

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT



B1.1 Infrarotabsorption in CO₂

CATHERINE TRAN
CARLO KLEEFISCH
OLIVER FILLA

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	elektromagnetisches Spektrum	4
2.1.1	Photonen	4
2.2	Planck–Strahlung	5
2.2.1	Strahlungsdichte	5
2.2.2	Wien’sches Verschiebungsgesetz	6
2.3	elektrisches Dipolmoment	6
2.3.1	Dipolübergang	6
2.3.2	Übergangsdipolmoment	6
2.4	Freiheitsgrade	7
2.5	Infrarotaktivität	7
2.6	Mathematische Grundlagen	7
2.6.1	Gaußverteilung	7
2.6.2	Treppenfunktion	8
2.6.3	numerische Integration	8
2.6.4	gewichteter Mittelwert	8
2.6.5	Mittlere Quadratsumme der Residuen	9
2.7	Das Lambert–Beer’sche Gesetz	9
2.8	Treibhauseffekt	9
3	Durchführung	10
4	Auswertung	11
5	Fazit	12
6	Literatur	13

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 (CO_2) untersucht. Dieses Gas gehört zu den sogenannten “Treibhausgasen”.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 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

2.1.1 Photonen

Photonen sind die Austauschteilchen von elektromagnetischer Wechselwirkung. Sie haben keine Ruheenergie, ihre Energie E ist über die Frequenz ν bzw. die Kreisfrequenz ω beschrieben. [8]

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

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

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

Dabei findet die Planck-Konstante h bzw. ihre reduzierte Form \hbar Verwendung. Die Wellenlänge λ 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 ω und die Wellenzahl k sind proportional zu der Frequenz ν respektive der Wellenlänge λ .

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

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

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

2.2 Planck–Strahlung

Das Planck'sche Strahlungsgesetz beschreibt die Energiedichte ω_P , die ein schwarzer Körper mit einer Frequenz ν 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.

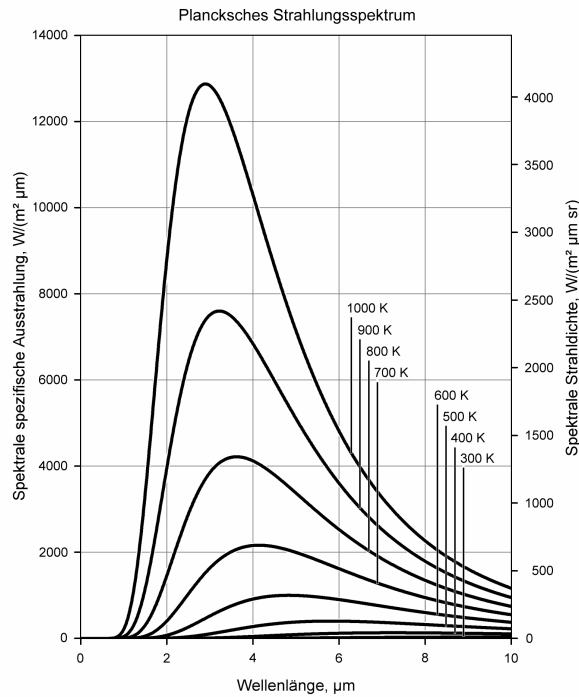


Abbildung 1: Schwarzkörperstrahlung für verschiedene Temperaturen [5]

2.2.1 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 Φ . [3, 4]

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

2.2.2 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).

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

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

2.3 elektrisches Dipolmoment

Das elektrische Dipolmoment $\vec{\mu}$ ist das erste Moment aus der Multipolentwicklung einer Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$. [6] 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 (H_2O).

2.3.1 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. [7]

2.3.2 Übergangsdipolmoment

Die Störung wird als Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{01}$ bezeichnet. Es wird durch den Operator des Dipolmoments $\hat{\mu}_e$ 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.

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

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

2.4 Freiheitsgrade

Die Zahl der Freiheitsgrade f gibt an, auf wie viele Arten beispielsweise ein Gasmolekül Energie speichern kann, z.B. in Translation entlang einer Koordinatenachse, Rotation oder Schwingungen.

Einatomige Moleküle haben üblicherweise 3 Freiheitsgrade durch Translation. Zweiatomige Moleküle haben zusätzlich noch zwei Freiheitsgrade durch Rotation, also insgesamt 5.

2.5 Infrarotaktivität

2.6 Mathematische Grundlagen

2.6.1 Gaußverteilung

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

$$\phi_{\mu,\sigma^2}(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(\chi - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.15)$$

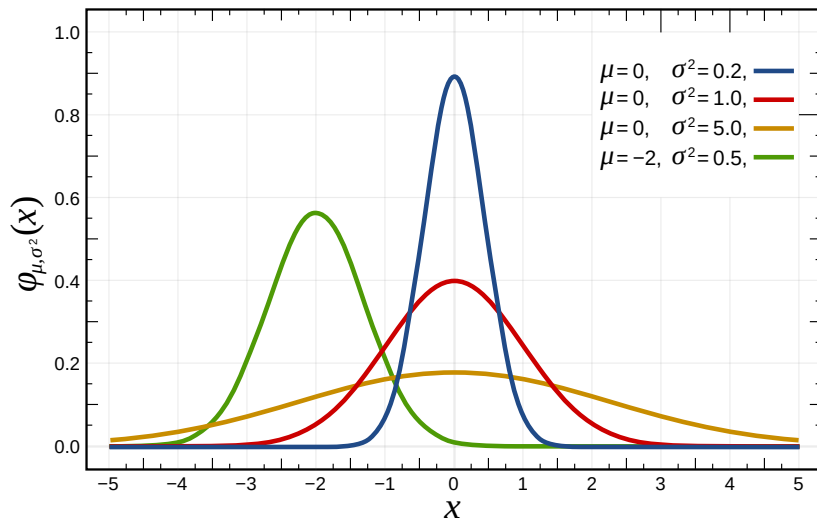


Abbildung 2: Gaußverteilungen mit verschiedenen Parametern [9]

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 2σ -Intervall werden 95.4% der Zufallsvariablen erwartet, im 3σ -Intervall sogar 99.7%.

2.6.2 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. [10]

$$x_0 = a \quad (2.16)$$

$$x_n = b \quad (2.17)$$

$$\forall i : x_i < x_{i+1} \quad (2.18)$$

$$\forall x \in [x_i, x_{i+1}] : \tau(x) = c_i \quad (2.19)$$

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

$$\int_a^b \tau(x) dx = \sum_{i=0}^N c_i \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (2.20)$$

2.6.3 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 Δx 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.

$$\Delta x = \frac{b - a}{N} \quad (2.21)$$

$$\forall i : f(x) \approx f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.22)$$

$$\int_a^b f(x) dx \approx \Delta x \cdot \sum_{i=1}^N f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.23)$$

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

2.6.4 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 Δx_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.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2.24)$$

$$w_i = \frac{1}{(\Delta x_i)^2} \quad (2.25)$$

2.6.5 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 $y = 1$.

$$\Delta x = \pm \sqrt{\frac{1}{n(n-y)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.26)$$

2.7 Das Lambert–Beer’sche Gesetz

2.8 Treibhauseffekt

3 Durchführung

4 Auswertung

5 Fazit

6 Literatur

- [1] Universität zu Köln, “B1.1: Infrarotabsorption in CO₂”, 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
- [3] W. Demtröder, “Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper”, Springer–Spektrum–Verlag, 5. Auflage 2016, DOI: 10.1007/978-3-662-49094-5
- [4] Wikipedia, “Strahldichte”, <https://de.wikipedia.org/wiki/Strahldichte>, Abruf am 02.05.2024
- [5] Wikipedia, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BlackbodySpectrum_lin_150dpi_de.png, Abruf am 02.05.2024
- [6] Lexikon der Physik, “Dipolmoment”, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/elektrisches-dipolmoment/3960>, Abruf am 02.05.2024
- [7] F. Hinderer, “UV/Vis–Absorptions- und Fluoreszenz–Spektroskopie”, 2020, DOI 10.1007/978-3-658-25441-4
- [8] T. Fließbach, “Statistische Physik”, 2018, DOI 10.1007/978-3-662-58033-2
- [9] Wikimedia, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Normal_Distribution_PDF.svg, 2023-02-23
- [10] 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