



Jens Eichmann (Autor)

# Zeitlich hochaufgelöste Analyse von Abgasen mittels Fourier-Infrarotspektroskopie

Jens Eichmann

Zeitlich hochaufgelöste  
Analyse von Abgasen mittels  
Fourier-Infrarotspektroskopie



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6825>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# 1 Einleitung

Das Ziel die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu schützen führten in den 1960er-Jahren zur Einführung der ersten gesetzlichen Regelungen zur Schadstoffemission von Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotoren. In den folgenden Jahrzehnten wurden Motoren, die stetig weniger Schadstoffe emittieren, und Kraftfahrzeuge, deren Verbrauch deutlich gesunken ist, entwickelt sowie Kraftstoffe produziert, deren Verbrennungsprodukte die Umwelt weniger belasten.

Die ersten Emissionsgrenzwerte für Kraftfahrzeuge wurden in Kalifornien, aufgrund der besonderen Lage der Stadt Los Angeles und der daraus resultierenden besonderen Belastung der Bevölkerung durch beispielsweise Smogbildung, 1959 festgelegt und traten 1966 in Kraft. Bis heute gehören die gesetzlich vorgegebenen Emissionsgrenzwerte in Kalifornien zu den strengsten weltweit. Bereits zwei Jahre später wurden entsprechende Gesetze verabschiedet, die in den gesamten Vereinigten Staaten von Amerika gelten. In der Europäischen Union (*EU*), und somit für die Bundesrepublik Deutschland bindend, traten 1971 die ersten gesetzlichen Bestimmungen für Emissionsgrenzwerte in Kraft [1, 2]. In mehreren Stufen wurden die Grenzwerte der limitierten Schadstoffe nach den europäischen Normen (*EURO-Norm*) verschärft. Abbildung 1.1 stellt diese zusammen mit dem Jahr der Einführung der jeweiligen Norm dar.

Schadstoffemissionen werden nach vorgegebenen Prüfverfahren (Testzyklen) ermittelt um so reproduzierbare und vergleichbare Daten zu erhalten. Allerdings sind die vorgeschriebenen Verfahren in vielen Ländern unterschiedlich. Wichtige Testzyklen sind [1]:

- die US-Prozedur FTP 75,
- der Neue Europäische Fahrzyklus (*NEFZ*, New European Driving Cycle, *NEDC*) und
- der japanische 10/15-Mode Heiß- und 11-Mode Kalttest.

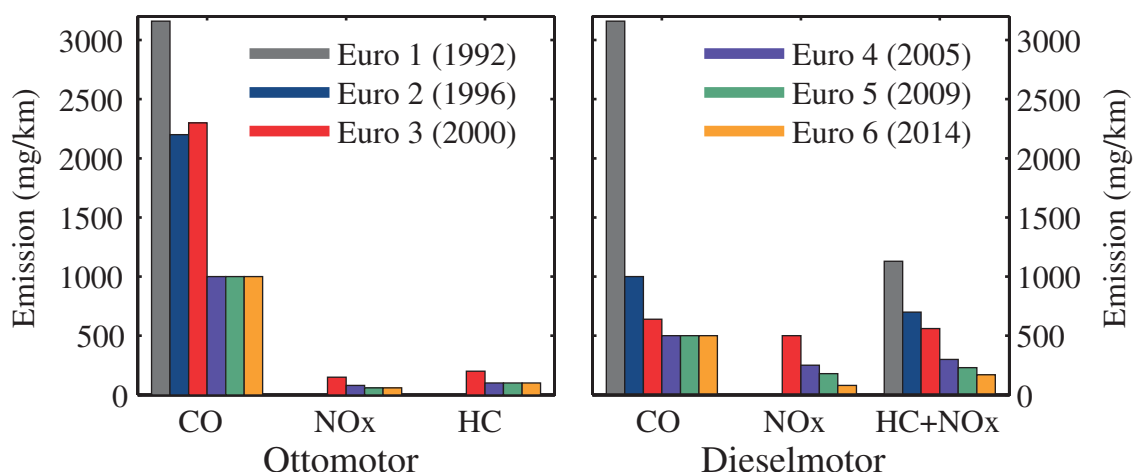
Für die vorliegende Arbeit wurden u.a. Messungen nach dem ETC-Zyklus (European Transient Cycle) durchgeführt, der von der Europäischen Union zur Emissionsmessung bei Nutzfahrzeugen vorgegeben ist [3, 4]. Der ca. 30 min dauernde Testzyklus bildet Stadt-, Land- und Autobahnfahrten ab und basiert auf vorgegebenen Drehzahl- und Drehmomentverläufen [5].

Der Gesetzgeber unterscheidet zusätzlich nach Typklasse des Kraftfahrzeugs, so dass sich weitere unterschiedliche Prüfverfahren ergeben. Typische Klassen von Kraftfahrzeugen sind Personenkraftfahrzeuge (*Pkw*), leichte oder schwere Nutzfahrzeuge (*Nkw*). Die vorgegebenen Testzyklen sollen ein typisches Fahrverhalten im Verkehr abbilden. Allerdings sind diese den aktuellen Fahrverhalten, wie ein überdurchschnittlicher Einsatz des Fahrzeugs in der Stadt oder eine hohe Geschwindigkeit auf der Autobahn, nicht angepasst. Der NEDC beispielsweise sieht keine Geschwindigkeiten über  $120 \text{ km h}^{-1}$  vor.

Für die Messung der Schadstoffemissionen unter gesetzlichen Vorgaben kann ein Prüfverfahren vorgeschrieben sein, dass eine Messung mittels Vollstrom-Verdünnungssystem (*CVS*, Constant Volume Sampling) vorschreibt. Hierbei wird ein Teil des verdünnten Abgases während des Testzyklus in einem Beutel gesammelt und im Anschluss an die Messung die Schadstoffkonzentrationen im Beutel gemessen. Mittels weiterer Prüfstandsdaten kann die kumulierte Emission während des Testzyklus berechnet werden. Für die Einstufung von Kraftfahrzeugen unter Anwendung gesetzlich vorgeschriebener Emissionsgrenzwerte sind die Messbedingungen sowie der Fahrzyklus des Motors vorgegeben. Aus den gemessenen Emissionswerten und unter Berücksichtigung weiterer fahrzeugspezifischer Kennwerte, wie zum Beispiel dem Strömungswiderstandskoeffizienten ( $c_W$ -Wert), wird die Schadstoffemission eines Kraftfahrzeugs berechnet und durch die mittlere emittierte Masse des jeweiligen Schadstoffs pro gefahrenen Kilometern in mg/km angegeben.

Unterschiedliche Technologien wurden entwickelt, den Ausstoß der vom Gesetzgeber limitierten Schadstoffe zu senken. So werden beispielsweise geschlossene Kurbelgehäuseentlüftungen genutzt um Blow-By-Gase wieder in den Ansaugtrakt des Motors einzuleiten. Verschiedene Katalysator-Techniken werden zur Abgasnachbehandlung in den Abgastrakt eingesetzt oder die Motorsteuerung so entwickelt, dass möglichst niedrige Mengen der Schadstoffe während der Verbrennung entstehen [1, 2, 5, 6]. Typischerweise bewirken Techniken zur Reduktion der Schadstoffemissionen einen höheren Kraftstoffverbrauch. Autohersteller und Motorenentwickler optimieren daher und aufgrund gesetzlicher Vorgaben, wie beispielsweise dem Flottenverbrauch, ebenfalls ihre Motoren für einen geringen Kraftstoffverbrauch.

Die Zusammensetzung des Abgases kann durch unterschiedliche physikalische Prinzipien gemessen werden um so auf die Schadstoffemission und den Kraftstoffverbrauch zu schließen. Eine Abgasmessanlage (*AMA*), die üblicherweise an jedem Motorenprüfstand vorhanden ist, kann meist alle gasförmigen limitierten Schadstoffe sowie den Kohlenstoffdioxid-Anteil im Abgas messen. Für jedes zu analysierende Gas steht jeweils ein Analysator zur Verfügung.



**Abbildung 1.1:** Emissionsgrenzwerte in der Europäischen Union (*Euro-Norm*) für Personenkraftfahrzeuge (CO: Kohlenstoffmonoxid, NOx: Summe der Stickoxid-Verbindungen und HC: Summe der Kohlenwasserstoff-Verbindungen).

Die Analysatoren werden mittels Prüfgasen kalibriert [5]. Eine typische Messfrequenz der Abgasmessanlage liegt bei einer Messung pro Sekunde. Spezialisierte Messsysteme, die zum Beispiel auf den Prinzipien der Fourier-Infrarotspektroskopie oder der Massenspektrometrie basieren können, werden hauptsächlich zur Messung nicht limitierter Abgasbestandteile sowie der Messung bei höherer Messfrequenz am Motorenprüfstand eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit werden Methoden für ein Fourier-Spektrometer-System, die aus der Fernerkundung von Gefahrstoffwolken bekannt sind [7–9], angewendet. Diese wurden weiterentwickelt um das in einer Gaszelle vorhandene komplexe Abgasgemisch zu analysieren [10, 11].

Durch den Einsatz von Massenspektrometer basierten Systemen kann zum Beispiel der Öl-Gehalt im Abgas [12] oder die Menge einzelner Kohlenwasserstoffverbindungen [13] gemessen werden. Auch können einzelne Abgasbestandteile mittels laserbasierten Sensoren, die in einem kleinen Frequenzbereich der Infrarotstrahlung die Absorption der Laserstrahlung durch die Probe messen, zeitlich hochaufgelöst untersucht werden [14, 15]. Durch die hohe spektrale Auflösung ist eine niedrige Querempfindlichkeit zu anderen im Abgas vorhandenen Gasen bereits bei der Messung gegeben. Allerdings wird typischerweise ein Sensor zur Messung eines Gases benötigt.

Ein Messsystem basierend auf einem Fourier-Spektrometer (*FTIR*, Fourier transform infrared) misst ebenfalls die Absorption der die Probe durchleuchtenden Strahlung. Bei niedriger spektraler Auflösung erfolgt dies über einen vergleichsweise großen Spektralbereich, so dass Absorptionen der Strahlung, die durch das Vorhandensein unterschiedlicher Gase begründet sind, erfasst werden. Mit lediglich einem Messsystem können so zeitgleich viele relevante Abgasbestandteile bei einer im Vergleich zur Standardmesstechnik hohen zeitlichen Auflösung gemessen werden [16]. Unterschiedliche Systeme, die auf einem Fourier-Spektrometer basieren, werden bereits an Motorenprüfständen eingesetzt [17–20].

Insbesondere zur Messung nicht limitierter Abgasbestandteile oder falls eine höhere zeitliche Auflösung benötigt wird, wie zur Messung der Kaltstartphase eines Verbrennungsmotors [21], werden Systeme basierend auf dem Prinzip der Fourier-Infrarotspektroskopie genutzt. Mobile Ausführungen können auch direkt am Kraftfahrzeug eingesetzt werden [22]. Zudem ist ein Fourier-Spektrometer-System für Messungen bei unterschiedlichen Prüfverfahren und verschiedenen Typklassen von Verbrennungsmotoren sehr gut geeignet. Eine kalibrierfreie Messung, so dass keine Zeit für die Messung von relativ teuren Prüfgasen berücksichtigt werden muss, ist möglich. Messungen können bei einer geforderten Gastemperatur von 200 °C erfolgen. Eine Auswertung der gemessenen Spektren kann mittels computergestützter Analyse in nahezu Echtzeit erfolgen.

Allerdings werden an ein Fourier-Spektrometer basiertes Messsystem besondere Anforderungen für die Messung am Motorenprüfstand gestellt [23, 24]. Eine Querempfindlichkeit der Messung gegenüber anderen im Abgas vorkommenden Gasen muss ausgeschlossen werden. Auch muss die Auswertung für viele unterschiedliche Mischungsverhältnis und bei niedrigen Nachweisgrenzen erfolgen. Eine niedrige Ansprechzeit des Systems ist bei einer im Vergleich hohen zeitlichen Abtastung notwendig.

Für das in der vorliegenden Arbeit entwickelte zeitlich hochauflösende System erfolgten daher umfangreiche Simulationen zur Optimierung der Ansprechzeit sowie der Berechnung des idealen

Verhältnis von Nachweisgrenze und möglichen Mischungsverhältnissen für die zu untersuchenden Bestandteile einer Abgasprobe. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methoden zur Auswertung eines Infrarotspektrums kompensieren mögliche Querempfindlichkeiten der Messung und ermöglichen die Messung unterschiedlichster Abgaszusammensetzungen ohne die Notwendigkeit der Kalibrierung des Systems mit Prüfgasen. Aus der zeitlich aufgelösten Messung der Zusammensetzung der Abgasprobe kann unter Berücksichtigung weiterer Messdaten vom Motorenprüfstand, wie beispielsweise dem Abgasvolumenstrom, die zeitlich aufgelöste Schadstoffemission eines Kraftfahrzeugs berechnet werden. Die Summe über die Schadstoffemission bei einem festgelegten Fahrzyklus ermöglicht eine Aussage über die Einhaltung gesetzlich vorgeschriebener Emissionsgrenzwerte.

## 1.1 Analyse von Gasen mittels Infrarotspektroskopie

Moleküle einer gasförmigen Probe absorbieren einen Teil der eingestrahlten Infrarotstrahlung und gehen dabei in einen höheren Energiezustand über. Bei Emission von Infrarotstrahlung gehen Moleküle in einen niedrigeren Energiezustand über. Übergänge finden je nach Molekülsorte bei bekannten Frequenzen und mit bekannten spezifischen Wahrscheinlichkeiten statt. Für jede Molekülsorte ergeben sich so charakteristische Kombinationen von Linien im Spektrum. Das zu einer Molekülsorte gehörende Muster von Linien, das im Spektrum beobachtet werden kann, wird in der vorliegenden Arbeit als Signatur der Molekülsorte im Spektrum bezeichnet. Aus der Ausprägung der Signatur im Spektrum kann bei bekannten Messbedingungen die Menge der jeweiligen Molekülsorte in der Probe berechnet werden [25]. Die Auswertung von Infrarotspektren kann dabei automatisiert erfolgen. Es stehen unterschiedliche mathematische Verfahren zur Verfügung, auf die im Abschnitt 3.2 der vorliegenden Arbeit genauer eingegangen wird.

Die Messung von Infrarotspektren erfolgt häufig mit einem Fourier-Spektrometer, wobei die in die Probe einfallende Strahlung durch ein Michelson-Interferometer moduliert wird. Gegenüber Gitterspektrometern besitzen Fourier-Spektrometer mehrere Vorteile [26]:

- Die auf den Detektor treffende Strahlungsleistung ist bei einem Fourier-Spektrometer durch die Verwendung großer Blenden deutlich größer. Dadurch kann das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich erhöht werden, falls das Rauschen des Detektors der dominierende Rauschanteil ist (Jacquinot-Vorteil).
- Eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis, die auch auf Gitterspektrometer, die mit einem Detektorarray ausgestattet sind, zutrifft, ist dadurch gegeben, dass die Strahlung aller Frequenzen während der gesamten Messzeit auf den Detektor trifft ( Fellgett-Vorteil). Bei einem Gitterspektrometer mit einem Detektorelement beleuchtet die Strahlung einzelner Frequenzbereiche dagegen sequentiell den Detektor während der Messung.
- Eine sehr gute Frequenzgenauigkeit wird bei Fourier-Spektrometern durch die Messung des optischen Gangunterschieds mit einem HeNe-Laser erreicht. Damit ermöglichen Fourier-Spektrometer Messungen bei sehr hoher spektraler Auflösung (Connes-Vorteil).

## 1.2 Zielsetzung und Gliederung der vorliegenden Arbeit

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Messsystems basierend auf einem Fourier-Spektrometer zur zeitlich hochaufgelösten Messung der Zusammensetzung von Abgasen, die beim Betrieb von Verbrennungsmotoren entstehen. Wesentliche Ziele waren dabei eine zeitlich hohe Abtastung der Abgaszusammensetzung zu realisieren sowie das komplexe Gemisch ohne die Notwendigkeit einer regelmäßigen Kalibrierung mit Prüfgasen zu analysieren. Abgasbestandteile, die bei Konzentrationen von deutlich über 10 % (Hauptverbrennungsprodukte) als auch in sehr niedrigen Konzentrationen ( $<0,005\%$ ) im Abgas vorkommen, müssen quantitativ erfasst werden. Die Messungen sollen bei vergleichsweise hoher Temperatur ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erfolgen um ein Auskondensieren relevanter Bestandteile und damit auch ein Auswaschen weiterer Abgasbestandteile zu verhindern.

Das zu entwickelnde System soll mit einem Massenspektrometer zu einem hybriden Messsystem (*IRMA*, InfraRot-MAssen-Spektrometer-Mess-System für KFZ-Abgase) kombiniert werden [27]. Hierbei ergänzen sich die Vorteile beider Technologien und mögliche Einschränkungen der Einzelanalysatoren können ausgeglichen werden. Mit einem Infrarotspektrometer basierten Messsystem können viele relevante Abgasbestandteile bei guter zeitlicher Auflösung erfasst werden. Die Messung aller zu analysierenden Gase erfolgt dabei zur gleichen Zeit. Es ist möglich Methoden zur quantitativen Messung zu entwickeln bei denen auf eine Kalibrierung des Systems verzichtet werden kann. Wenige relevante Gase werden mit der Methode der Infrarotspektroskopie nicht erfasst. Diese können allerdings mit einem Massenspektrometer basierten Messsystem gemessen werden. Auch kann, bei reduzierter Anzahl der zu messenden Gase, mit einem Massenspektrometer eine sehr hohe Messfrequenz erreicht werden. Abgasbestandteile, die von beiden Analysatoren erfasst werden, können dazu genutzt werden das Massenspektrometer-Messsystem abzugleichen um so das hybride Messsystem ohne die Notwendigkeit einer Kalibrierung zu betreiben. Zusätzlich ermöglicht die Kombination beider Systeme eine Messung aller relevanter gasförmiger Bestandteile im Abgas. Einzelne Gase können mit dem hybriden Messsystem zudem mit einer sehr hohen zeitlichen Abtastung erfasst werden.

Ergebnisse erster Experimente mit einem Infrarot-Messsystem, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass für eine zeitlich hohe Abtastung des Abgasstroms und eine hohe Nachweisstärke die Entwicklung eines auf die Messaufgabe abgestimmten Messsystems notwendig ist. Eine strömungsdynamisch optimierte Gaszelle mit einem kleinen Innenvolumen und einer dabei vergleichsweise hohen optischen Länge wird an das Fourier-Spektrometer *IRCube* (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland) optisch optimal angekoppelt. Zur Entwicklung einer geeigneten Einkoppeloptik sind optische Simulationen notwendig. Eine Elektronik, die die Bedingungen in der Gaszelle (Temperatur und Druck) misst und die Ergebnisse zeitnah den Auswertelgorithmen zur Verfügung stellt, muss ebenfalls realisiert werden.

Die Auswertung von Infrarotspektren basierend auf einem Modell, das das gemessene Spektrum approximiert, ist aus der Fernerkundung luftgetragener Gefahrstoffwolken bekannt [9]. Auch stand dem Autor der vorliegenden Arbeit ein Verfahren zur Verfügung, das ein Messsystem analytisch mittels einer zu berechnenden Apparatfunktion des Systems beschreibt [28]. Für

die Auswertung von Infrarotspektren in der Abgasmesstechnik werden zusätzlich Methoden benötigt, die berücksichtigen, dass Infrarotstrahlung, die von der heißen Abgasprobe emittiert und die zusätzlich zur Strahlung, die von der Infrarotquelle stammt, gemessen wird. Aufgrund der aus vielen Gasen zusammengesetzten Abgasprobe wird ein Spektrum mit einem hohen Informationsgehalt gemessen. Methoden zur quantitativen Messung einzelner Bestandteile erfordern daher die Berücksichtigung der Komplexität des gemessenen Spektrums und werden für die Auswertung entwickelt. Zudem ändern sich die Bedingungen in der Gaszelle (Temperatur und Druck) stetig, so dass dies von der Auswertung zusätzlich berücksichtigt werden muss.

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Gasanalytik mit einem Fourier-Spektrometer erläutert. Anschließend wird auf die Anforderungen an die Analytik mittels Infrarotspektroskopie in der Abgasmesstechnik eingegangen, die Entstehung von Schadstoffen bei der Verbrennung diskutiert und relevante Aspekte bei der Auswertung von Abgasproben hergeleitet. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Strahlungstransportmodell sowie die Methoden zur Auswertung werden vorgestellt. Durch Messungen unterschiedlicher Gasgemische, die im Labor hergestellt wurden, wird die Auswertung validiert. Im vierten Kapitel wird das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Messsystem vorgestellt und mittels Messungen werden wichtige Eigenschaften, wie die Ansprechzeit des Systems, evaluiert. Methoden zur Berechnung von gerätespezifischen Messunsicherheiten und Nachweisgrenzen für ein Fourier-Spektrometer-System werden hergeleitet und für das in der vorliegenden Arbeit entwickelte System angewendet. Im fünften Kapitel werden Ergebnisse der Erprobung an Motorenprüfständen gezeigt. Vergleichende Messungen mit einer Abgasmessanlage werden dargestellt. Zudem werden die Vor- und Nachteile bei Messungen mit unterschiedlicher spektraler Auflösung diskutiert. Messergebnisse zu aktuellen Fragestellungen in der Automobiltechnik werden gezeigt und diskutiert. Die vorliegende Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einer kurzen Beschreibung weiterer Applikationen des Messsystems und der entwickelten Auswertemethoden.



## 2 Grundlagen der Gasanalytik mittels Fourier-Infrarotspektroskopie

Im Folgenden werden Grundlagen zur Beschreibung von Infrarotspektren vorgestellt. Der Strahlungstransport durch eine gasförmige Probe wird erläutert. Anschließend wird der prinzipielle Aufbau für den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Analysator vorgestellt.

### 2.1 Strahlungsphysikalische Größen

In der Infrarotspektroskopie ist es üblich, spektrale frequenzabhängige Größen in Abhängigkeit der Wellenzahl  $\sigma$  anzugeben. Diese ist definiert durch den Quotienten von Frequenz  $\nu$  und Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  ( $\sigma = \nu/c_0$ ). Die Einheit der Wellenzahl ist  $\text{cm}^{-1}$ , auch Kayser genannt. Da die Wellenzahl proportional zur Frequenz ist, wird in der vorliegenden Arbeit die Wellenzahl auch als örtliche Frequenz, beziehungsweise wenn Verwechslungen auszuschließen sind auch kurz als Frequenz, bezeichnet.

Zur Herleitung der Strahlungstransportgleichungen werden in der vorliegenden Arbeit die Größen spektrale Strahlungsstärke  $S(\sigma)$ , definiert als Strahlungsleistung pro Flächen- und Wellenzahleinheit, und spektrale Strahldichte, auch spektrale Strahlungsdichte,  $L(\sigma)$  verwendet. Der Zusammenhang zwischen der senkrecht zur Strahlungsrichtung projizierten Strahldichte und der (spektralen) Strahlungsleistung  $\Phi(\sigma)$  lautet:

$$\Phi(\sigma) = \int_{\Omega} \int_A L(\sigma) \, dA \, d\Omega. \quad (2.1)$$

Ein schwarzer Strahler verhält sich wie ein Lambertscher Strahler, dessen Strahldichte unabhängig von der Orientierung zum Beobachter ist [29]. Die Strahldichte ist dann dem Quotienten von Strahlungsleistung und Fläche proportional und kann bei Abstrahlung in den Halbraum zur Berechnung der Strahlungsleistung genutzt werden:

$$\Phi(\sigma) = \pi \Omega_0 \cdot A \cdot L(\sigma). \quad (2.2)$$

Die Größe des Einheitsraumwinkel  $\Omega_0$  ist 1 sr.

Die spektrale Bestrahlungsstärke  $S(\sigma)$  entspricht der gesamten Leistung der auf die Fläche  $A_E$  einfallenden Strahlung und kann aus der Strahldichte  $L(\sigma)$  der einfallenden Strahlung



berechnet werden. Bei senkrechtem Einfall der Strahlung auf die Bestrahlungsebene ergibt sich folgende Gleichung:

$$S(\sigma) = \int_{\Omega} L(\sigma) d\Omega. \quad (2.3)$$

Entspricht die Strahlcharakteristik der einfallenden Strahlung der eines schwarzen Strahlers, ist die Bestrahlungsstärke proportional zur Strahldichte.

Für die vorliegende Arbeit wird, wenn Verwechslungen auszuschließen sind, nicht explizit auf die Frequenzabhängigkeit der spektralen Größen in Text und Gleichungen hingewiesen.

## 2.2 Molekülspektren

Elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich (Wellenlängen von 1  $\mu\text{m}$  bis 1 mm) wechselwirkt mit atomaren Verbindungen, die ein Dipolmoment besitzen. Dabei kann die Absorption beziehungsweise die Emission elektromagnetischer Strahlung beobachtet werden. Im Folgenden wird kurz auf den Zusammenhang zwischen dem Aufbau von Molekülen und der im Infrarotspektrum charakteristisch für viele Molekülsorten zu beobachtenden Absorption beziehungsweise Emission von elektromagnetischer Strahlung eingegangen. Ausführliche Herleitungen finden sich zum Beispiel in [30–32].

Neben metallischen Bindungen gehen Atome ionische und kovalente Bindungen ein. Meist liegt allerdings eine Bindung vor, die zwischen rein kovalenter und rein ionischer Bindung liegt. Bei Bindungen von Atomen unterschiedlicher Elemente liegt, aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der beteiligten Atome, eine nicht symmetrische Verteilung der Elektronenladung zwischen den Atomkernen und ein daraus resultierendes elektrisches Dipolmoment vor. Bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen, wie molekularer Wasserstoff oder molekularer Sauerstoff, liegt dagegen eine symmetrische Ladungsverteilung vor. Der Kernanteil zum Dipolmoment ist dann gleich Null. Moleküle, die ein aus den Kernen resultierendes Dipolmoment besitzen, absorbieren im elektromagnetischen Strahlungsfeld der Infrarotstrahlung einen Teil der Strahlung und gehen dabei in einen höher angeregten Zustand über. Mögliche Energiezustände, die spezifisch für das Molekül sind, können mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet werden. Für jede Molekülsorte treten nur bestimmte (gequantelte) Energiezustände auf.

Zur Beschreibung der Energiezustände eines Moleküls ist in vielen Fällen ein Feder-Masse-Modell ausreichend, das die Atome des Moleküls als über Federn miteinander verkoppelte Massen beschreibt. Je nach Aufbau und Anzahl der Atome besitzt ein Molekül eine gewisse Anzahl unabhängiger Bewegungsmöglichkeiten (Freiheitsgrade), die sich aus Schwingungen der Massen gegeneinander und aus Rotationen des Moleküls um seinen Schwerpunkt zusammensetzen. Die Energiequantelung der möglichen Schwingungs- und Rotationszustände ergibt sich dabei aus dem Modell der Quantenmechanik. Dementsprechend kann der Übergang eines Moleküls aus einem Energiezustand 1 in einen höheren Energiezustand 2 nur erfolgen, falls die eingestrahlte Energie der Differenz der Energiezustände 1 und 2 entspricht:

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (2.4)$$

Elektromagnetische Strahlung der Frequenz  $\nu$  wird dabei absorbiert. Entsprechend kann Strahlung der Frequenz  $\nu$  emittiert werden, wenn ein Molekül direkt aus dem Energiezustand 2 in den Energiezustand 1 übergeht. Zudem sind strahlungslose Übergänge, beispielsweise durch intermolekulare Stöße, möglich bei denen das Molekül einen Teil seiner Energie abgibt. Bei einem Energieübergang kann sich sowohl der Rotations- als auch der Schwingungszustand des Moleküls ändern. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Energieübergang stattfindet, ergibt sich aus der Besetzungswahrscheinlichkeit der Energiezustände und ist auch eine Funktion der Temperatur [33].

Die im Spektrum beobachteten Energieübergänge werden Linien genannt. Linien im Spektrum bei denen die gleiche Änderung des Schwingungszustands auftritt, werden als Banden bezeichnet. In Abbildung 2.1 ist das Spektrum von Chlorwasserstoff abgebildet. Dieses besitzt zwei Banden bei dem sich jeweils der Rotationszustand um 1 ändert (R- und P-Zweig). Energieübergänge ohne Änderung des Rotationszustands treten für diese Molekülsorte nicht auf. Die Rotationsstruktur der Banden ist nur bei Gasen zu beobachten. Die Frequenzen bei denen die einzelnen Linien im Infrarotspektrum beobachtet werden sowie die Verhältnisse der Ausprägungen der Linien zueinander sind für jede Molekülsorte charakteristisch. Die Größe der Linien ergibt sich zudem aus der temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeit der Moleküle.

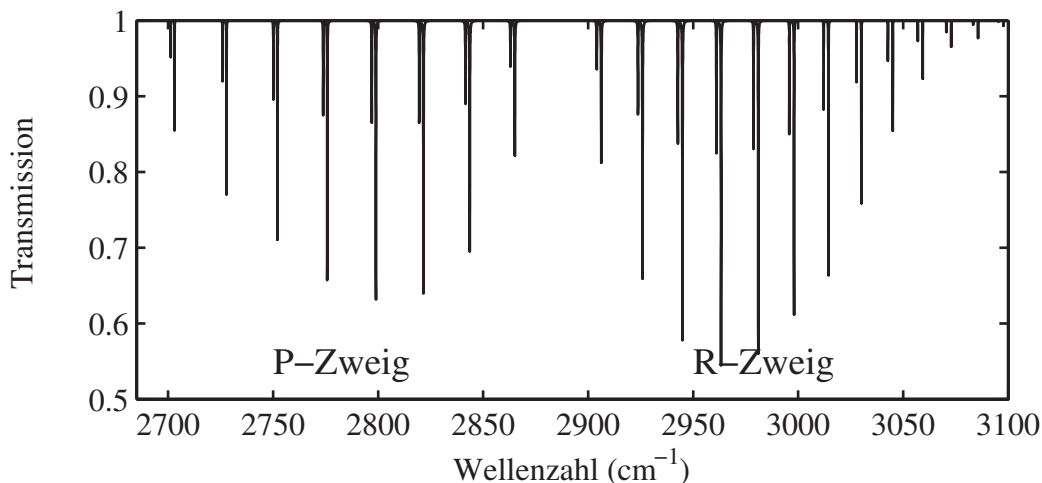


Abbildung 2.1: Ausschnitt aus einem Spektrum von Chlorwasserstoff.

### 2.2.1 Linienprofile

Bei der Messung einer einzelnen Linie zeigt sich eine Verteilung der absorbierten beziehungsweise der emittierten Strahlungsintensität um die Mittenfrequenz. Eine Linie ist durch ihr Profil und ihre Halbwertsbreite (*FWHM*, full width at half maximum) charakterisiert. Das Linienprofil und die Halbwertsbreite hängen von der natürlichen Linienbreite, der Doppler-Verbreiterung und der Stoßverbreiterung ab [34].

Die natürliche Linienbreite ergibt sich aus der endlichen Lebensdauer angeregter Energiezustände. Damit ist die Energie eines angeregten Zustand nur bis zu einem gewissen Grad messbar. Das Profil der natürlichen Linienbreite entspricht einem Lorentz-Profil.

Die Linienverbreiterung durch den Doppler-Effekt ist abhängig von der Temperatur, der Masse der jeweiligen Molekülsorte und der Frequenz der zu messenden Linie. Es werden die Auswirkungen der Geschwindigkeit der Molekülbewegung relativ zum Strahlengang beschrieben. Dominiert der Doppler-Effekt, folgt das Linienprofil einem Gauß-Profil.

Bei der Annäherung zweier Moleküle wechselwirken diese miteinander. Dabei können sich die Energieniveaus der beteiligten Moleküle verschieben. Erfolgt währenddessen die Emission beziehungsweise Absorption von Strahlung, verursacht die Verschiebung der Energieniveaus eine Linienverbreiterung und eine Linienverschiebung. Dieser Vorgang wird elastischer Stoß genannt. Neben elastischen Stößen können auch inelastische Stöße auftreten, bei denen ein strahlungsloser Energieübergang durch Umwandlung der Anregungsenergie in zum Beispiel die Translationsenergie der beteiligten Moleküle erfolgt. Die Verbreiterung der Linie durch Stöße nimmt mit steigendem Druck zu. Daher wird die Stoßverbreiterung auch Druckverbreiterung genannt. Gehören die beteiligten Moleküle zur gleichen Molekülsorte, wird von Eigendruckverbreiterung gesprochen. Aus der Druckverbreiterung folgt für das Linienprofil ein Lorentz-Profil.

Beeinflussen mehrere Faktoren das Linienprofil signifikant, kann das resultierende Linienprofil durch Faltung eines Gauß-Profiles mit einem Lorentz-Profil beschrieben werden. Für das entstehenden Voigt-Profil existiert keine analytische Lösung. Es liegen aber hinreichend gute Näherungen vor [33].

## 2.2.2 Das Gesetz von Lambert und Beer

Die quantitative Beschreibung der Absorption von Infrarotstrahlung erfolgt über das Gesetz von Lambert und Beer. Neben der Absorption von Strahlung ist noch eine Streuung der Strahlung durch die Moleküle zu beobachten, die das Verhältnis von einfallender zu aus der Probe austretender Strahlung weiter abschwächt. In vielen Fällen kann diese bei infrarotaktiven Molekülen gegenüber der Absorption im infraroten Spektralbereich allerdings vernachlässigt werden [32]. Auf die Emission elektromagnetischer Strahlung aufgrund von Energieübergängen angeregter Moleküle wird im Abschnitt 3.3 der vorliegenden Arbeit weiter eingegangen.

Im Folgenden wird zunächst davon ausgegangen, dass Moleküle nur einer Molekülsorte vorhanden sind, die die elektromagnetische Strahlung mit der im Allgemeinen spektral abhängigen Strahldichte  $L_0(\sigma)$  so abschwächen, dass nach Durchgang durch die Probe eine Strahlung mit geringer Strahldichte  $L(\sigma)$  beobachtet wird. Die Streuung an Molekülen wird nicht betrachtet. Die Abschwächung der Strahlung ist abhängig von der Molekülsorte, der Anzahl der Moleküle im optischen Weg der Strahlung sowie den atmosphärischen Bedingungen (Druck und Temperatur), die für das Probengas vorliegen. Der Absorptionsquerschnitt  $\epsilon$ , auch als Absorptionskoeffizient bezeichnet, ist dabei eine molekülspezifische Funktion der Frequenz, die das Maß für die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Probe angibt. Dieser ist von den Messbedingungen, wie beispielsweise der Probentemperatur, abhängig. Die