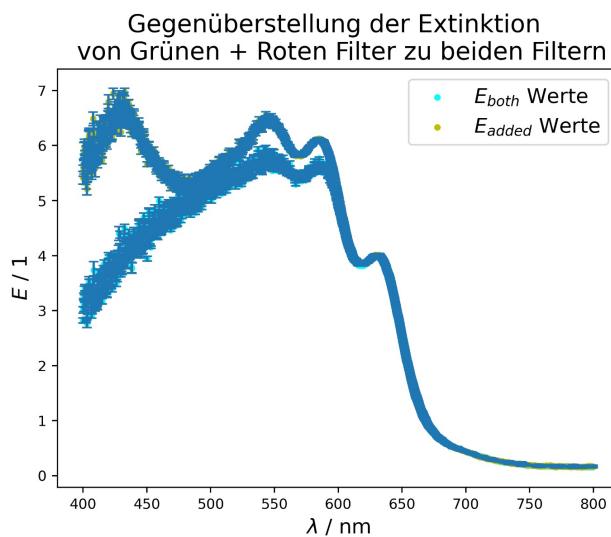


Abbildung 13: Gegenüberstellung der Extinktion bei beiden Filtern (E_{both}) und der Addition von beiden separaten Filtern (E_{added})

6.2 Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung

Aus den 5 mal gemessenen Datensätzen werden die Wellenlängen von 664 nm extrahiert und das Verhältnis der Intensitäten bei der Wellenlänge bestimmt um die Extinktion nach Gleichung 2 zu bestimmen. Für die Intensitäten ergeben sich dabei folgende Werte:

$$I_W = (0,741 \pm 0,005) \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

$$I_M = (0,737 \pm 0,003) \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

Unter Verwendung der Werte des dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 77\,790 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}}$, bei einer Wellenlänge 664 nm, der Schichtdicke der Lösung in der Küvette 10 mm und der Folgenden Gleichung 10 lässt sich die molare Konzentration c berechnen.

$$c = \frac{E(\lambda)}{\varepsilon d} \quad (10)$$

Daher ergibt sich für die Konzentration c folgender Wert:

$$c = (3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

6.3 Dicke der Glasplatte

Zunächst muss die Gleichung 7 auf die Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$ umgeformt werden, wodurch folgender Ausdruck entsteht:

$$\nu = \frac{k}{2n_P d}, \quad k \in \mathbb{Z} \quad (11)$$

Da nicht sichergestellt ist, dass das k null ist, wird noch eine Konstante κ addiert, um den möglichen y-Versatz zu berücksichtigen.

$$\nu = \frac{k}{2n_P d} + \kappa, \quad k \in \mathbb{Z}, \kappa \in \mathbb{R} \quad (12)$$

Aus den extrahierten Daten der Peaks können nun die Wellenzahlen ermittelt werden, wie in Tabelle 2 sichtbar.

Tabelle 2: erhaltene Werte für die Wellenzahlen
 $\nu \dots$ Wellenzahl
 $n \dots$ Anzahl des Peaks

ν	n
0.001472	0
0.001474	1
0.001476	2
0.001479	3
0.001481	4
0.001483	5
0.001485	6
0.001487	7
0.001490	8
0.001498	9
0.001492	10
0.001496	11
0.001501	12
0.001494	13
0.001503	14

Nun kann daraus eine Gerade gefittet werden, um die Steigung $a = \frac{1}{2n_P d}$ und die Konstante κ zu bestimmen, wie in Abbildung 14 sichtbar.

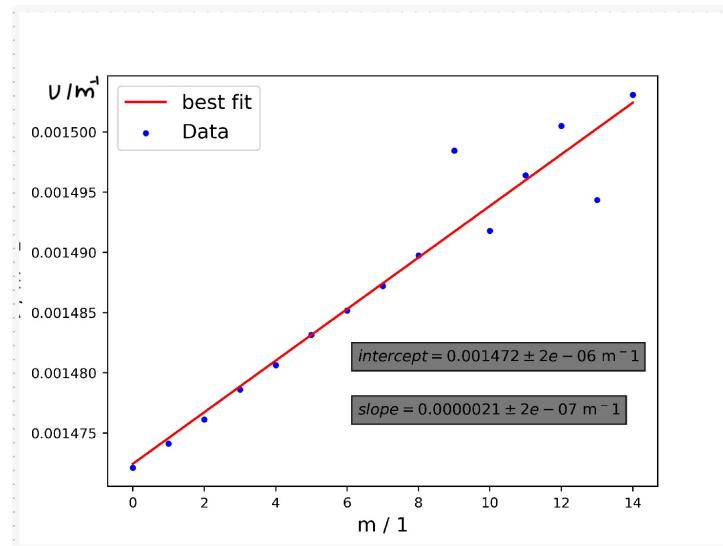


Abbildung 14: gefittete Gerade, um die Steigung a (slope) und die Konstante κ (intercept) zu bestimmen

Da n_P aus der Tabelle in der Aufgabenstellung entnommen werden kann, kann anhand der Steigung a der gefitteten Geraden die Dicke d der Glasplatte nach Gleichung 13 bestimmt werden. Der verwendete Wert für die Brechzahl ist dabei 1,520.

$$d = \frac{1}{2n_P a} \quad (13)$$

Daraus ergibt sich für die Dicke d der Platte folgender Wert:

$$d = (160 \pm 20) \mu\text{m}$$

7 Diskussion

7.1 Transmission und Extinktion

Die erhaltenen Transmissions- und Extinktionsgraphen stimmen in Etwa mit dem erwarteten Verlauf überein. Betrachtet man die Fehlerbalken, so fällt auf, dass diese, vor allem im kurzweligen Bereich sehr groß sind. Der direkte Vergleich in Abbildung 13 von beiden Filtern und der Addition der einzelnen Filter, zeigt auch, dass die Graphen sich vor allem im kurzweligen Bereich deutlich voneinander unterscheiden, während sie ab einer Wellenlänge von 600 nm beinahe deckungsgleich verlaufen, wie es die Theorie für die Additivität der Extinktion voraussagen würde.

Der aufgezeichnete Fehler im kurzweligen Bereich ist vor allem darauf zurückzuführen, dass Spektroskop bei höheren Frequenzen verrauschter aufzeichnet.

7.2 Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung

Da die genaue Konzentration der Methylenblaulösung nicht bekannt ist, kann keine qualitative Aussage über das erhaltene Ergebnis getätigt werden. Der direkte Vergleich mit den anderen Gruppen zeigt, dass unsere Konzentration deutlich geringer ist. Dies würde sich jedoch auch mit der subjektiven Einschätzung anhand der Blaufärbung der Flüssigkeit decken.

7.3 Dicke der Glasplatte

Auch für die Dicke der Glasplatte ist kein Literaturwert vorhanden, jedoch ist der errechnete Wert in einer realistischen Größenordnung. Der erhaltene Wert wurde auch vor Ort durch Vergleiche mit den anderen Gruppen und Rücksprache mit dem Betreuer verifiziert.

7.4 Verbesserungsvorschläge

Ein Verbesserungsvorschlag wäre, den Versuch in einer geschützten Umgebung aufzubauen. Dadurch könnten eventuelle Änderungen der Hintergrundbeleuchtung vermieden werden. Auch können leichte Erschütterungen des Bodens bereits Fehler verursachen.

Weiters wären eine bessere Lichtquelle, die garantiert ein konstantes Lichtspektrum abstrahlen würde, sowie eine bessere Kalibrierung des Spektrometers durchaus vorteilhaft für ein Besseres Ergebnis, weil der davon verursachte Fehler, aufgrund der statistischen Auswertung des Versuchs vernachlässigt wurde.

Ein weiterer Verbesserungsvorschlag wäre, die Messung öfter zu wiederholen, um den Fehler, verursacht durch einmalige Störfaktoren, besser ausgleichen zu können.

Das Ergebnis könnte auch verbessert werden, indem man die Filter und Küvetten gründlich reinigt, sodass keine Streuung durch Verunreinigungen der Oberfläche zustande kommen kann.

8 Zusammenfassung

Anhand des Versuchs konnte die Additivität der Extinktion leider nur für große Wellenlängen verifiziert werden. Bei den Kurzen Wellenlängen konnte eine Abweichung zum theoretischen Verlauf festgestellt werden, was, wie bereits unter Diskussion erwähnt, verschiedenen Ursachen haben könnte.

Die Messungen der Konzentration c der Methylenblaulösung liefert folgendes Ergebnis.

$$c = (3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Bei der Bestimmung der Dicke d der Glasplatte liegt das erhaltene Ergebnis in der richtigen Größenordnung und ist im folgenden nochmals aufgelistet.

$$d = (160 \pm 20) \mu\text{m}$$

Literatur

- [1] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag GmbH, 23. März 2018. ISBN: 978-3-662-55789-1. URL: https://www.ebook.de/de/product/31029958/wolfgang_demtroeder_experimentalphysik_2.html.
- [2] *Fehlerfortpflanzung*. de. Page Version ID: 205827844. Nov. 2020. URL: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Fehlerfortpflanzung&oldid=205827844> (besucht am 08.05.2021).
- [3] Joachim Krenn und Günther Paltauf. *Spektralphotometer*. de. Version 10. Universitätsplatz 5/I, 8010 Graz, Karl-Franzens Universität Graz, 2020.
- [4] *Monochromator*. de. Page Version ID: 197137440. Feb. 2020. URL: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Monochromator&oldid=197137440> (besucht am 13.10.2021).
- [5] Braunschweig Wolfgang Kessel. *Die ISO/BIPM-GUM Sicht:Schätzwert & Messunsicherheit*. 2004.

Abbildungsverzeichnis

1	Versuchsaufbau	5
2	Schematischer Aufbau eines Gittermonochromators [4]	5
3	verwendete Materialien	6
4	in die Halterung gesteckter Farbfilter	8
5	gemessene Kurve im Programm	8
6	in die Halterung gesteckter Küvette	9
7	Vergrößerter Bereich im Programm	10
8	Vergrößerter Bereich im Programm mit eingeschobener Glasplatte	10
9	in die Halterung gesteckter Glasplatte	11
10	Extinktion und Transmission bei der jeweiligen Wellenlänge mit grünem Filter	12
11	Extinktion und Transmission bei der jeweiligen Wellenlänge mit roten Filter	12
12	Extinktion und Transmission bei der jeweiligen Wellenlänge mit beiden Filtern	13
13	Gegenüberstellung der Extinktion bei beiden Filtern (E_{both}) und der Addition von beiden separaten Filtern (E_{added})	13
14	gefittete Gerade, um die Steigung a (slope) und die Konstante κ (intercept) zu bestimmen	15

Tabellenverzeichnis

1	Verwendete Geräte	7
2	erhaltene Werte für die Wellenzahlen ν ... Wellenzahl n ... Anzahl des Peaks	15