

Spektralphotometer

Aufgabenstellung

1. Messen Sie mit dem Spektralphotometer die optische Transmission von Farbfiltern. Stellen Sie die Transmission und die (als logarithmisches Maß definierte) optische Extinktion als Funktion der Lichtwellenlänge dar.
2. Zeigen Sie an zwei Farbfiltern die Additivität der Extinktion.
3. Bestimmen Sie die Stoffmengenkonzentration einer Methylenblaulösung.
4. Diskutieren und erklären Sie anhand der gemessenen Spektren den Farbeindruck der jeweiligen Proben.
5. Messen Sie die Dicke einer Glasplatte durch Auswertung der Interferenzmaxima im Transmissionsspektrum

Versuchsanleitung

Allgemein

- **Gehen Sie bitte achtsam mit den Farbfiltern und den Küvetten um! Sie sind nur am Rand (Filter) bzw. am Verschluss (Küvette) anzufassen und nach Verwendung umgehend zurück in die entsprechenden Halter zu stellen.**
- **Während der Messungen den Lichtleiter (orange) nicht berühren!**
- Der Versuchsaufbau besteht aus einer Halogen-Lichtquelle, wahlweise einer Halterung für Farbfilter oder für eine Küvette, einem Lichtleiter (Glasfaser), welcher das durch die Probe transmittierte Licht an das Spektralphotometer weiterleitet, und dem Spektralphotometer selbst. Letzteres ist über einen USB Anschluss mit dem Computer verbunden.
- Schalten Sie zunächst die Halogen-Lichtquelle ein und starten Sie die Spektralphotometer-Software **SPLICCO** (im Start-Menü unter „Thorlabs“).
- Führen Sie folgende Einstellungen in der Software durch: **Integration Time** zwischen 0,5-2,0 ms (sodass das Spektrum der Lichtquelle den angezeigten y-Achsenbereich gut ausfüllt und auf keinen Fall oben abgeschnitten ist), **Average scans** 50, Wellenlängenbereich 400 – 800 nm (Wenn nötig, kann der dargestellte Bereich der Wellenlängen-Achse durch Doppelklicken auf die Endwerte eingestellt werden. Achtung: dadurch wird nur der dargestellte, nicht der Messungsbereich geändert, alle Dateien werden trotzdem gespeichert).
- Führen Sie Messungen mehrfach durch bzw. quantifizieren Sie dazu das in den Messungen auftretende Rauschen. Durch die Führung des transmittierten Lichts durch eine Glasfaser können starke Fluktuationen im Spektrum auftreten, vor allem wenn die Faser während der Messung bewegt wird. Auch ohne absichtliche Bewegung können die Werte leicht driften. Umso wichtiger ist bei den mehrmaligen Durchführungen von quantitativen Messungen (z.B. Konzentrationsbestimmung), jeweils auch das Referenzspektrum neu aufzunehmen. Die Linearität des Detektors (als Funktion der Lichtintensität) kann vorausgesetzt werden.

Zu 1.,2.

- Hintergrund-Korrektur: Blenden Sie die Halogen-Lichtquelle ab (Lampe nicht ausschalten!), sodass kein Licht der Quelle auf die Glasfaser trifft und klicken Sie **Background Correction**. Damit wird der Lichthintergrund (Raumbelieuchtung und Dunkelstrom) bei den folgenden Messungen automatisch abgezogen. Dieser Schritt ist bei einer Änderung des Umgebungslichts, der Integrationszeit oder einem Neustart von **SPLICCO** erneut durchzuführen.
- Messen Sie das Referenzspektrum $I_0(\lambda)$, also das Spektrum ohne Probe (Filter) im Strahlengang.
- Exportieren Sie zur weiteren Verarbeitung das Referenzspektrum mit **FILE / Export csv**. Sie erhalten damit einen Datensatz in Form zweier Spalten mit den Zahlenwerten der Wellenlänge und einen zugehörigen Zahlenwert proportional zur Lichtintensität. Zur Verwendung in **OTRIPLOT** wählen Sie die Exporteinstellungen **Separator Tabulator, Decimal Point**, (Beistrich). Achtung: beim Speichern auf einem Netzlaufwerk kann die Software für auch über 1 Minute hängen bleiben, und „keine Rückmeldung“ anzeigen – einfach abwarten! Am besten, Dateien lokal speichern.
- Messen Sie die Spektren der transmittierten Intensität $I_T(\lambda)$ für zwei Farbfilter jeweils einzeln, als auch für beide Farbfilter zusammen. Exportieren Sie die Spektren. Führen Sie, wenn zur Abschätzung der Messfehler notwendig, Messungen mehrfach durch (siehe auch Hinweise zur Erstellung des Laborberichtes).
- Stellen Sie in **OTRIPLOT** die jeweiligen Transmissionen I_T/I_0 und die Extinktionen $\log\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$ dar. Zeigen Sie anhand der Spektren die Additivität der Extinktion.
- Wiederholen Sie die Messungen, um eine statistische Auswertung durchführen zu können. Wie viele Male, und in welcher Reihenfolge? Überlegen Sie...

Zu 3.

- Tauschen Sie den Filterhalter gegen den Küvettenhalter aus, und messen Sie mit der Küvette gefüllt mit dem Lösungsmittel (Wasser) das Referenzspektrum.
- Messen Sie das Transmissionsspektrum der Methylenblaulösung. Führen Sie, wenn zur Abschätzung der Messfehler notwendig, Messungen mehrfach durch (siehe auch Hinweise zur Erstellung des Laborberichtes).
- Verfahren Sie zur Darstellung und Auswertung der Transmission und Extinktion wie unter Punkt 1.,2. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Methylenblaulösung. Verwenden Sie dazu den dekadischen Extinktionskoeffizienten von Methylenblau bei einer Wellenlänge von 664 nm, $77790 \text{ Liter mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Schichtdicke der Lösung in der Küvette beträgt 10.0 mm, die Avogadro-Konstante $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Zu 4 (nur Protokoll).

Ein Farbeindruck entsteht durch die Verarbeitung der von den Rezeptoren im Auge an das Gehirn weitergeleiteten Signale. Dabei können unterschiedliche spektrale Verteilungen zu gleichen Farbeindrücken führen, wie etwa die Emission einer gelben Lichtquelle und die einer Weißlichtquelle, aus der die Komplementärfarbe (blau) ausgeblendet wurde. Während also aus dem Farbeindruck nicht auf die spektrale Verteilung des beobachteten Lichts geschlossen werden

kann, ist es zumeist qualitativ möglich, aus photospektroskopischen Daten den entsprechenden Farbeindruck zu erklären. Zur Funktion des Auges und seiner Lichtrezeptoren siehe auch die Literaturhinweise.

Zu 5.

Messen und exportieren Sie das Spektrum der Glasplatte und das Referenzspektrum. Wenn Sie mit Hilfe der Software QTI-Plot das Transmissionsspektrum berechnen, werden Sie einen Wert von ca. 0.92 erkennen. Dieser ergibt sich durch die Reflexionsverluste an den beiden Glasoberflächen. Bei genauerem Hinsehen sollten Sie im Transmissionsspektrum, vorzugsweise im nahen Infrarotbereich, auch kleine Oszillationen sehen. Zur besseren Sichtbarkeit ist es notwendig, das Wellenlängenintervall auf etwa 20 nm und den Transmissionsbereich zwischen ca. 0.85 und 0.95 einzuschränken. Aus der Lage der Interferenzmaxima kann, wie unten beschrieben, die Dicke der Platte berechnet werden.

Vorbereitung

Transmission, Extinktion, Absorptionsquerschnitt

Die Welt ist bunt, weil Licht von verschiedenen Stoffen und Materialien in unterschiedlichen Frequenz- bzw. Wellenlängenbereichen reflektiert, absorbiert und gestreut wird. Diese Unterschiede hängen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie ab. Auf viele dieser Eigenschaften können wir durch die nach der Wellenlänge aufgelöste Messung der Lichtintensität – die optische Spektroskopie – schließen. Die Spektroskopie ist eine wichtige Messtechnik in Physik und Chemie, sowohl im Labormaßstab als auch für die Erforschung kosmischer Dimensionen, wo in der Astronomie Licht oft die einzige zur Verfügung stehende Informationsquelle ist.

Scheint man Licht durch eine teiltransparente Schicht, so kann das Licht durchgelassen (transmittiert), absorbiert oder gestreut werden. Im Fall von glatten Oberflächen und homogenen Körpern spricht man anstatt von Streuung von Reflexion. Der Anteil des transmittierten Lichts ist gegeben durch den (wellenlängenabhängigen) Transmissionsgrad oder kurz die Transmission

$$T = I_T / I_0,$$

wobei I_0 die auf die Schicht einfallende Lichtintensität ist, I_T die hinter der Schicht in Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichts gemessene, transmittierte Intensität.

Die Abnahme der Intensität der Lichtwelle beim Durchgang durch die Schicht kann zwei Ursachen haben: Zum einen kann das Licht gestreut, also in andere Ausbreitungsrichtungen gelenkt werden. Dies geschieht beispielsweise an rauen Oberflächen, Inhomogenitäten im Material oder eingelagerten Partikeln. Andererseits kann Licht absorbiert werden, also in eine Energieform (letztlich Wärme) innerhalb der Schicht umgewandelt werden. Aus der Messung der transmittierten Intensität kann naturgemäß nicht auf die jeweiligen Anteile der gestreuten Intensität I_S und der absorbierten bzw. reflektierten Intensitäten I_A und I_R geschlossen werden, sondern nur auf deren Summe, also die gesamte Lichtabschwächung

$$\frac{I_A + I_S + I_R}{I_0} = 1 - T.$$

In der Spektroskopie wird häufig das als Extinktion bezeichnete dekadisch logarithmische Maß der Lichtabschwächung verwendet:

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

Überlagern sich mehrere Extinktionsprozesse, so ist die resultierende Extinktion einfach die Summe der Einzelextinktionen. Des Weiteren erlaubt das logarithmische Maß die übersichtliche Darstellung von sich über mehrere Größenordnungen erstreckende Variationen in der Lichtabschwächung, und es entspricht der vom Menschen subjektiv wahrgenommenen Lichtintensität (Weber-Fechner Gesetz).

Die Lichtabschwächung beim Durchgang einer Lichtwelle durch ein homogenes Medium folgt der im Lambert-Beer'schen Gesetz beschriebenen exponentiellen Abhängigkeit von der Schichtdicke d

$$I_T(d) = I_0 \exp(-\alpha d)$$

wobei die Lichtabschwächung durch den Extinktionskoeffizienten α beschrieben wird. Im Falle eines mit der Stoffmengenkonzentration c in einem Lösungsmittel gelösten Stoffes mit dem (*natürlichen*) molaren Extinktionskoeffizienten ε_n ergibt sich mit $\alpha = \varepsilon_n c$:

$$I_T(d) = I_0 \exp(-\varepsilon_n c d)$$

Es ist darauf zu achten, dass sich aus einer analogen *Definition* der (wellenlängenabhängigen) Extinktion (letztlich die Messgröße)

$$E = \log \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = \varepsilon c d$$

mit ε als dem *dekadischen* molaren Extinktionskoeffizienten der Zusammenhang $\varepsilon = \frac{\varepsilon_n}{\ln 10}$ ergibt, der gegebenenfalls zu berücksichtigen ist.

Der Beitrag eines einzelnen Moleküls zur Extinktion wird als Absorptionsquerschnitt q bezeichnet (die Verwendung des Begriffs *Absorption* mag an dieser Stelle nicht konsistent erscheinen, ist aber Standard):

$$q = \varepsilon \ln 10 / N_A,$$

mit der Avogadro-Konstante $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Der Absorptionsquerschnitt ist ein Wirkungsquerschnitt der eine effektive Fläche angibt, die erheblich vom geometrischen Molekülquerschnitt abweichen kann (siehe Kontrollfragen).

Anmerkung: Als Standard werden in der Spektralphotometrie (bio)chemischer Proben (und auch hier) vom SI-System abweichende Einheiten verwendet, nämlich die Stoffmengenkonzentration c [mol / Liter], die Schichtdicke d [cm] und damit der molare Extinktionskoeffizient ε [Liter mol⁻¹ cm⁻¹].

Referenzspektrum

Zur Bestimmung der optischen Transmission einer Probe ist es notwendig das sogenannte Referenzspektrum zu kennen. Das Referenzspektrum beschreibt die Variation der am CCD Detektor gemessenen Lichtintensität, welche in den Komponenten des Spektralphotometers selbst begründet ist. Sie entspricht somit der oben eingeführten Größe $I_0(\lambda)$. Ihre Wellenlängenabhängigkeit ist vor allem durch die Lichtquelle begründet, im Fall einer thermischen Lichtquelle vgl. dazu das Spektrum eines schwarzen Strahlers. Des Weiteren sind die Effizienz des Beugungsgitters, die Detektionseffizienz und die Transmission etwaiger optischer Elemente wellenlängenabhängig. Das Referenzspektrum $I_0(\lambda)$ ist ohne Probe (ohne

Farbfilter bzw. ohne Farbstofflösung, jedoch mit einer Küvette gefüllt mit dem Lösungsmittel) mit Einstellungen die der eigentlichen Messung identisch sind zu messen.

Der Czerny-Turner Monochromator

Das verwendete Spektralphotometer beruht auf einem Monochromator nach Czerny-Turner. In einem Czerny-Turner Monochromator wird das einfallende Licht (A) wie in Abb.1 dargestellt auf einen Eingangsspalt (B) abgebildet und fällt nach Reflexion am sphärischen Spiegel (C) als paralleles Lichtbündel auf das optische Liniengitter (D). Im Fall des verwendeten Modells ist der Eingangsspalt in das Gehäuse integriert und wird durch den Ausgang des Lichtleiters beleuchtet. Durch die Beugung am Liniengitter wird Licht unterschiedlicher Wellenlängen in unterschiedliche Winkel abgelenkt und durch den zweiten sphärischen Spiegel (E) an unterschiedlichen Positionen in der Ebene F fokussiert. In dieser Ebene befindet sich beim verwendeten Modell eine CCD (charge coupled device) Diodenzeile, mit welcher das Lichtspektrum ausgelesen wird. Während der optische Aufbau nach Czerny-Turner für sich nur die Lichtwellenlängen aufspaltet und darum als *Monochromator* bezeichnet wird, erlaubt seine Kombination mit der Diodenzeile die quantitative Vermessung optischer Spektren, die darum *Spektralphotometer* (oder *Spektrometer* bzw. *Spektrograph*) genannt wird.

Siehe auch die Literaturhinweise.

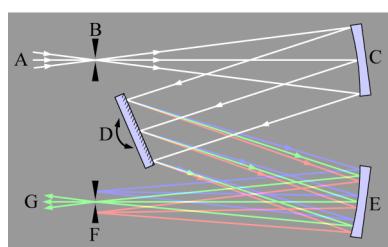


Abb.1 Optischer Strahlengang in einem Czerny-Turner Monochromator, für die Beschreibung der Komponenten siehe Text (Quelle: Wikipedia, Creative Commons by-sa 3.0 de).

Methylenblau

Methylenblau ist ein organisches Molekül, das als grünlicher (sic!) Feststoff vorliegt. Die Strukturformel von Methylenblau ist in Abb.2 gezeigt, seine molare Masse beträgt 319,86 g mol⁻¹, der dekadische Extinktionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 664 nm ist 77790 Liter mol⁻¹ cm⁻¹.

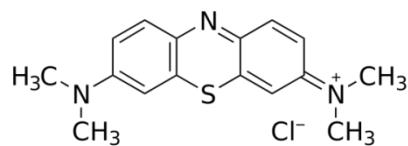


Abb.2 Strukturformel von Methylenblau (Quelle: Wikipedia, Creative Commons by-sa 3.0 de)

Interferenzen an einer planparallelen Platte

Wird Weißlicht auf eine planparallele Schicht eingestrahlt, so kommt es aufgrund von Reflexionen an den beiden Grenzflächen zu Interferenzerscheinungen. Diese können sowohl in Reflexion als auch in Transmission beobachtet werden. Bestimmte Wellenlängen werden dabei durch konstruktive Interferenz verstärkt, andere durch destruktive Interferenz abgeschwächt. Dieses Phänomen ist z.B. für den Farbeindruck dünner Seifenlamellen oder dünner Ölfilme verantwortlich. Die Bedingung für konstruktive Interferenz in Transmission ist in Abb.3 dargestellt.

Interferenzmaxima in Transmission treten bei Wellenlängen λ_m auf:

$$\Delta s = 2n_p d = m\lambda_m$$

Für die Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$ ergibt sich

$$\nu_m = \frac{m}{2n_p d}$$

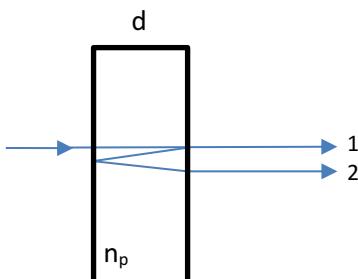


Abb.3 Das Entstehen von Interferenzen an einer planparallelen Schicht mit Brechzahl n_p und Dicke d . Für konstruktive Interferenz muss der optische Weglängenunterschied $\Delta s = 2n_p d$ zwischen Strahl 1 und Strahl 2 gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge sein.

Die Wellenzahldifferenz $\Delta\nu = \nu_{m+1} - \nu_m = 1/(2n_p d)$ aufeinander folgender Maxima ist unabhängig von m und ohne weitere Unbekannte mit d verknüpft. Zur genaueren Messung, wird $\Delta\nu$ nicht über die Wellenzahldifferenz zweier benachbarter Maxima, sondern über z.B. 20 Maxima bestimmt (20-fache bessere Genauigkeit – Begründel!). Zur Absicherung, dass kein Zählfehler passiert ist trägt man ν_m über m auf. Hier sollte man einen linearen Zusammenhang erkennen können, da die Gleichung:

$$\nu_m = \frac{m}{2n_p d} + \text{Offset}$$

als Funktion von m eine Gerade darstellt. Aus dem Absolutwert der Steigung $\alpha = \left| \frac{1}{2n_p d} \right|$ kann man d bestimmen. Die optische Brechzahl ist für die Bestimmung der Schichtdicke je nach betrachteten Wellenlängenbereich aus den in Tab. 1 gegebenen Werten sinnvoll zu wählen.

Wellenlänge λ/nm	Brechzahl
600	1.523
700	1.519
800	1.516

Tab. 1 Optische Brechzahl von Deckglas

Optionale Erweiterung: Auswertung über Fouriertransformation des Transmissionsspektrums als Funktion der Wellenzahl. Dazu muss das Spektrum zuerst durch lineares interpolieren auf einen äquidistanten Wellenzahlvektor des Wertebereichs, gegeben durch den Kehrwert der maximalen und minimalen gemessenen Wellenlänge, angepasst werden. Durch Auftragen des Amplitudenspektrums der Fouriertransformierten des Transmissionsspektrums als Funktion der komplementären Variable zur Wellenzahl, welche hier einer Länge entspricht, und Division

dieser durch den Faktor $2 \cdot n_P$, ermöglicht ein direktes Ablesen der Schichtdicke aus dem so erhaltenen Spektrum. Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile der Schichtdickenauswertemethode mittels Fouriertransformation, z.B. in Bezug auf Genauigkeit und Schichtdickenbestimmung von Mehrschichtsystemen.

Kontrollfragen zur Vorbereitung

- Was ist Transmission, Absorption und Reflexion?
- Was ist Streuung?
- Warum verwendet man das Maß der Extinktion?
- Wieso sind Extinktions-Spektren additiv? (Um das besser zu verstehen, sollten Sie davon ausgehen, dass bei mehrfachen Transmissionsprozessen das vom 1. Körper austretende Licht das gleiche ist, das beim 2. das einfallende Licht entspricht)
- Wie ist ein Spektralphotometer aufgebaut? Wie groß ist das spektrale Auflösungsvermögen eines Gittermonochromators?
- Nennen Sie die Wellenlängenbereiche von grünem, rotem und blauem Licht.
- Erklären Sie die physikalischen Grundlagen des Farbsehens im Auge.
- Warum sind Blätter grün?
- Warum sind Seifenblasen bunt?
- Erklären Sie die Vielstrahlinterferenz an zwei planparallelen Grenzflächen (siehe Dünnschichtinterferenz – Demtröder)
- Wie kann man aus den Dünnschichtinterferenzen die Schichtdicke bestimmen?

Kontrollfragen zur Durchführung

- Diskutieren Sie die Beiträge der einzelnen Komponenten des Spektralphotometers und des Aufbaus für das Referenzspektrum.
- Was ist der physikalisch sinnvolle Wertebereich von T und E ? Wie groß ist die Transmission bei Extinktionswerten von 0, 1, 2 und 3?
- Hat die Ausrichtung der Probe einen Einfluss auf das Messergebnis?
- Die geometrische Fläche eines Methylenblau-Moleküls ist etwa 1 nm^2 (vgl. die Strukturformel in Abb.2). Wie groß ist sein Absorptionsquerschnitt?

Hinweise zur Erstellung des Laborberichtes

1. Aufgabenstellung
2. Voraussetzungen und Grundlagen: Kurze Beschreibung aller Begriffe, die im Versuch eine Rolle spielen. Z.B. Transmission, Extinktion und Überlagerung von solchen Prozessen; kurze Beschreibung des Lambert-Beer'schen Gesetzes und der Bedeutung des

molaren Extinktionskoeffizienten; mehrfache Reflexion an plamparallelen Oberflächen und Dünnschichtinterferenz.

3. Beschreibung der Versuchsanordnung inkl. Skizze und Foto des Aufbaues (Kennzeichnung aller Komponenten) sowie des Strahlengangs von der Lichtquelle bis zum Spektralphotometer, kurze Beschreibung des Funktionsprinzips eines Czemy-Tumer Monochromators.
4. Geräteliste
5. Versuchsdurchführung und Messergebnisse: Beschreiben Sie jeweils vor den Messwerttabellen, welche Proben und welche Einstellungen in der Software Sie gewählt haben. Eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse muss anhand dieser Informationen möglich sein!
6. Auswertung: Stellen Sie die Transmissions- und Extinktionsspektren klar beschriftet dar (Achsen, Zugehörigkeit der spektralen Verläufe zu den jeweiligen Proben; wählen Sie die Achsenbereiche sinnvoll), geben Sie die Unsicherheiten dazu. Beschreiben Sie die Auswertung nachvollziehbar!
 - a. Zu Aufgabe 2: Stellen Sie das mit beiden Filtern gemeinsam gemessene Extinktionsspektrum der Summe der beiden Einzelspektren gegenüber.
 - b. Zu Aufgabe 5: Stellen Sie jenen Teil des Transmissionsspektrums dar, aus dem Sie die Interferenzmaxima abgelesen haben. In einem eigenen Diagramm wird dann die Wellenzahl der Transmissionssmaxima als Funktion der fortlaufenden Nummer dargestellt.
7. Diskussion: Sind die erhaltenen Werte plausibel? Diskutieren Sie weiters die in den Messungen auftretenden Unsicherheiten. Interpretieren Sie Ihre Beobachtungen. Diskutieren Sie den Zusammenhang der gemessenen Spektren mit Ihrem Farbeindruck der jeweiligen Proben.
8. Zusammenfassung
9. Literatur

Literaturhinweise

- Die Grundlagen zu Transmission, Extinktion, Absorptionsquerschnitt sind im Vorbereitungsteil dieses Skriptums abgedeckt.
- Zu Spektrometern, insbesondere dem Gittermonochromator siehe: W. Demtröder, Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik, Springer, 4. Auflage, 2006, Abschnitt 11.5. Dieses Buch deckt auch weitere allgemeine Grundlagen ab.
- Zum Auge und dem Farbsehen siehe: W. Demtröder, Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik, Springer, 4. Auflage, 2006, Abschnitt 11.1.1.

Experiment Verantwortliche:

Das vorliegende Experiment und die zugehörige Anleitung zur Durchführung wurde von den Professoren Joachim Krenn und Günther Paltauf in der ursprünglichen Variante erstellt. Aktuell liegt die Verantwortlichkeit bei Robert Nuster und Francesco Presel. Für konstruktives Feedback im Sinne möglicher Verbesserungen wenden Sie sich bitte per E-Mail an francesco.presel@uni-graz.at oder ro.nuster@uni-graz.at.

Wir wünschen Ihnen gutes Gelingen!