

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT



PRAKTIKUM B

---

# B1.1

## Infrarotabsorption in CO<sub>2</sub>

---

CATHERINE TRAN  
CARLO KLEEFISCH  
OLIVER FILLA

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Spektroskopie . . . . .	4
2.2	elektromagnetisches Spektrum . . . . .	4
2.2.1	Photonen . . . . .	4
2.3	Planck–Strahlung . . . . .	5
2.3.1	Strahlungsdichte . . . . .	6
2.3.2	Wien’sches Verschiebungsgesetz . . . . .	6
2.4	elektrisches Dipolmoment . . . . .	6
2.4.1	Dipolübergang . . . . .	6
2.4.2	Übergangsdipolmoment . . . . .	6
2.5	Freiheitsgrade . . . . .	7
2.5.1	Normalschwingungen . . . . .	7
2.6	Infrarotaktivität . . . . .	8
2.7	Mathematische Grundlagen . . . . .	8
2.7.1	Gaußverteilung . . . . .	8
2.7.2	Treppenfunktion . . . . .	8
2.7.3	numerische Integration . . . . .	9
2.7.4	gewichteter Mittelwert . . . . .	9
2.7.5	Mittlere Quadratsumme der Residuen . . . . .	10
2.8	Das Lambert–Beer’sche Gesetz . . . . .	10
2.9	Treibhauseffekt . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Fazit</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>14</b>

# 1 Einleitung

Mithilfe von Spektroskopie ist es möglich, Absorptions- und Emissionsspektren von elektromagnetischen Wellen an einer Probe zu beobachten. Hierzu misst man spezifische Größen in Abhängigkeit von der Frequenz. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die mikroskopischen Eigenschaften der Probe zu treffen.

Alternativ zur Frequenz werden auch äquivalente Größen wie der Wellenlänge oder Energie verwendet, um Größen wie die Intensität, die Strahlungsleistung und die Zählrate der Strahlung zu messen.

Dieser Versuch dient als Einführung in die Infrarotspektroskopie. Mithilfe eines niedrig auflösenden Absorptionsspektrometers wird die Infrarot-Absorption von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) untersucht. Dieses Gas gehört zu den sogenannten “Treibhausgasen”.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Spektroskopie

### 2.2 elektromagnetisches Spektrum

Es gibt verschiedene Frequenzbereiche elektromagnetischer Strahlung. Diese werden unter verschiedenen Namen zusammengefasst.

Frequenzbereich	Wellenlänge in m
Niederfrequenz	$10^4$ bis $10^8$
Radiowellen	$10^1$ bis $10^3$
Mikrowellen	$10^{-3}$ bis $10^0$
Infrarotstrahlung	$10^{-6}$ bis $10^{-3}$
sichtbares Licht	$10^{-7}$
Ultraviolette Strahlung	$10^{-9}$ bis $10^{-7}$
Röntgenstrahlung	$10^{-11}$ bis $10^{-9}$
Gammastrahlung	$< 10^{-11}$

Tabelle 1: Elektromagnetisches Spektrum

#### 2.2.1 Photonen

Photonen sind die Austauschteilchen von elektromagnetischer Wechselwirkung. Sie haben keine Ruheenergie, ihre Energie  $E$  ist über die Frequenz  $\nu$  bzw. die Kreisfrequenz  $\omega$  beschrieben. [9]

$$E = h \cdot \nu \quad (2.1)$$

$$= \hbar \cdot \omega \quad (2.2)$$

$$h \approx 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.3)$$

Dabei findet die Planck-Konstante  $h$  bzw. ihre reduzierte Form  $\hbar$  Verwendung. Die Wellenlänge  $\lambda$  bzw. die Wellenzahl  $k$  können über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  aus der (Kreis-)Frequenz bestimmt werden.

$$c = \lambda \nu \quad (2.4)$$

$$c = k \omega \quad (2.5)$$

Die Kreisfrequenz  $\omega$  und die Wellenzahl  $k$  sind proportional zu der Frequenz  $\nu$  respektive der Wellenlänge  $\lambda$ .

$$\omega = 2\pi\nu \quad (2.6)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.7)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2.8)$$

## 2.3 Planck–Strahlung

Das Planck'sche Strahlungsgesetz beschreibt die Energiedichte  $\omega_P$ , die ein schwarzer Körper mit einer Frequenz  $\nu$  bei einer Temperatur  $T$  als Wärmestrahlung aussendet. Dabei finden das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$ , die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und die Boltzmann–Konstante  $k_B$  Verwendung. [3]

$$\omega_P(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right] - 1} d\nu \quad (2.9)$$

Der Faktor  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$  ist dabei die Dichte der Schwingungsmoden in einem Frequenzintervall, also die Anzahl erlaubter Schwingungszustände. Der Faktor  $h\nu \cdot \exp[\dots]^{-1}$  beschreibt die mittlere kinetische Energie dieser Zustände. Dies ist in Abbildung 1 dargestellt.

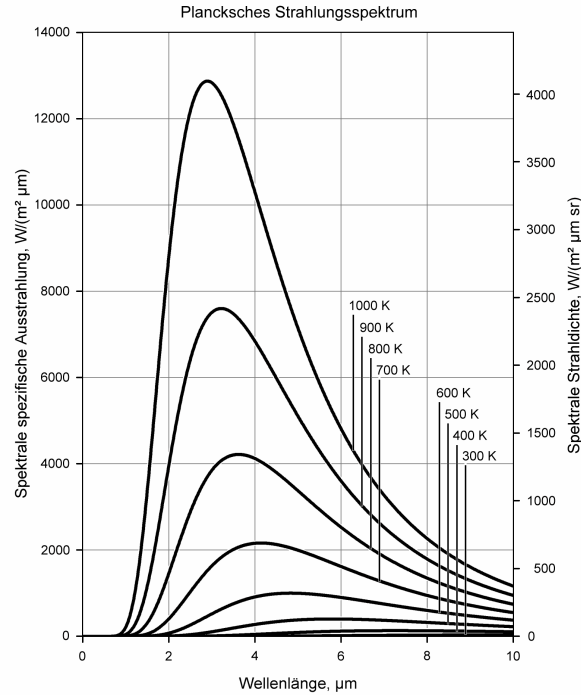


Abbildung 1: Schwarzkörperstrahlung für verschiedene Temperaturen [6]

### 2.3.1 Strahlungsdichte

Die Strahldichte oder Strahlungsdichte  $S$  beschreibt die Strahlung, die ein Flächenelement  $dA$  eines Strahlers in einen Raumwinkel  $d\Omega$  abstrahlt. Sie ist allgemein das Differential der Strahlungsleistung  $\Phi$ . [3, 5]

$$S = \frac{d^2\Phi}{dA \cdot d\Omega} \quad (2.10)$$

### 2.3.2 Wien'sches Verschiebungsgesetz

Das Wien'sche Verschiebungsgesetz beschreibt abhängig von der Temperatur  $T$ , bei welcher Wellenlänge  $\hat{\lambda}$  bzw. Frequenz  $\hat{\nu}$  die größte Wärmeleistung abgestrahlt wird. Dadurch beschreibt es die Temperaturabhängigkeit des Maximums des Planck'schen Strahlungsgesetzes (2.9).

$$\hat{\lambda} \cdot T = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (2.11)$$

$$\hat{\nu} \cdot T = 5.879 \cdot 10^{10} \text{ m} \cdot \text{Hz} \quad (2.12)$$

## 2.4 elektrisches Dipolmoment

Das elektrische Dipolmoment  $\vec{\mu}$  ist das erste Moment aus der Multipolentwicklung einer Ladungsverteilung  $\rho(\vec{r})$ . [7] Es ist parallel zum elektrischen Feld  $\vec{E}$  und beschreibt die Ungleichverteilung von Ladungen.

$$\vec{\mu} = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.13)$$

Atome im Grundzustand haben kein permanentes Dipolmoment, Moleküle können dagegen ein permanentes Dipolmoment haben. Ein Beispiel dafür ist Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.4.1 Dipolübergang

Um ein Molekül durch die Absorption eines Photons anzuregen, muss ein Dipolübergang stattfinden. Dabei wird der quantenmechanische Zustand des Moleküls gestört, was durch zeitabhängige Störungstheorie beschrieben wird. [8]

### 2.4.2 Übergangsdipolmoment

Die Störung wird als Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{01}$  bezeichnet. Es wird durch den Operator des Dipolmoments  $\hat{\vec{\mu}}_e$  sowie den Anfangszustand  $|\Psi_0\rangle$  und den Endzustand  $|\Psi_1\rangle$  berechnet. So lange das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{01} \neq 0$  nicht verschwindet, ist der Übergang erlaubt.

$$\vec{\mu}_{01} = \langle \Psi_0 | \hat{\vec{\mu}}_e | \Psi_1 \rangle \quad (2.14)$$

Je größer das Übergangsdipolmoment ist, desto größer ist auch das Absorptionsvermögen.

## 2.5 Freiheitsgrade

Freiheitsgrade beschreiben in der Mechanik die unabhängigen, verallgemeinerten Koordinaten eines Systems, beispielsweise eines einzelnen Atoms oder eines Moleküls.

Ein freies einatomiges Molekül besitzt drei Translationsfreiheitsgrade  $f_{\text{trans}}$ , denn es kann sich frei in drei Raumrichtungen bewegen. [4]

Ein mehratomiges Molekül hat zusätzlich noch drei weitere Rotationsfreiheitsgrade  $f_{\text{rot}}$ , denn es gibt zwei Rotationsachsen senkrecht zu Bindungsrichtung und einen um die Bindungsachse. Die Bewegung um die Bindungsachse ist bei linearen Molekülen jedoch stark eingeschränkt, dieser Freiheitsgrad ist somit verschwindend gering. [10] Ein gewinkeltes Molekül wie das Wassermolekül besitzt dagegen alle drei Rotationsfreiheitsgrade. [4]

Ist ein Molekül schwingungsfähig, so muss man zudem noch Vibrationsfreiheitsgrade  $f_{\text{vib}}$  berücksichtigen. Besonders wenn sich das Molekül in einer Gitterstruktur befindet, kann es nicht wirklich rotieren, aber trotzdem in drei Raumrichtungen schwingen. Dadurch hat es sechs Freiheitsgrade, jeweils drei aus der kinetischen und der potentiellen Energie.

Ein System aus  $N$  ungekoppelten Massenpunkten hat allgemein  $3N$  Freiheitsgrade, wobei  $f_{\text{vib}}$  folgendermaßen bestimmt wird. [4]

$$f_{\text{vib}} = 3N - (f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}}) \quad (2.15)$$

### 2.5.1 Normalschwingungen

Normalschwingungen sind Schwingungen, bei denen das Molekül sich mit konstanter Frequenz aus einer Ruhelage bewegt, wobei Gesamtimpuls und Gesamtdrehimpuls erhalten bleiben.

Da es immer eine longitudinale und zwei transversale Schwingungsrichtungen gibt, ist die Anzahl der Normalschwingungen immer ein Vielfaches von 3. [4]

Beispielsweise hat Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$  drei Normalschwingungen, die in Abbildung 2 dargestellt sind. Die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung unterscheiden sich qualitativ. Die Biegeschwingungen dagegen sind entartet und bilden daher denselben Vibrationsfreiheitsgrad.

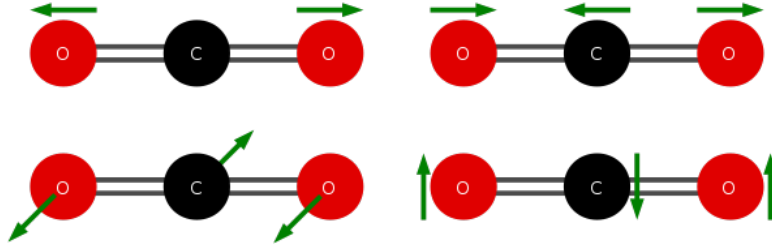


Abbildung 2: Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$  [13]  
oben: Streckerschwingungen, (links symmetrisch, rechts antisymmetrisch)  
unten: Biegeschwingungen in zwei Entartungen

## 2.6 Infrarotaktivität

## 2.7 Mathematische Grundlagen

### 2.7.1 Gaußverteilung

Die Gaußverteilung entspricht der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $\phi_{\mu,\sigma^2}(\chi)$  mit dem Erwartungswert  $\mu$  und der Standardabweichung  $\sigma$ . Manchmal wird die Gaußverteilung auch als Normalverteilung bezeichnet, manchmal bezeichnet die Normalverteilung dagegen einen Spezialfall mit  $\mu = \sigma = 1$ . In Abbildung 3 sind verschiedene Gaußverteilungen dargestellt.

$$\phi_{\mu,\sigma^2}(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(\chi - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.16)$$

Werden Zufallsvariablen gemessen, so haben sie immer eine gewisse Streuung. Nach dem Grenzwertsatz ist diese Streuung gaußverteilt. Bei genügend Messungen kann man annehmen, dass 68.3% der Zufallsvariablen im Intervall  $\mu \pm \sigma$  liegen.

Im  $2\sigma$ -Intervall werden 95.4% der Zufallsvariablen erwartet, im  $3\sigma$ -Intervall sogar 99.7%.

### 2.7.2 Treppenfunktion

Eine Treppenfunktion ist eine Funktion, die abschnittsweise aus konstanten Funktionen zusammengesetzt ist.

Sei  $\tau : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$  eine Treppenfunktion, dann gibt es  $N$  Intervalle  $(x_i, x_{i+1})$  und Konstanten  $c_i$ , sodass folgende Bedingungen erfüllt sind. [12]

$$x_0 = a \quad (2.17)$$

$$x_n = b \quad (2.18)$$

$$\forall i : x_i < x_{i+1} \quad (2.19)$$

$$\forall x \in [x_i, x_{i+1}] : \tau(x) = c_i \quad (2.20)$$



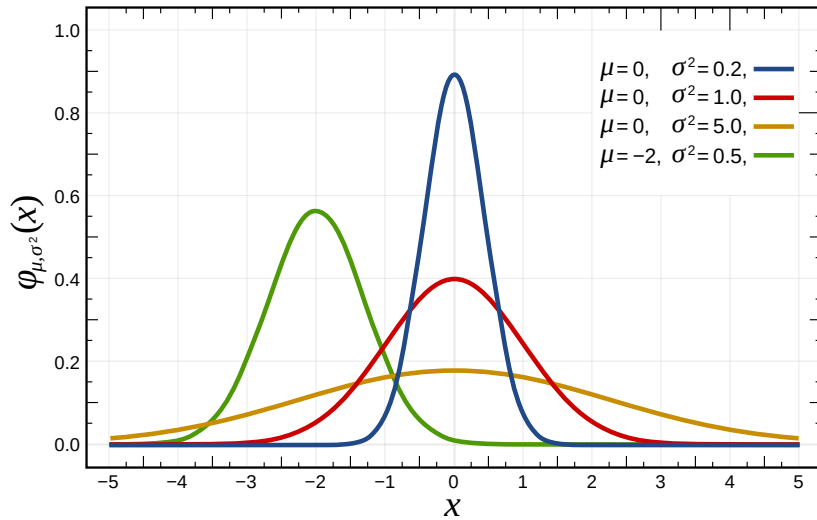


Abbildung 3: Gaußverteilungen mit verschiedenen Parametern [11]

Das Integral über eine Treppenfunktion wird als Summe über die Zerlegung  $\{x_i\}$  gebildet.

$$\int_a^b \tau(x) dx = \sum_{i=0}^N c_i \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (2.21)$$

### 2.7.3 numerische Integration

Ein Integral  $\int_a^b f$  kann numerisch angenähert werden, indem die Funktion  $f$  durch eine Treppenfunktion dargestellt wird. Diese Methode addiert rechteckige Flächenelemente, es gibt auch ähnliche Methoden mit beispielsweise trapezförmigen Flächenelementen.

Der Integrationsbereich  $[a, b]$  wird in  $N$  gleich große Intervalle zerlegt. Dadurch kann die Schrittweite  $\Delta x$  definiert werden. Die Stufenfunktion wird so gewählt, dass die Funktion  $f$  in jedem Teilintervall  $(x_i, x_{i+1})$  angenähert wird. Damit kann das Integral ermittelt werden.

$$\Delta x = \frac{b - a}{N} \quad (2.22)$$

$$\forall i: f(x) \approx f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.23)$$

$$\int_a^b f(x) dx \approx \Delta x \cdot \sum_{i=1}^N f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.24)$$

Dies ist nur eine Annäherung eines echten Integrals, die kein exaktes Ergebnis liefert. Wenn  $\Delta x$  beliebig klein werden könnte, so nähert man sich einem Riemann-Integral an.

### 2.7.4 gewichteter Mittelwert

Ein Mittelwert von  $n$  Werten  $x_i$  kann beliebig mit Gewichten  $w_i$  manipuliert werden.

Sind die Gewichte  $w_i$  nicht normiert, d.h.  $\sum_{i=1}^n w_i \neq 1$ , so muss die gewichtete Summe durch die Summe der Gewichte geteilt werden, um den gewichteten Mittelwert zu erhalten.

Haben die Einzelwerte  $x_i$  eigene Ungenauigkeiten  $\Delta x_i$ , wie beispielsweise Messungenauigkeiten, kann man den inversen Fehler als Gewicht verwenden. Der so gewichtete Mittelwert hat dem normalen Mittelwert gegenüber den Vorteil, dass die Werte mit einem größeren Fehler weniger stark einfließen als die mit geringerem Fehler. Die Ungenauigkeit des Mittelwertes  $\Delta \bar{x}$  wird durch die Mittlere Quadratsumme der Residuen bestimmt.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2.25)$$

$$w_i = \frac{1}{(\Delta x_i)^2} \quad (2.26)$$

### 2.7.5 Mittlere Quadratsumme der Residuen

Die Mittlere Quadratsumme der Residuen (MQR) ähnelt der Standardabweichung. Diese ist für Messergebnisse, deren Mittelwert ermittelt wird, allerdings verzerrt, da ein statistischer Freiheitsgrad  $f_S$  durch die Bildung des Mittelwertes verloren geht. Bei der linearen Regression gehen sogar zwei Freiheitsgrade verloren.

Deswegen wird bei der MQR nicht durch die Stichprobenmenge  $n$  geteilt, sondern durch die Zahl der Freiheitsgrade. Seien  $y$  Freiheitsgrade gebunden gilt folgendes. Für den Mittelwert gilt beispielsweise  $y = 1$ .

$$\Delta x = \pm \sqrt{\frac{1}{n(n-y)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.27)$$

## 2.8 Das Lambert–Beer’sche Gesetz

## 2.9 Treibhauseffekt

### 3 Durchführung

## 4 Auswertung

## 5 Fazit

## 6 Literatur

- [1] Universität zu Köln, “B1.1: Infrarotabsorption in CO<sub>2</sub>”, April 2024
- [2] S. Bakan & E. Raschke, “Der natürliche Treibhauseffekt”, Promet 28, Deutscher Wetterdienst, 2002, Online verfügbar unter [https://www.dwd.de/DE/leistungen/pbfb\\_verlag\\_promet/pdf\\_promethefte/28\\_3\\_4\\_pdf.pdf](https://www.dwd.de/DE/leistungen/pbfb_verlag_promet/pdf_promethefte/28_3_4_pdf.pdf)
- [3] W. Demtröder, “Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper”, Springer–Spektrum–Verlag, 5. Auflage 2016, DOI: 10.1007/978-3-662-49094-5
- [4] D. Meschede, “Gerthsen Physik”, 21. Auflage, Springer Verlag, DOI 10.1007/978-3-662-45977-5
- [5] Wikipedia, “Strahldichte”, <https://de.wikipedia.org/wiki/Strahldichte>, Abruf am 02.05.2024
- [6] Wikipedia, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BlackbodySpectrum\\_lin\\_150dpi\\_de.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BlackbodySpectrum_lin_150dpi_de.png), Abruf am 02.05.2024
- [7] Lexikon der Physik, “Dipolmoment”, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/elektrisches-dipolmoment/3960>, Abruf am 02.05.2024
- [8] F. Hinderer, “UV/Vis–Absorptions- und Fluoreszenz–Spektroskopie”, 2020, DOI 10.1007/978-3-658-25441-4
- [9] T. Fließbach, “Statistische Physik”, 2018, DOI 10.1007/978-3-662-58033-2
- [10] Technische Fakultät Kiel, “Freiheitsgrade der Rotation”, [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_5/advanced/t5\\_2\\_4.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_5/advanced/t5_2_4.html), Abruf am 03.05.2024
- [11] Wikimedia, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Normal\\_Distribution\\_PDF.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Normal_Distribution_PDF.svg), 2023-02-23
- [12] M. Einsiedler, “Analysis I: Kapitel 1-9”, 2022, <https://wp-prd.let.ethz.ch/analysis19/chapter/treppenfunktionen-und-deren-integral>, Abruf am 03.05.2024
- [13] Wikimedia, “File:Co2 vibrations.svg” [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Co2\\_vibrations.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Co2_vibrations.svg)