

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT



PRAKTIKUM B

B1.1

Infrarotabsorption in CO₂

CATHERINE TRAN
CARLO KLEEFISCH
OLIVER FILLA

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Treibhauseffekt	4
2.2	Spektroskopie	5
2.3	elektromagnetisches Spektrum	5
2.3.1	Photonen	5
2.4	Planck–Strahlung	6
2.4.1	Strahlungsdichte	7
2.4.2	Wien’sches Verschiebungsgesetz	7
2.5	elektrisches Dipolmoment	8
2.5.1	Dipolübergang	8
2.5.2	Übergangsdipolmoment	8
2.6	Freiheitsgrade	8
2.6.1	Normalschwingungen	9
2.7	Infrarotaktivität	9
2.8	Mathematische Grundlagen	9
2.8.1	Gaußverteilung	9
2.8.2	Treppenfunktion	10
2.8.3	numerische Integration	11
2.8.4	gewichteter Mittelwert	11
2.8.5	Mittlere Quadratsumme der Residuen	11
2.9	Das Lambert–Beer’sche Gesetz	12
3	Durchführung	13
4	Auswertung	14
5	Fazit	15
6	Literatur	16

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 Treibhauseffekt

Die Temperatur auf der Photosphäre der Sonne beträgt ca. 6000 K [2]. Von der Erde aus lässt sich diese Größe ungefähr über das Stefan–Boltzmann–Strahlungsgesetz (2.1) berechnen, wozu die Stefan-Boltzmann Konstante σ und die Oberfläche A der Sonne benötigt werden. [4]

$$P = \sigma \cdot A \cdot T_{\text{eff}}^4 \quad (2.1)$$

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \quad (2.2)$$

Eine andere Möglichkeit der Temperaturbestimmung nutzt das Wien’sche Verschiebungsgesetz (2.3). Das Emissionsspektrum der Sonne hat ein Maximum bei $\hat{\nu} = 3.4 \cdot 10^{14}$ Hz, woraus sich die Temperatur T ermitteln lässt. [4]

$$\hat{\nu} = 5.88 \cdot 10^{10} \cdot T \quad (2.3)$$

Das solare Maximum des Spektrums liegt bei einer Wellenlänge von $0.6 \mu\text{m}$ und ist in Abbildung 1 oben dargestellt. Das Sonnenlicht wird von Stoffen in der Atmosphäre und Erdoberfläche stark absorbiert. Bei irdischen Temperaturen emittieren unserer Erdboden und Atmosphäre wieder Strahlungen im Infrarotbereich ab, dadurch wird die Erde aufgewärmt und das Leben ermöglicht. [2]

Die Erdatmosphäre besteht aus 78.1 % Stickstoff N_2 , 20.9 % Sauerstoff O_2 , 0.93 % Argon Ar , 1.45 % Wasserdampf H_2O und 1 % aus sogenannten Treibhausgasen. Zu den Treibhausgasen zählen Kohlenstoffdioxid CO_2 , Methan CH_4 , Distickstoffmonoxid N_2O und Ozon O_3 .

Dabei tragen Wasserdampf und die Treibhausgase am meisten zu dem atmosphärischen Treibhauseffekt bei. Ohne sie wäre unsere Erdoberfläche im Durchschnitt um 33°C kälter. [2]

Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf prägen das Absorptionsspektrum stark, was in Abbildung 1 ebenfalls dargestellt ist. Was absorbiert wurde, wird nach dem Kirchhoff’schen Strahlungsgesetz auch wieder emittiert.

Bei einer Wellenlänge unter $0.5 \mu\text{m}$ erfolgt die Energieabsorption durch atomare Übergänge, liegen die Wellenlänge allerdings höher dann passiert es durch Übergänge zwischen Rotations- und Schwingungszuständen. Dies ist auch der Grund, warum Stoffe wie Sauerstoff und Stickstoff im Infrarotbereich nicht absorbieren, sie besitzen kein Dipolmoment und können auch keines durch Rotation oder Schwingungen bekommen. [2]

Neben dem natürlichen Treibhauseffekt gibt es noch einen anthropogenen Treibhauseffekt, der sich negativ auf das Klimasystem auswirkt. In den letzten 150 Jahren hat sich der Anteil der Treibhausgase durch wirtschaftliche, landschaftliche und soziale Entwicklungen erheblich erhöht, sodass mehr Sonnenstrahlungen absorbiert und somit auch mehr

Wärmestrahlungen abgegeben werden. In Erdbodennähe steigt die Temperatur, während in der Strato- und Mesosphäre eine Abkühlung stattfindet. Dies führt schließlich zu einer Destabilisierung der gesamten Atmosphäre. [2]

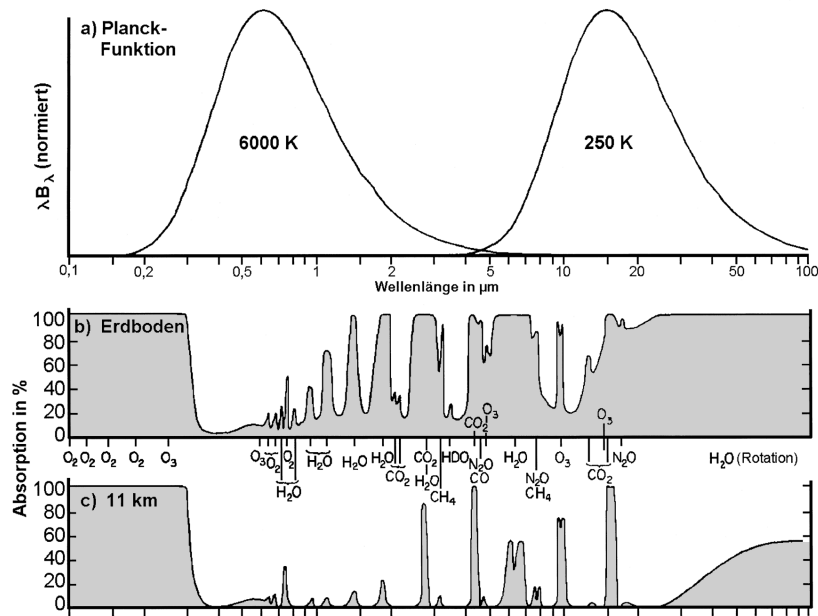


Abbildung 1: Spektrum der als Schwarzkörper idealisierten Sonne sowie der Erde mit logarithmischer Wellenlängenskala a), und das Absorptionsvermögen auf der Erdoberfläche b) sowie 11 km oberhalb der Erdoberfläche c) [12]

2.2 Spektroskopie

2.3 elektromagnetisches Spektrum

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

2.3.1 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. [9]

$$E = h \cdot \nu \tag{2.4}$$

$$= \hbar \cdot \omega \quad (2.5)$$

$$h \approx 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.6)$$

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

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.

$$c = \lambda \nu \quad (2.7)$$

$$c = k \omega \quad (2.8)$$

Die Kreisfrequenz ω und die Wellenzahl k sind proportional zu der Frequenz ν respektive der Wellenlänge λ .

$$\omega = 2\pi \nu \quad (2.9)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.10)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2.11)$$

2.4 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]

$$\omega_P(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right] - 1} d\nu \quad (2.12)$$

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 2 dargestellt.

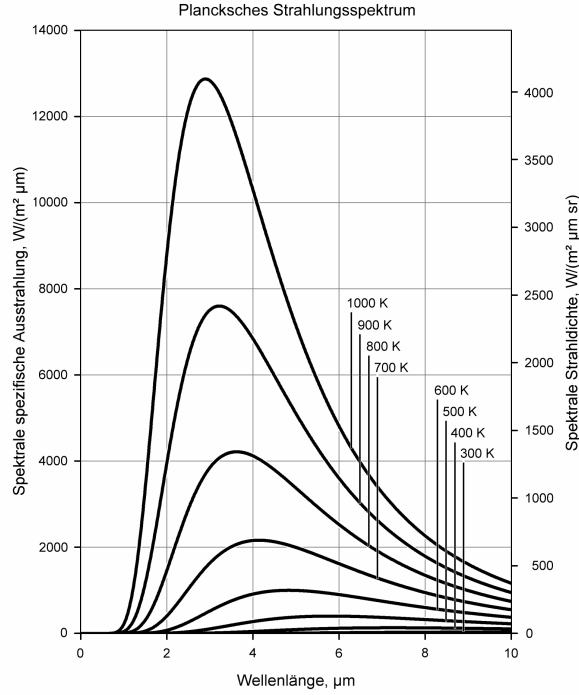


Abbildung 2: Schwarzkörperstrahlung für verschiedene Temperaturen [6]

2.4.1 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, 5]

$$S = \frac{d^2\Phi}{dA \cdot d\Omega} \quad (2.13)$$

2.4.2 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 (2.12).

$$\hat{\lambda} \cdot T = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (2.14)$$

$$\hat{\nu} \cdot T = 5.879 \cdot 10^{10} \text{ m} \cdot \text{Hz} \quad (2.15)$$

2.5 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.

$$\vec{\mu} = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.16)$$

Atome im Grundzustand haben kein permanentes Dipolmoment, Moleküle können dagegen ein permanentes Dipolmoment haben. Ein Beispiel dafür ist Wasser (H_2O).

2.5.1 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]

2.5.2 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.

$$\vec{\mu}_{01} = \langle \Psi_0 | \hat{\vec{\mu}}_e | \Psi_1 \rangle \quad (2.17)$$

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

2.6 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_{trans} , denn es kann sich frei in drei Raumrichtungen bewegen. [4]

Ein mehratomiges Molekül hat zusätzlich noch drei weitere Rotationsfreiheitsgrade f_{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_{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_{vib} folgendermaßen bestimmt wird. [4]

$$f_{\text{vib}} = 3N - (f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}}) \quad (2.18)$$

2.6.1 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 CO_2 drei Normalschwingungen, die in Abbildung 3 dargestellt sind. Die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung unterscheiden sich qualitativ. Die Biegeschwingungen dagegen sind entartet und bilden daher denselben Vibrationsfreiheitsgrad.

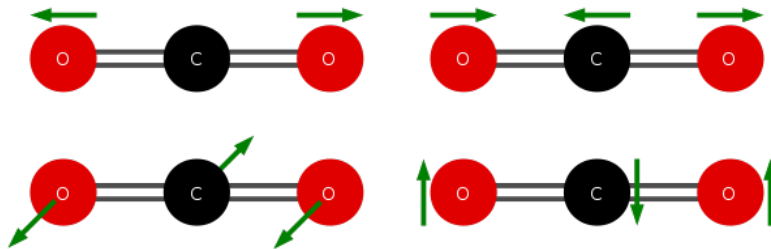


Abbildung 3: Normalschwingungen von CO_2 [14]
oben: Streckschwingungen, (links symmetrisch, rechts antisymmetrisch)
unten: Biegeschwingungen in zwei Entartungen

2.7 Infrarotaktivität

2.8 Mathematische Grundlagen

2.8.1 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 4 sind verschiedene Gaußverteilungen dargestellt.

$$\phi_{\mu,\sigma^2}(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(\chi - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.19)$$

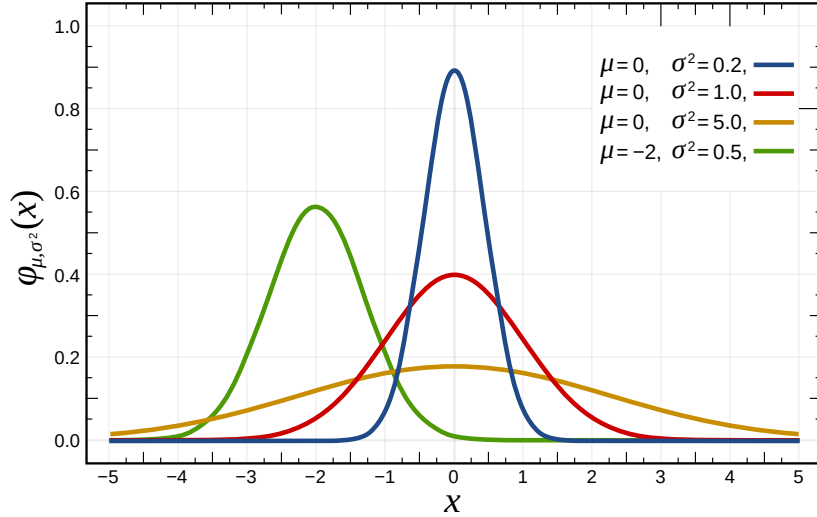


Abbildung 4: Gaußverteilungen mit verschiedenen Parametern [11]

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%.

2.8.2 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. [13]

$$x_0 = a \quad (2.20)$$

$$x_n = b \quad (2.21)$$

$$\forall i : x_i < x_{i+1} \quad (2.22)$$

$$\forall x \in [x_i, x_{i+1}] : \tau(x) = c_i \quad (2.23)$$

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

$$\int_a^b \tau(x) dx = \sum_{i=0}^N c_i \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (2.24)$$

2.8.3 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.

$$\Delta x = \frac{b - a}{N} \quad (2.25)$$

$$\forall i: f(x) \approx f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.26)$$

$$\int_a^b f(x) dx \approx \Delta x \cdot \sum_{i=1}^N f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.27)$$

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.

2.8.4 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.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2.28)$$

$$w_i = \frac{1}{(\Delta x_i)^2} \quad (2.29)$$

2.8.5 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 $y = 1$.

$$\Delta x = \pm \sqrt{\frac{1}{n(n-y)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.30)$$

2.9 Das Lambert–Beer’sche Gesetz

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] 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, 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, Abruf am 03.05.2024
- [11] Wikimedia, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Normal_Distribution_PDF.svg, 2023-02-23
- [12] R. M. Goody & Y. L. Yung, “Atmospheric Radiation: Theoretical Basis”, 1995, DOI (der 2. Auflage) 10.1093/oso/9780195051346.001.0001
- [13] 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
- [14] Wikimedia, “File:Co2 vibrations.svg” https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Co2_vibrations.svg