# Infrarotabsorption in $CO_2$ (Treibhauseffekt)

Physikalisches Praktikum B ${\rm am}$  I. Physikalischen Institut

18.05.2015



Studenten

Pavlo Ignatiev Yushi Nishida Ramin Karbalaie **Betreuer** Johanna Böhm

# Inhaltsverzeichnis

1	The	oretische Grundlagen	2						
	1.1	Elektromagnetisches Spektrum	2						
	1.2	Planck'sche Strahlungsformel	2						
	1.3	Elektrisches Dipolmoment	4						
	1.4	Freiheitsgrade von Molekülen	4						
	1.5	Energieniveaus und Frequenzen	6						
	1.6	IR-Aktivität	7						
	1.7	IR-Spektrum von $CO_2$	7						
	1.8	Energie eines Photons	8						
	1.9	Gaußsche Normalverteilung	8						
	1.10	Näherung für Integrale	9						
	1.11	Gewichteter Mittelwert	10						
	1.12	Lambert-Beer-Gesetz	10						
	1.13	Atmosphärischer Treibhauseffekt	11						
2	Vers	Versuchsaufbau 12							
3	Dur	Durchführung							
	3.1	Beobachtung des Einschaltvorgangs der IR-Quelle	13						
	3.2	IR-Transmission verschiedener Materialien	13						
	3.3	Konzentrationskalibrierung	13						
	3.4	Spektrometrische Konzentrationsbestimmung des $CO_2$ -Gehalts der Luft	13						
	3.5	Optische Emission der IR-Quelle	14						
4	Auswertung								
	4.1	Zeitkonstante der IR-Quelle und Drifteffekte	15						
	4.2	IR-Absorption und -Emission von verschiedenen Materialien	18						
	4.3	IR-Absorption bei bekannter Konzentration	20						
	4.4	Messung der $CO_2$ -Konzentration in der Luft des Laborraums	24						
	4.5	Optische Emission der IR-Quelle	26						
5	Disk	kussion der Ergebnisse	27						
D:	ldna	chweise	20						

# 1 Theoretische Grundlagen

# 1.1 Elektromagnetisches Spektrum

Das elektromagnetische (EM) Spektrum bildet sämtliche EM-Wellen ab und ist in verschiedene Wellenlängenbereiche unterteilt. Die Gliederung kann dabei entweder nach der Wellenlänge, der Frequenz oder auch nach der Energie erfolgen. Abb. 1 stellt das EM-Spektrum dabei anschaulich dar.

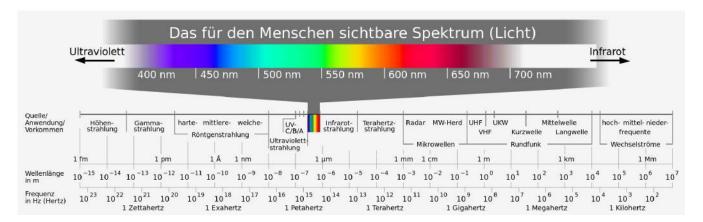


Abb. 1: Das EM-Spektrum.

Die Infrarotstrahlung, mit der wir in unserem Versuch arbeiten, liegt also zwischen dem sichtbaren Licht und der Terahertzstrahlung bzw. den Mikrowellen. Sie unterteilt sich dabei in:

• Fernes Infrarot: 50  $\mu$ m - 1 mm

• Mittleres Infrarot: 3  $\mu m$  - 50  $\mu m$ 

• Nahes Infrarot: 780 nm - 3  $\mu$ m

Diese Bereiche überlappen sich jedoch und sind nicht strikt voneinander getrennt. Allgemein kann man jedoch sagen, dass die Infrarotstrahlung im Bereich zwischen 1 mm und 780 nm liegt.

# 1.2 Planck'sche Strahlungsformel

Die Planck'sche Strahlungsformel beschreibt das Spektrum eines schwarzen Strahlers und gibt einen Zusammenhang zwischen Energie und Frequenz an.

$$U_{\nu}(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Grafisch stellt sich das Gesetzt wie folgt dar:

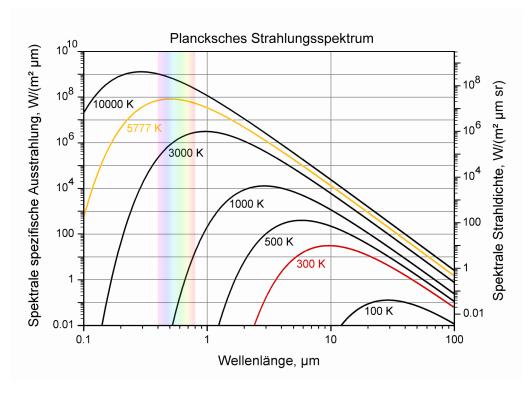


Abb. 2: Das Planckgesetz doppelt logarithmisch aufgetragen.

In Abb. 2 erkennt man durch die doppelt logarithmische Auftragung gut, dass das Maximum sich mit zunehmender Temperatur nach links, also mit abnehmender Wellenlänge, verschiebt. Diese Verschiebung wird auch als Wiensches Verschiebungsgesetz bezeichnet:

$$\lambda_{max} = \frac{2897, 8~\mu m \cdot K}{T}$$

Weiterhin sehen wir, dass die Temperatur stark mit der spezifischen Ausstrahlung zunimmt. Diesen Zusammenhang beschreibt das Stefan-Boltzmann-Gesetz bei dem die Strahlleistung proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist:

$$P = \sigma A T^4$$

# 1.3 Elektrisches Dipolmoment

Das elektrische Dipolmoment  $\mu$  gibt die Ladungsverteilung von elektrischen Landungen im Raum an. Die Einheit<sup>1</sup> hierfür ist Coulomb · Meter. Es ist definiert durch:

$$\vec{\mu} = \int_{V} \rho(\vec{r}) \cdot \vec{r} \, d^3 r \, [C \cdot m]$$

mit der Ladungsdichte  $\rho(\vec{r})$ . Die Absorption eines Photons durch ein Molekül führt dazu, dass das Molekül in einen angeregten Zustand übergeht. Den Zuständen liegen unterschiedliche Ladungsverteilungen zugrunde und nach obiger Formel damit auch unterschiedliche Dipolmomente. Je größer das Dipolmoment ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu absorbieren.

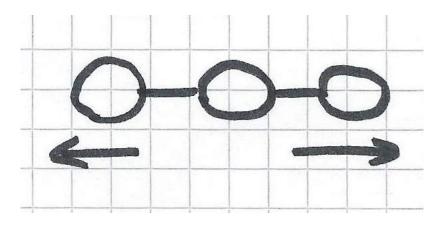
Das in unserem Versuch relevante Molekül  $CO_2$  ist jedoch aufgrund der Symmetrie im ruhenden Zustand kein Dipol und hat dementsprechend ein Dipolmoment von 0 Debye. Durch eine Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade des  $CO_2$  wird jedoch ein sog. dynamisches Dipolmoment erzeugt, welches durch periodische Ladungsumverteilung entlang der Bindungsachse der Atome zustande kommt.

#### 1.4 Freiheitsgrade von Molekülen

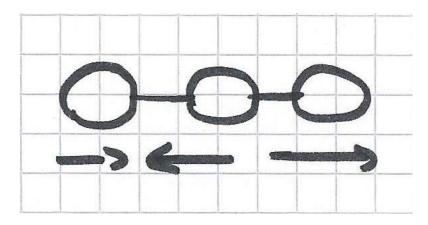
Ein einzelnes Atom besitzt 3 Freiheitsgrade, die den voneinander unabhängigen Raumrichtungen entsprechen. Dementsprechend besitzt ein System aus N freien Atomen 3N Freiheitsgrade unabhängig davon, ob die Atome miteinander verbunden sind oder nicht. Für ein Molekül aus N Atomen, wenn wir es als ganzes betrachten, entfallen 3 Freiheitsgrade auf Translationen und 3 auf Rotationen, wenn das Molekül keine besonderen Symmetrien hat. Das  $CO_2$ -Molekül ist hat eine lineare Symmetrie O = C = O, weil alle drei Atome auf einer geometrischen Geraden liegen: Daher ist eine Rotation des Moleküls um die Verbindungsachse der Atome ist rein geometrisch nicht beobachtbar. Betrachtet man die Atome des Moleküls als näherungsweise Massenpunkte, so ist das Trägheitsmoment  $I_x$  des Moleküls als Ganzen um die Verbindungsachse null, wenn man von der Elektronenbewegung absieht. Falls diese Erklärung nicht mehr zufriedenstellend wird, muss man die Ausdehnung der Atome und folglich deren nichtverschwindenden Beitrag zum  $I_x$  berücksichtigen und Quantenmechanik einbeziehen. Somit kommt man der Realität näher. In der Massenpunktnäherung bleiben 2 von insgesamt 3 Rotationsfreiheitsgraden übrig und die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade ist 3N - 5. Das  $CO_2$ -Molekül mit seinen 3 Atomen besitzt also  $3 \cdot 3 - 5 = 4$  linear unabhängige Schwingungsfreiheitsgrade:

 $<sup>^1</sup>$ Alternativ kann die Einheit Debye verwendet werden. Sie bietet sich an, da die Zahlen in SI-Einheit sehr klein sind. 1 Debye = 3,33564  $\cdot 10^{-30}~C\cdot m$ 

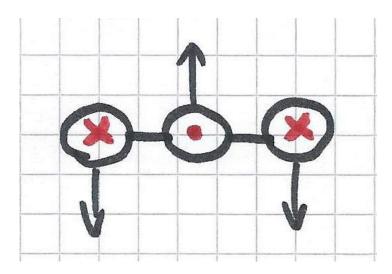
 $\bullet$ symmetrische Streckschwingung, Wellenzahl  $f=1388cm^{-1}$ 



 $\bullet\,$ asymmetrische Streckschwingung,  $f=2349cm^{-1}$ 



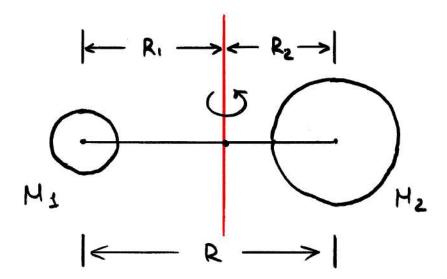
• Knickschwingung parallel und senkrecht zur Zeichenebene, 2-fach entartet,  $f=667cm^{-1}$ 



Diese 4 Schwingungszustände des  $CO_2$  bezeichnet man als seine Normalschwingungen.

#### 1.5 Energieniveaus und Frequenzen

Ein zweiatomiges Molekül mit Atommassen  $M_1$  und  $M_2$  kann um eine Achse durch den Schwerpunkt S rotieren:



Sein Trägheitsmoment für diese Achse beträgt dann  $I = M_1 \cdot R_1^2 + M_2 \cdot R_2^2 = M \cdot R^2$ mit  $M = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$ . Bei einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  ist die klassische Rotationsenergie des Moleküls dann

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I \cdot \omega^2 = \frac{\mathbf{J}^2}{2I}$$

Der Betragsquadrat des Drehimpulses kann nur diskrete Werte  $\mathbf{J}^2 = J\left(J+1\right)\hbar^2$  annehmen mit der Drehimpulsquantenzahl J=0,1,2,... Für die quantenmechanischen Rotationsenergieniveaus nehmen wir an, dass

- der Beitrag der Elektronen zum Trägheitsmoment des Moleküls wegen ihrer viel kleinerer Masse vernachlässigbar ist
- die auf Atome wirkenden Fliehkräfte auch klein genug sind, und sich daher die Bindungslängen durch die Rotation nicht ändern

Mit diesen Annahmen können wir den klassischen Ausdruck für Rotationsenergie für den Hamiltonoperator übernehmen:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

Wellenfunktionen in diesem Fall bezeichnen wir mit  $|JM\rangle$ , die Eigenwertgleichung für Dre-

himpuls lautet dann

$$\hat{J}^2 = \hbar^2 J \left( J + 1 \right) \left| JM \right\rangle$$

Das Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung  $\hat{H}|JM\rangle = E_{rot}|JM\rangle$  liefert schließlich

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J (J+1)}{2J} = \tilde{B}J (J+1)$$

mit einer Rotationskonstanten  $\tilde{B}=\frac{\hbar^2}{2I}$  Es ist bekannt, dass nur Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment Strahlung auf reinen Rotationsübergängen absorbieren können. Das Dipolmoment des  $CO_2$  ist dynamisch und daher werden bei Absorption simultan Rotationsund Vibrationsfreiheitsgrade angeregt. Betrachten wir die Atome des Moleküls als harmonische Oszillatoren im quadratischen Potential  $E_{pot}=\frac{1}{2}Dx^2$ , die mit der Frequenz  $\omega=\sqrt{\frac{D}{m}}$  um ihre Ruhelagen schwingen, so ergeben sich die Vibrationsenergien z. B. durch Einsatz der Hermiteschen Polynome

$$E_{vib} = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

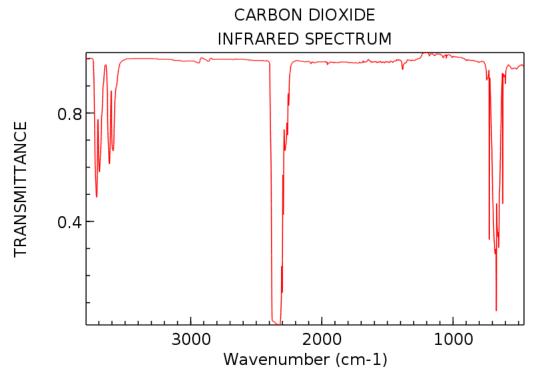
mit Vibrationsquantenzahlen v=0,1,2,... Die typischen Energien  $E_{rot}$  liegen im Mikrowellen-Bereich, während die Anregungsenergien der Vibration  $E_{vib}$  im Infraroten liegen, also mm -  $\mu$ m - Bereich. Diese Wellenlängen entsprechen Frequenzen der Rotationsanregung von  $10^{11}-10^{12}$  Hz und der Vibrationsanregung von  $10^{13}-10^{14}$  Hz.

#### 1.6 IR-Aktivität

Bei Anregung einer IR-Aktiven Schwingung wird induziert oder ändert sich das anfängliche Dipolmoment des Moleküls. Ein  $CO_2$ -Molekül besitzt im Grundzustand kein Dipolmoment, wird jedoch durch Bestrahlung mit infrarotem Licht zu seinen Normalschwingungen oder deren Überlagerung angeregt, sodass sein Dipolmoment ungleich null wird. Jede der vier Normalschwingungen des  $CO_2$  ist IR-Aktiv, die Wellenzahlen sind jeweils im Abschnitt "Freiheitsgrade der Molekülenäufgeführt.

# 1.7 IR-Spektrum von $CO_2$

Das folgende Bild zeigt das IR-Absorptionsspektrum der  $CO_2$ -Moleküle:



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

#### 1.8 Energie eines Photons

Die Energie eines Photons ist nach Planck quantisiert, d.h.:

$$E = h \cdot \nu$$

In Abhängigkeit von der Wellenlänge folgt mit  $\nu=\frac{c}{\lambda}$ 

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Und dargestellt durch die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ 

$$E = hc\tilde{\nu}$$

# 1.9 Gaußsche Normalverteilung

Betrachtet man eine große Anzahl an Zufallsvariablen, sind diese in der Summe normalverteilt. Anschaulich bedeutet dies:

$$N(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^{2}\right)$$

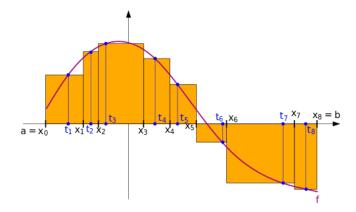


Abb. 4: Die Fläche einer Funktion unterteilt in Rechtecke.

Mit dem Erwartungswert  $\mu$  und der Varianz  $\sigma^2$ . In Abb. 3 ist die Gaußverteilung grafisch dargestellt. In unserem Versuch wird sie in der Auswertung bezüglich der Messfehler eine wichtige Rolle spielen.

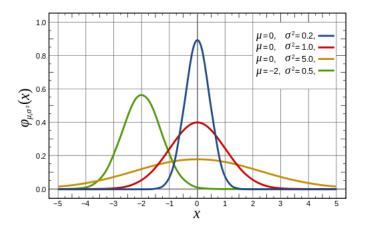


Abb. 3: Die Normalverteilung nach Gauß.

Weiterhin bezeichnet man die Normalverteilung für  $\mu=0, \sigma^2=1$  als Standardnormalverteilt. Somit geht die Gaußverteilung über in:

$$N(x) = \frac{1}{2\pi} exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

# 1.10 Näherung für Integrale

Nähersweise aknn die Fläche unter einer Funktion anstatt eines Integrals mittels einer Treppenfunktion berechnet werden. Hierbei wird die Funktion in Intervalle  $[a_i, b_i]$  zerlegt und in Rechtecke unterteilt. Die so entstehenden Rechtecksflächen, wie Abb. 4 anschaulich darstellt, sind einfach zu berechnen. Je kleiner die Intervalle gewählt werden, desto besser wird dabei die Näherung.

#### 1.11 Gewichteter Mittelwert

Der arithmetische Mittelwert wird berechnet durch:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i$$

Der gewichtete arithmetische Mittelwert, gewichtet die einzelnen  $x_i$  mit den Gewichten  $g_i$ :

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} g_i \cdot x_i = \frac{g_1 x_1 + g_2 x_2 + \dots + g_n x_n}{n}$$

#### 1.12 Lambert-Beer-Gesetz

Das Gesetz beschreibt den Intensitätsverlust einer Strahlung, wenn sich diese durch ein strahlungsabsorbierendes Medium der Länge x bewegt. Die Absorption ist gegeben durch:

$$E_{\gamma} = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right)$$
$$= \beta cx$$

Die Intensitätsabnahme der Strahlung durch ein Medium mit der Dicke dl beträgt:

$$dI = -Ic\beta dl$$

$$\frac{dI}{I} = -c\beta dl$$

$$\int_{t_0}^{t_1} \frac{1}{I} dI = -\int_{t_0}^{t_1} c\beta dl$$

$$\ln(I_1) - \ln(I_0) = -(c\beta l_1 - c\beta l_0)$$

Da die Anfangslänge  $l_0 = 0$  ist, folgt

$$\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = -c\beta l_1$$

$$\iff \frac{I_1}{I_0} = e^{-c\beta l_1}$$

$$\iff I_1 = I_0 e^{-c\beta l_1}$$

Das Profil der Druckverbreitung wird als koeffizient betrachtet, ist ein Faktor für die Weglänge und entspricht einem Gaußprofil, so dass das Lambert-Beer-Gesetz in ein Lambert-Gauß-

Bert-Gesetz übergeht. Konkret bedeutet dies:

$$I_1 = I = e^{-c\beta l \cdot e^{-(\nu - \nu_0/)^2 (2\sigma^2)}}$$

#### 1.13 Atmosphärischer Treibhauseffekt

Ein paar Fakten, die zum Verständnis des Treibhauseffekts hilfreich sind.

• Die Oberflächentemperatur der Sonne beträgt  $T_{Sonne} = 5778 \ K$ Diese kann über die Effektivtemperatur berechnet werden

$$T_{eff} = \sqrt[4]{\frac{L}{4\pi R^2 \sigma}}$$

da die Leuchtkraft L und Radius R gut messbar sind.

- Das solare Maximum liegt bei etwa 500 nm. Die Erde wird von der Sonnenstrahlung aufgewärmt. Jeder Körper mit einer Temperatur von >0K strahlt Wärme ab. Die Wärmestrahlung der Erde ein Strahlungsmaximum im Infrarotbereich.
- $\bullet$  In der Erdatmosphäre befinden sich zu Zeit  $3\cdot 10^{15}~{\rm kg}~CO_2$
- Durch den Treibhauseffekt haben wir eine durchschnittliche Temperatur von 14° C, ohne diesen wären es −18° C. Das heißt, die durchschnittliche Temperaturdifferenz durch den Treibhauseffekt beträgt 32° C. Wir sehen also, dass ohne ihn ein Leben auf der Erde nicht möglich wäre.

# 2 Versuchsaufbau

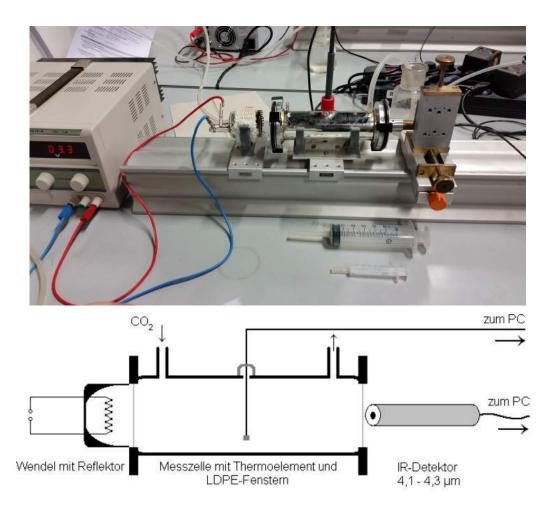


Abb. 5: Der Versuchsaufbau und eine schematische Darstellung

Das verwendete Absorptionsspektrometer besteht aus einer IR-Quelle, die auf eine Absorptionszelle strahlt. In dieser befindet sich ein Thermometer sowie ein Einlass- und Auslassventil über Gase zu- und abgeführt werden. Die durch die Absorptionszelle gehende Strahlung wird von einem pyroelektrischen Detektor gemessen.

Als IR-Quelle fungiert dabei eine Metallwendel, die als schwarzer Körper behandelt wird. Die Absorptionszelle besteht aus einem verspiegelten Glasrohr, das zwei Fenster hat, so dass die Infrarotstrahlung passieren kann.

# 3 Durchführung

# 3.1 Beobachtung des Einschaltvorgangs der IR-Quelle

Nach Einschalten der Stromquelle und einstellen der Entfernung von Detektor und IR-Quelle von 3 cm, haben wir CASSY Lab gestartet und die Beläuchtungsstärke ca. 500 Sekunden lang gemessen. Interessant hierbei war, dass Luftzüge (durch geöffnete Türen, oder Pusten) die Messung stark beeinflusst haben. Dies führt im Endeffekt zu einer fehlerbehafteten Messung.

#### 3.2 IR-Transmission verschiedener Materialien

Der Detektor wurde so nah an die Quelle geführt, dass wir eine Beläuchtungsstärke von knapp unter  $1000 \ mW/m^2$  gemessen haben. Folgende Materialien haben wir dabei zwischen Detektor und Quelle platziert und deren IR-Transmission bestimmt:

- PE-Folie
- Orange Hochtemperatur-Filterfolie
- Violette Hochtemperatur-Filterfolie
- Tissue-Papiertuch
- Schreibpapier

Zwischen den Messungen haben wir immer eine Messung von ca. 30 Sekunden ohne Probe gemacht.

# 3.3 Konzentrationskalibrierung

Zunächst haben wir den Abstand zwischen Quelle und Eintrittsfenster auf 1 cm eingestellt, dann die Zelle mit Stickstoff geflutet , den Abstand auf ca. 2 mm zwischen Ausgangsfenter und Detektor eingestellt und durch Reduzierung der Stromstärke so eine Beläuchtungsstärke von unter 1  $W/m^2$  erhalten.

Nun haben wir für verschiedene Volumenkonzentrationen die IR-Transmission mit und ohne  $CO_2$  gemessen.

# 3.4 Spektrometrische Konzentrationsbestimmung des $CO_2$ -Gehalts der Luft

In diesem Versuchsteil haben wir den Anteil an  $CO_2$  in der Luft gemessen. Dabei haben wir zuerst den Raum gelüftet, dann mit einem Gummibalg die Zelle mit Luft geflutet und die Mittelwerte für  $I_0$  und  $I_{Luft}$  bestimmt. Im Anschluss wurde die Zelle wieder mit Stickstoff ausgespült.

# 3.5 Optische Emission der IR-Quelle

Zum Abschluss haben wir untersucht ab welcher Wendeltemperatur wir sichtbares Licht wahrnehmen. Dabei haben wir den Raum verdunkelt und die Stromstärke so justiert, dass wir gerade so ein rotes Licht wahrnehmen konnten.

# 4 Auswertung

#### 4.1 Zeitkonstante der IR-Quelle und Drifteffekte

Die Messkurve zeigt einen Drift, also einen linear, langsam wachsenden Anteil, so dass diese 'verrauscht'. Unsere Messung in Abb.6 zeigt diesen deutlich.

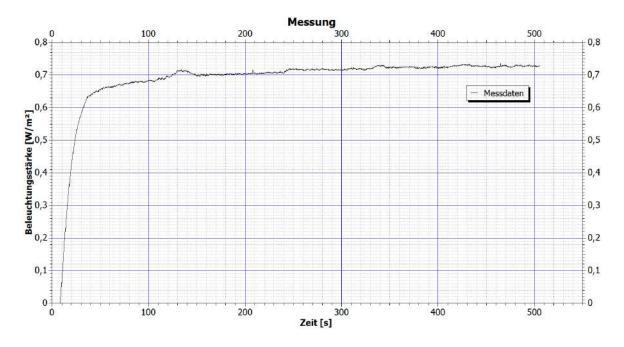


Abb. 6: Messung mit Driftanteil

Um diesen Anteil zu korrigieren wird der Drift in drei zeitliche Abschnitte unterteilt die die Randbedingungen für die Geraden darstellen.

$$g_n(t) = m_n \cdot t, \quad 0 \le t \le t_n$$

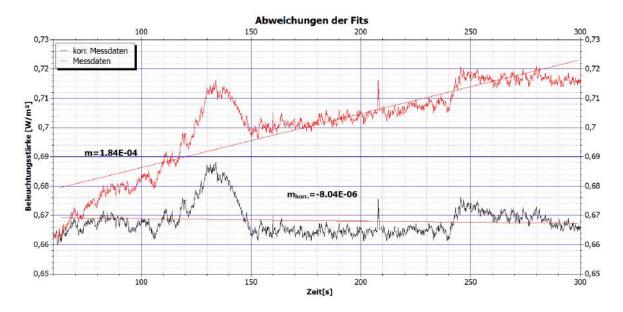
Wir haben folgende Zeitintervalle [s] definiert:

$$0 \le t_1 \le 60$$
$$60 \le t_2 \le 150$$
$$150 \le t_3 \le 380$$
$$380 \le t_4 \le 500$$

Diese Geraden werden von den Messwerten subtrahiert.

In unserer Messung beginnen die Drifteffekt nach ca. 45 Sekunden. Die von uns definierten Zeitintervalle haben wir stückweise gefittet um so die Steigungen m zu bestimmen. Damit konnten wir die einzelnen Geradengleichungen berechnen und stückweise von der Messung

abziehen, so dass der Driftanteil verschwand. Ein Fit über den gesamten driftenden Anteil und den korrigierten Messdaten zeigt, dass die Korrektur gelungen ist.



**Abb. 7:** Die sehr geringe Steigung von  $8\cdot 10^{-6}$  gerade im Vergleich zur Steigung der Messung von  $1.8\cdot 10^{-4}$  zeigt , dass der Driftanteil linearisiert worden ist. Die Korrektur ist somit gelungen.

Zu Berechnung der Abweichungen nach 100s, 200s und 300s sind einzelnen Abschnitte gefittet worden.

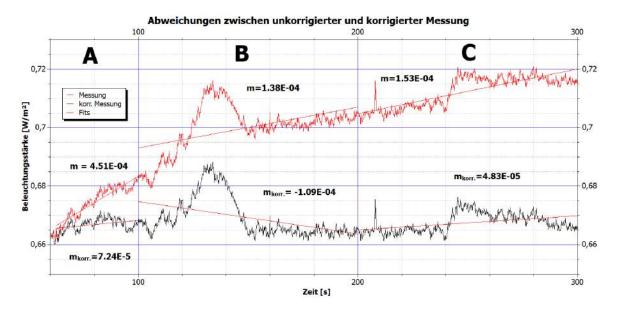


Abb. 8: Die einzelnen driftenden Abschnitte und deren Steigungen.

In der Gesamtansicht sieht der Vergleich folgendermaßen aus:

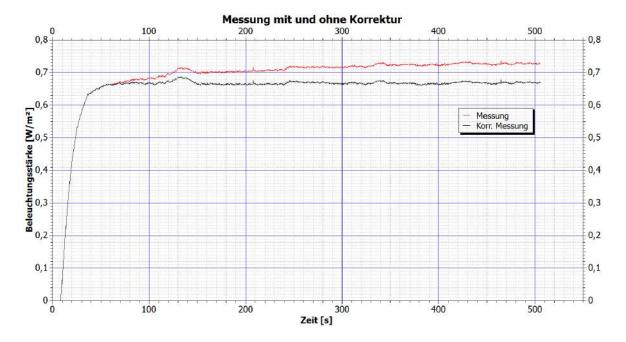


Abb. 9: Gesamtansicht der Messung mit und ohne Korrektur.

Zum besseren Verständnis des Drifteffekts sind folgende Punkte wichtig:

- Die Ursache des Drifts liegt in diesem Versuch in der Änderung der Temperatur. Diese führt zu einer relativ konstanten Änderung mit der Zeit. Aus diesem Grund wird bei elektrischen Bauteilen auch ein Temperaturkoeffizient angegeben, der den Drift pro Grad angibt.
- 2. In Abb.8 sind die Steigungen der einzelnen Abschnitte berechnet. Damit ergibt sich zwischen korrigierten und unkorrigierter Messung der folgende Vergleich:

Zeit [s]	Abweichung [%]
100	83,94
200	21,01
300	68,43

3. Berechnen wir den Mittelwert aus 100 Messwerten und teilen ihn durch den Mittelwert des stationären Bereiches<sup>2</sup> erhalten wir die Zeit, die man warten muss bis die Messgenauigkeit dauerhaft über  $\geq 97\%$ :

$$t_{korr} = 152s$$
$$t = 200s$$

 $<sup>^{2}380</sup>s < t_{stat} < 500s \quad m = 1,19 \quad m_{korr.} = 0,73$ 

#### 4. Wir wollen nun die Funktion

$$f(t) = c \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right)$$

an die korrigierten Messdaten fitten. Die Konstante c<br/> lässt sich durch den Mittelwert der Intensitäten über den stationären Bereich bestimmen. Daraus folg<br/>t $c=1,19\pm0,0012\frac{W}{m^2}.$ 

Wir erhalten als Zeitkonstante somit  $\tau = (12, 89 \pm 0, 04)s$ 

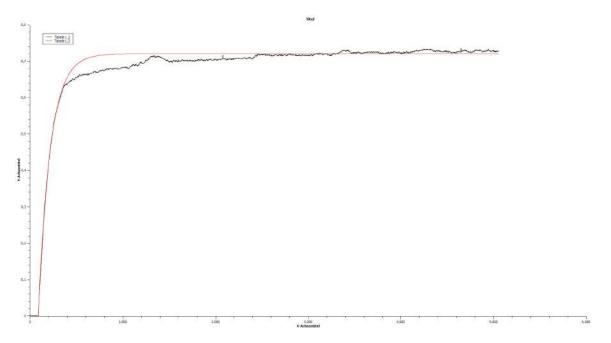


Abb. 10: Fitfunktion (rot) und Messdaten

# 4.2 IR-Absorption und -Emission von verschiedenen Materialien

Abb.11 zeigt die Intensitäts-Kurven für die verschiendenen Materialien. Allgemein hängen Absorption und Emmission sowohl von den Intensitäten der Wellen, als auch von der Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz ab. (Vgl. hierzu Abschnit 1.12 Lambert-Beer-Gesetz).

Dabei wurden die folgenden Materialien verwendet:

- 1. PE-Folie
- 2. Orangene Folie
- 3. Violette Folie
- 4. Tissue-Papiertuch
- 5. Schreibpapier

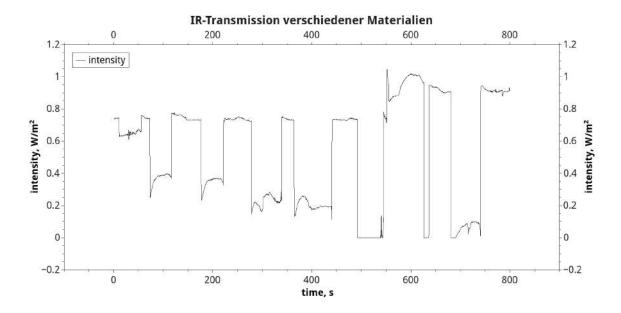


Abb. 11: Plot der Beleuchtungsstärken. Die Messung zum Tissue-Papiertuch wurde dabei wiederholt.

Weiterhin sieht man in Abb.11, dass die Beleuchtungsstärke nach jeder Probeneinführung stark abnimmt. Dies liegt daran, dass die Materialien einen Teil der IR-Strahlung absorbieren. Der folgende Anstieg und der stationäre Zustand sind auf die Erwärmung des Materials zurückzuführen, so dass diese selbst IR-Strahlung emittiert. Fast alle Materialien, bis auf das Schreibpapier, haben IR-Strahlung durchgelassen.

In der folgenden Tabelle sind die Messwerte für die entsprechenden Materialien festgehalten:

$[W/m^2] \pm \Delta \cdot 10^{-4}$	PE-Folie	Orange-Folie	Violette-Folie	e Tissue	
$I_0$	$0,742\pm1,6$	$0,747 \pm 5$	$0,746 \pm 6$	$0,738\pm4$	
$I_1$	0,627	0,248	0,232	0,131	
$I_2$	$0,647 \pm 7$	$0,387 \pm 2$	$0,\!367\!\pm\!1,\!2$	$0,194\pm1,4$	
$I_1/I_0$ [%]	84,5	33,2	31,3	17,8	
$I_2/I_0 \ [\%]$	87,2	51,8	49,2	26,3	

**Tabelle 1:**  $I_0$ : Beleuchtungsstärke ohne Probe,  $I_1$ : Minimalwert,  $I_0$ : Beleuchtungsstärke mit Probe, Mittelwert über den stationären Bereich,  $I_2/I_0$  entspricht der relativen Transmission.

Das Schreibpapier ist in der Tabelle nicht aufgelistet, da es die IR-Strahlung vollständig absorbiert hat und somit einen Transmissionswert von 0% hat.

#### 4.3 IR-Absorption bei bekannter Konzentration

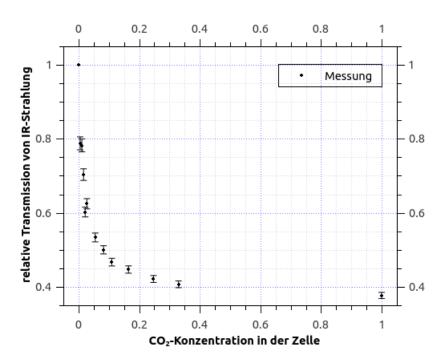
Um die  $CO_2$ -Konzentrationen in der Zelle zu bestimmen, berechnen wir zunächst das Volumen der Zelle. Ihre Ausmaße sind ohne Fehler angegeben als Länge  $x=15\,cm$  und Innendurchmesser  $d=3,93\,cm$ . Wir nehmen an, dass die Zelle ein idealer Zylinder ist und ihr Volumen  $V_{Zelle}$  beträgt

$$V_{Zelle} = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot x = 182cm^3 = 182ml$$

Weiterhin sind relative Transmissionswerte der vom Detektor empfangenen IR-Strahlung zu bestimmen. Vor dem Einfüllen des  $CO_2$  messen wir eine Strahlungsleistung  $I_0$ . Nach dem Einfüllen erwarten wir, dass die Strahlungsleistung infolge der Absorption sinkt; wir bezeichnen sie mit  $I_1$ . Die gesuchte relative Transmission beträgt dann

$$I_{rel} = \frac{I_1}{I_0} < 1$$

Wir berechnen  $I_{rel}$  für jede  $CO_2$ -Konzentration und tragen die Werte in einem Diagramm auf:



**Abb. 12:** Transmission in Abhängigkeit von  $CO_2$ -Konzentration

Zur Bestimmung von  $I_0$  und  $I_1$  haben wir an dem vom Cassy-Lab aufgenommenen Graph Mittelwerte über ausreichend große und waagerechte Bereiche gewählt. Für diese Mittelwerte hat das Programm Standardabweichungen  $\Delta I_0$  und  $\Delta I_1$  berechnet, welche wir des Weiteren benutzen. Der Fehler für relative Transmission ist im Bild durch vertikale Fehlerbalken dar-

gestellt. Wir berechnen ihn mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung anhand von Fehlern für  $I_0$  und  $I_1$ :

$$\Delta I_{rel} = I_{rel} \cdot \sqrt{\frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I_1}{I_1}}$$

Mittels dieser Messkurve möchten wir später anhand von gemessenen Transmissionen Konzentration von  $CO_2$  in der Luft bestimmen. Hierfür müssen wir zuerst dir Kurve fitten. Das Integral T(C) über die Lambert-Beer-Gauß-Funktion  $g_s(\nu)$  ist ein Maß für die Stärke der Transmission in der Zelle. Wir integrieren Funktion  $g_s(\nu)$  im Frequenzbereich von -10 bis 10 mit Bandenursprung bei  $\nu_0 = 0$  für die gemessenen Konzentrationen und setzen  $\sigma = 1$ ,  $\beta \chi = 50$ , wobei letzteres ein Parameter ist, den wir später anpassen werden. Damit das Integral ausreichend genau ist, setzen wir für den Integrationsschritt  $d\nu = 0,01$  und berechnen ihn als Riemann-Summe über die Funktionswerte. Die Integralwerte T(C) sind Absolutwerte der Transmission. Sie lassen sich in relative Transmission folgendermaßen umrechnen:

$$T_{rel}(C) = \frac{T(C) - T(100\%)}{T(0\%) - T(100\%)}$$

Die Detektorcharakteristik ist breiter, als die  $CO_2$ -Bande, sodass auch bei 100%-Konzentration von  $CO_2$  eine ziemlich große relative Transmission beobachtet wird. Beim Fitten müssen wir diesen 'Offset' berücksichtigen und eventuell die Ursprungswerte noch skalieren, damit unser Modell so gut wie möglich die Messdaten beschreibt. Integration und anschließendes Fitten ergibt folgende Wertetabelle:

$V_{CO_2}$ [ml]	0	1	2	3	4	5
$\overline{C}$	0	0,006	0,011	0,017	0,022	0,028
$T_{rel}^{mess}(C)$	1	0,788	0,782	0,703	0,602	0,624
$T_{rel}^{int}(C)$	1,178	1,102	1,043	0,997	0,962	0,933
$T_{rel}^{fit}(C)$	0,9	0,817	0,754	0,704	0,665	0,634

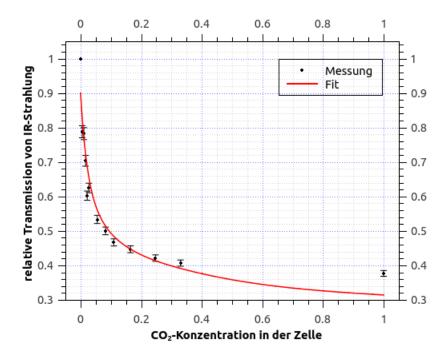
$V_{CO_2}$ [ml]	10	15	20	30	45	60	181
$^{\rm C}$	0,055	0,083	0,110	0,165	0,247	0,330	1
$T_{rel}^{mess}(C)$	0,533	0,5	$0,\!467$	0,447	0,421	0,407	0,377
$T_{rel}^{int}(C)$	0,848	0,807	0,781	0,748	0,718	0,698	0,629
$T_{rel}^{fit}(C)$	0,543	0,498	0,470	0,434	0,402	0,380	0,304

Tabelle 2: Tabelle mit Messwerten für verschiedene Konzentrationen

Für diese Anpassung haben wir folgende Fit-Parameter ermittelt:

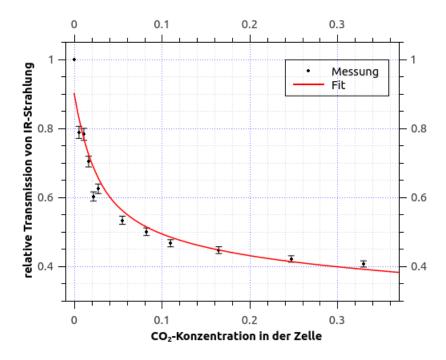
$$T_{rel}^{fit}\left((C) = 1,084 \cdot T_{rel}^{int}\left(C\right) - 0,377\right)$$
$$\beta \chi = 71$$

Nun stellen wir die Messpunkte und die Fitkurve in einem gemeinsamen Diagramm dar:



**Abb. 13:** Transmission in Abhängigkeit von  $CO_2$ -Konzentration: Daten und Fit

Hier unterdrücken wir die Konzentration von 100%, um den Messbereich detaillierter darzustellen:



**Abb. 14:** Transmission in Abhängigkeit von  $CO_2$ -Konzentration: Messbereich vergrößert

Wir können nun den Diagrammen folgende Informationen entnehmen:

• Am empfindlichsten ist das Spektrometer für kleine Konzentrationen von  $CO_2$  bis max. 2%, weil in diesem Bereich die Kurve am steilsten verläuft und daher einer klei-

nen Änderung der Konzentration eine starke Änderung der relativen Transmission entspricht.

• Bei der Versuchsdurchführung haben wir es übersehen, unsere Ablesegenauigkeit für Mittelwerte der Transmission zu bestimmen, daher können wir uns jetzt nur auf die von Cassy-Lab angezeigten Fehlerwerte beziehen. Typische Beleuchtungsstärke  $I_0$  für die gespülte Zelle beträgt bei uns  $0.9 \frac{W}{m^2}$ , die  $CO_2$ -Transmission bei einem Fehler von  $0.02 \frac{W}{m^2}$ , wie wir diesen von Cassy-Lab übernommen haben, wäre dann  $I_1 = 0.7 \frac{W}{m^2}$  mit der zugehörigen relativen Transmission  $\frac{I_1}{I_0} = 0.77$ . Für diesen Wert lesen wir folgende  $CO_2$ -Konzentration ab:

$$C_{10\%} = (1, 1 \pm 0, 7)\%$$

- Dementsprechend können wir mit diesem Spektrometer den  $CO_2$ -Gehalt der Luft kaum bestimmen, weil dieser mit dem Wert von 401,30 ppm<sup>3</sup> kleiner als  $C_{10\%}$  ist, andernfalls sollten wir einen größeren Fehler in Kauf nehmen.
- Im Bereich kleiner Konzentrationen (bis ca. 2%) hat sich das Lambert-Beersche-Gesetz als realistisch erwiesen, weil hier der Fit am besten die Messdaten beschreibt und vollständig innerhalb des Fehlerbereichs liegt. Für größere Konzentrationen wird die Abweichung von den Daten größer, dies könnte auch an viel zu klein abgeschätzten Fehlern liegen. Im Bereich sehr kleiner Konzentrationen (mehrere Hundert ppm) tritt eine starke Abweichung zwischen dem Fit und dem maximalen theoretisch möglichen Transmissionswert auf. Es hat uns nicht gelungen, den Fit auch an diesen letzten Punkt gut genug anzupassen, daher beschreibt der Fit ausschließlich die Messdaten (wie es auch sein soll).

# 4.4 Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Luft des Laborraums

In diesem Versuchsteil haben wir, nach einer Spülung der Zelle und Lüftung des Labors, die Zelle mittels eines Gummibalgs so lange mit Luft gefüllt, bis sich die gemessene Beleuchtungsstärke nicht mehr änderte. Wir haben dabei Beleuchtungsstärke vor und nach dem Füllen aufgenommen und können jetzt relative Transmission bestimmen und dadurch die  $CO_2$ -Konzentration in der Luft des Labors abschätzen:

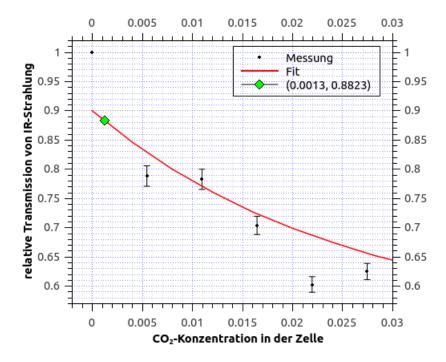
$$I_{gesp\"{u}lt} \begin{bmatrix} \frac{W}{m^2} \end{bmatrix}$$
  $I_{CO_2} \begin{bmatrix} \frac{W}{m^2} \end{bmatrix}$   $\frac{I_{CO_2}}{I_{gesp\"{u}lt}}$   $0,994 \pm 3 \cdot 10^{-4}$   $0,877 \pm 3 \cdot 10^{-4}$   $0,882 \pm 4 \cdot 10^{-4}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends

Den Fehler für die relative Transmission berechneten wir mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Mittelwerte  $I_{qesp\"{u}lt}$  und  $I_{CO_2}$ :

$$\Delta \frac{I_{CO_2}}{I_{gesp\"{u}lt}} = \frac{I_{CO_2}}{I_{gesp\"{u}lt}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta I_{gesp\"{u}lt}}{I_{gesp\"{u}lt}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_{CO_2}}{I_{CO_2}}\right)^2} = 0.0004 \tag{1}$$

Um die  $CO_2$ -Konzentration abzuschätzen, betrachten wir den Bereich unserer Fitkurve, in welchem der gemessene Transmissionswert von 88,2% liegt:



**Abb. 15:** Abschätzung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Luft

An diesem Diagramm lesen wir ab, dass die zugehörige  $CO_2$ -Konzentration in der Luft des Laborraums folgenden Wert haben soll:

$$C_{Luft} = (1300 \pm 50) \, ppm$$

Um den Fehler für  $C_{Luft}$  abzuschätzen, haben wir jeweils Konzentrationswerte bei der Verschiebung um jeweils  $\Delta \frac{I_{CO_2}}{I_{gespült}}$  nach links bzw. rechts abgelesen und deren Differenzen mit dem Schätzwert gebildet. Wir sehen, dass unser Schätzwert den Literaturwert um das 3,2-fache übersteigt. Dies kann folgende Gründe haben:

- Im Bereich sehr kleiner Konzentrationswerte ist liegen fast keine Messpunkte, daher ist der Fit hier weniger genau, als in der Mitte des Messbereiches.
- Die von Cassylab übernommenen Fehler der Mittelwerte sind zu klein (obwohl dies den Wert selbst nicht beeinflusst)

 $\bullet$  Der  $CO_2$ -Gehalt in der Luft des Labors ist tatsächlich größer, als der Literaturwert, möglicherweise wegen der Anzahl der Menschen im Raum

# 4.5 Optische Emission der IR-Quelle

In diesem letzten Versuchsteil sollte jeder Versuchsteilnehmer subjektiv feststellen, bei welcher Stärke des Heizstroms er noch das Licht von der Glühwendel empfindet. Im Laufe der Beobachtungen haben sich alle drei Teilnehmer auf die Stromstärke von  $6,5\pm0,1A$  geeinigt. Dies entspricht laut der gegebenen Relation einer Temperatur der Glühwendel von

$$T = 79\frac{K}{A} \cdot I + 202K \pm \frac{\Delta T}{\Delta I} \cdot \Delta I = 715, 5K \pm 8K$$

# 5 Diskussion der Ergebnisse

#### Aufgabe 1

Nach der Subtraktion der linearen Anteile bekommen wir die erwartete e-Funktion die die Leistung der Lampe nach der Zeit beschreibt. Für die lineare Abweichung ist die Temperaturänderung an der Apparatur zu suchen. Als erstes wird erreicht die Lampenwendel eine konstante Temperatur, erst danach wird der Lampenkolben und dann die Apparatur eine konstante Temperatur haben. Dadurch ändert sich der Widerstand/Abstrahlung der Apparatur bis die ganze Apparatur eine konstante Temperatur erreicht hat. Dafür muss die an der Lampe abgeführte Wärme die Wärmeleistung der Lampe sein. Die Lampe nimmt bei  $0.67~W/m^2$  mit unseren korrigierten Werten eine konstante Form an.

Es benötigt etwa 12s '(8s  $\rightarrow$  20s)' um 63,2% die Leistung zu erreichen (nach Abb.??) . Also ist  $\tau$ =12s.

# Aufgabe 2

• (10-50s)

Die PE-Folie lässt etwa 3/4 der IR-Strahlung(+Rest) durch und behält die Transmissivität fast konstant bei, mit einer kleinen Steigerung.

• (60s-110s)

Die Orange Hochtemperatur-Filterfolie lässt zu Beginn nur noch 1/4 der IR-Strahlung durch. Aber die Transmissivität steigt schnell an bis es bei etwas kleiner als 1/2 Transmitivität einpendelt.

- (180s-220s) Violette Hochtemperatur-Filterfolie Das gleiche Verhalten wie für das Orange.
- (260s-340s)

Das Tissue-Papiertuch. Eine wiederholte Messung, die nicht benutzt wurde.

• (360s-440s)Tissue-Papiertuch

Das Tissue-Papiertuch Tuch lässt zuerst etwa 1/4 durch  $(0,64~W/m^2->0,15W/m^2)$  aber steigt schnell auf über 1/3 Transmitivität  $(0,15~W/m^2\rightarrow0,25~W/m^2)$ . Sinkt aber wieder auf  $0,2~W/m^2$  wo es konstant wird.

• Schreibpapier Das Schreibpapier lässt keine Strahlen durch, die der Detektor erkennt. Nach einer kurzen zeigt fängt es aber an Strahlen durchzulassen und lässt nach etwa 50 Sekunden etwa 10% der Strahlen durch. Die Ursache hierfür ist die Absorption der Strahlen, was das Papier erwärmen lässt, wodurch das Blatt selber zum Strahler wird.

#### Aufgabe 3

Wir sehen für die Transmission der IR-Strahlung, dass sie exponentiell von der  $CO_2$ -Konzentration abhängt. Die von uns ermittelte Fit-Kurve stimmt ca. zu 3/4 mit den gemessenen Punkte überein. Dennoch sind auch hier die Ergebnisse im Rahmen der Fehler als valide zu bezeichnen.

# Aufgabe 4

Als relative Transmission haben wir für die Raumluft 88%.

# Aufgabe 5

Wir sahen die Wendel ab ca. 6,5A Strom. Dies entspricht etwa 630 nm und 4598 K was uns plausibel erscheint. Mögliche Fehler können durch kleinste Luftzüge verursacht werden. Diese lässt die Apparatur abkühlen, was zu einer Leistungssteigerung der Lampe führt. (Die Temperaturänderung ändert auch die Dichte vom Gas im Apparatur.) Das  $CO_2$  Gas wird durch eine Spritze in unsere Kammer eingespritzt. Dabei achteten wir das wir die Spritze schnell abdrücken, damit das Gas kraftvoll in die Kammer gepumpt wird. Aber etwas unterschiedliches drücken, schon wegen der unterschiedlichen Fülle der Spritzen, ändert sich die Gleichmäßigkeit mit der unsere  $CO_2$  im Kammer sein wird. Das  $CO_2$  Gas Volumen kann nicht ideal an der Spritze bestimmt werden, und die Teilchenanzahl ändert sich mit der Temperatur. Zittern der Hand/Stöße gegen den Tisch haben die 2. Aufgabe beeinträchtigt, da wir die Proben mit der Hand halten mussten.

# Bildnachweise

Abb. 1: http://de.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetisches\_Spektrum#/media/File: Electromagnetic\_spectrum\_c.svg

Abb. 2: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0e/BlackbodySpectrum\_loglog\_150dpi\_de.png

Abb. 3: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/74/Normal\_Distribution\_PDF.svg/500px-Normal\_Distribution\_PDF.svg.png

Abb. 4: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/85/Riemannsumme.svg/500px-Riemannsumme.svg.png