

Robert Strothmann, 5040218
Jonas Schulz, 5153815
David Ueberle, 4903184

Jonas.Scholz@fu-berlin.de
Robert.Strothmann@fu-berlin.de
Ueberleda@zedat.fu-berlin.de

Laborbericht / Versuchsprotokoll

S10-Optisches Spektrum des C_2 -Radikals

Datum der Versuchsdurchführung: 23. Mai 2018
Datum der Protokolleinreichung: 06. Juni 2018
Assistent/in: Dr. Roman Flesch
Dateiname:S10-5040218-5153815-4903184-1

Mit der Einreichung wird versichert, dass das Protokoll von den oben eingetragenen Personen in gemeinschaftlicher Arbeit angefertigt worden ist und dass sämtliche Quellen, die zur Erstellung des Protokolls genutzt wurden, im 6. Teil des Protokolls (Literatur) kenntlich gemacht worden sind.

1 Einleitung

Die Pyrolyse als allgemeine thermische Zersetzung einer chemischen Verbindung findet unbewusst weite Anwendung im Alltag. Jeder Gasherd sowie ebenfalls der Grill für ein BBQ basieren auf der Pyrolyse von Brenngas bzw. organischen Material (wie Holz), mit dem Ziel der punktuellen Temperaturerhöhung. Zu erwähnen ist auch, dass die menschliche Entwicklung (so vermuten Anthropologen) durch das nutzbar machen von geplanter Verbrennung und somit der Verfügbarkeit von großen Energiemengen begünstigt wurde. Dies motiviert zu verstehen, was genau den Prozess der Pyrolyse möglich macht. Eine Art sich mit der Fragestellung zu befassen ist durch die spektroskopische Untersuchung des Verbrennungsprozesses, z.B. bezogen auf den sichtbaren Spektralbereich. Ferner kann das Verständnis solcher Prozesse neue Erkenntnisse über die Natur von kurzlebigen, reaktiven, hochtemperatur Spezies geben.

2 Theoretische Grundlagen^[1]

Die Quantisierung der energetischen Zustände eines Moleküls lassen sich in Abhängigkeit von dem benötigten Energiebetrag $E = h \cdot \nu$ zu einer diskreten Anregung verstehen. So entspricht zum Beispiel die benötigte Energie, um ein rotatorisch angeregten Zustand zu induzieren, dem Bereich der Mikrowellenstrahlung, also dem Frequenzbereich von 0.5-100 GHz (abhängig vom betrachteten Molekül). Schwingungsniveaus benötigen hingegen höherenergetische Strahlung um im Allgemeinen angeregt zu werden, also elektromagnetische Wellen im infraroten Spektralbereich. Die elektronische Anregung eines Moleküls benötigt die größte Energiemenge und liegt im Bereich von 1 bis 10eV, was einem Wellenlängenintervall von ungefähr 125 nm bis 1250 nm entspricht. Es ist somit ersichtlich, dass die elektronische Anregung zum großen Teil im Bereich des sichtbaren Lichtes stattfindet, für das menschliche Auge somit wahrzunehmen ist. Da das menschliche Auge jedoch kein gutes Spektrometer ist, bedienen sich physikalische Chemiker in der heutigen Zeit an digitalen Messeinheiten um z.B. die elektronische Anregung eines Moleküls zu beobachten.

Bei dem Verbrennungsprozess von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen entstehen neben OH und CH insbesondere C_2 Radikale, die für die blaue Farbe der rauschenden Flamme des Bunsenbrenners verantwortlich sind. Die allgemein bekannte rotgelbe Farbe der Flamme einer Verbrennung entsteht aus Absorptionseffekten der bei der Verbrennung entstehenden Rußpartike, wobei die rauschende Flamme durch ausreichende Sauerstoffzufuhr die Rußbildung unterbindet. Durch den Verbrennungsprozess entstehen neben C_2 Radikale im Grundzustand ebenfalls solche, die sich im elektronisch angeregten Zustand befinden. Ferner liegen in allen populierten elektronischen Zuständen ebenfalls eine Vielzahl von Schwingungszuständen vor. Die unterschiedlichen Relaxationen der energetisch höher liegenden Elektronischen Zustände in den Grundzustand induziert ein Photoemissionsspektrum, welches für das C_2 Radikal als *Swan Banden* beschrieben wird. Beschränken wir uns auf den relevanten elektronischen Übergang als $d(^3\Pi_g) \rightarrow a(^3\Pi_u)$. Basierend auf der großen Anzahl ebenfalls populierter Schwingungsniveaus in den elektronischen Zuständen resultiert eine Vielzahl von möglichen Übergängen durch Photoemissionen zwischen Schwingungsniveaus im elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand. Unter Annahme keiner großen geometrischen Änderung des C_2 Radikals durch die elektronische Anregung folgt die

ungefähre Äquidistanz der Schwingungsniveaus bezogen auf die beiden betrachteten elektronischen Zustände. Ferner, dass ebenfalls die Progressionen für diskrete $\Delta\nu$ Werte vorliegen, da die Energiedifferenzen sehr ähnlich sind. Es bilden sich also Sequenzen gemäß Abbildung 2.1. Alle Sequenzen ergeben das *Bandensystem* zwischen den beiden elektronischen Zuständen, welches durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\nu = \nu_e + \omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e x'_e(v' + \frac{1}{2})^2 - [\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) - \omega''_e x''_e(v'' + \frac{1}{2})^2] \quad (1)$$

wobei die bekannten Größen der Wellenzahl des Übergangs als ν , die Schwingungsquantenzahlen bezogen auf die elektronischen Zustände ν' , ν'' , die Schwingungskonstanten ω'_e, ω''_e sowie die Anharmonizitätskonsten $\omega'_e x'_e, \omega''_e x''_e$ verwendet wurden. Ebenfalls wird die gängige Notation mit zwei " für den Grundzustand benutzt.

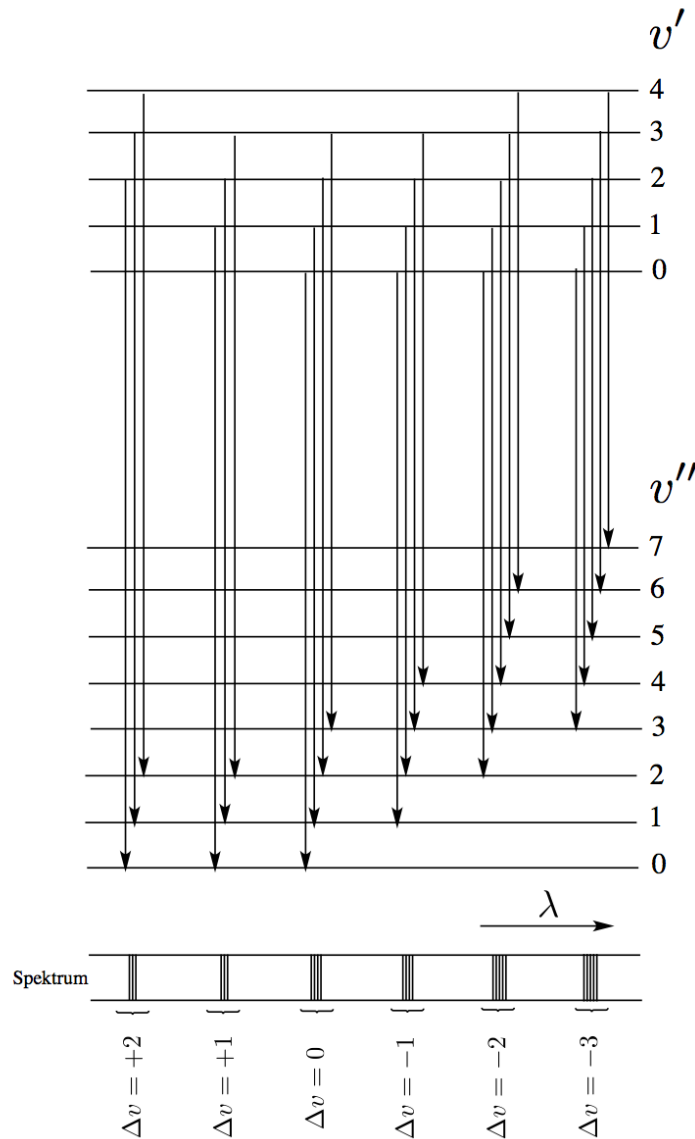


Abbildung 2.1: Energieniveau-Diagramm zur Darstellung der Sequenzen (Diagonalgruppen) in einem Bandensystem

3 Durchführung

Anfangs wurde die anfallende Kalibrierspannung bei 433 mV der Nullten Beugungsordnung einer Natriumdampflampe des Czerny-Turner-Monochromators zu bestimmen. Weiterhin wurde für die Kalibrierung die Na-D2-Linie ($\lambda = 588.9950 \text{ nm}$)^[2] in der ersten Gitterordnung der Lampe bei eine Spannung von 6340 mV bestimmt. Anschließend wurden ein Emissionsspektrum im Bereich von 4445 mV - 6952 mV der erwarteten Swan-Banden (400 nm – 650 nm) einer Bunsenbrennerflamme in der ersten Beugungsordnung des Gitters aufgenommen.

4 Auswertung

Zur genauen Bestimmung, der Relation zwischen der Gitterpositionsspannung und der Wellenzahl wurde das Licht einer Natriumdampflampe an dem verwendeten Czerny-Turner-Monochromators gebeugt und das Spektrum der nullten 4.1 und ersten 4.2 Ordnung aufgenommen.

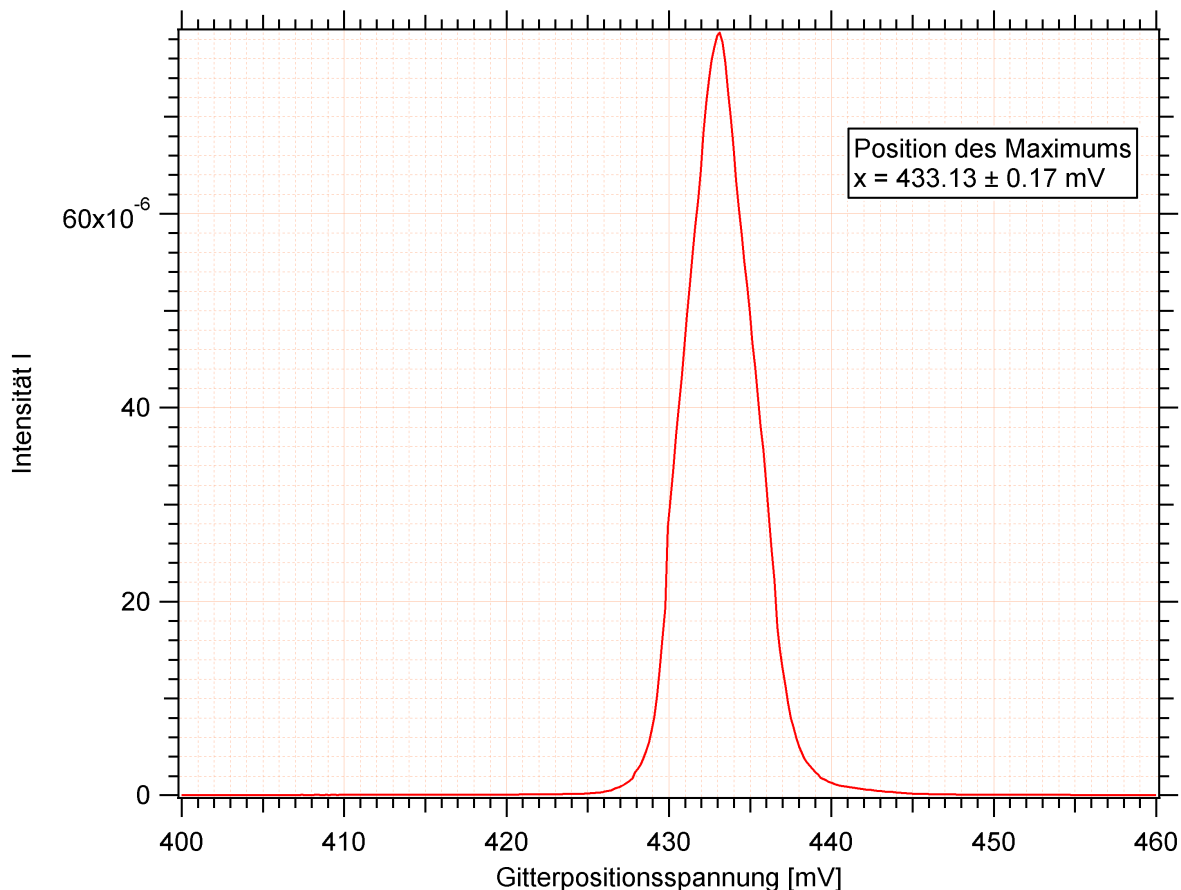


Abbildung 4.1: Emissionsspektrum einer Natriumdampflampe bei der nullten Ordnung. Das Spektrum wurde durch Aufspaltung des Lichts mit einem Czerny-Turner-Monochromator aufgenommen, wobei die Detektion mit einem Photomultiplier erfolgte. Die Daten wurden mittels Igor Pro 6.37 ausgewertet.

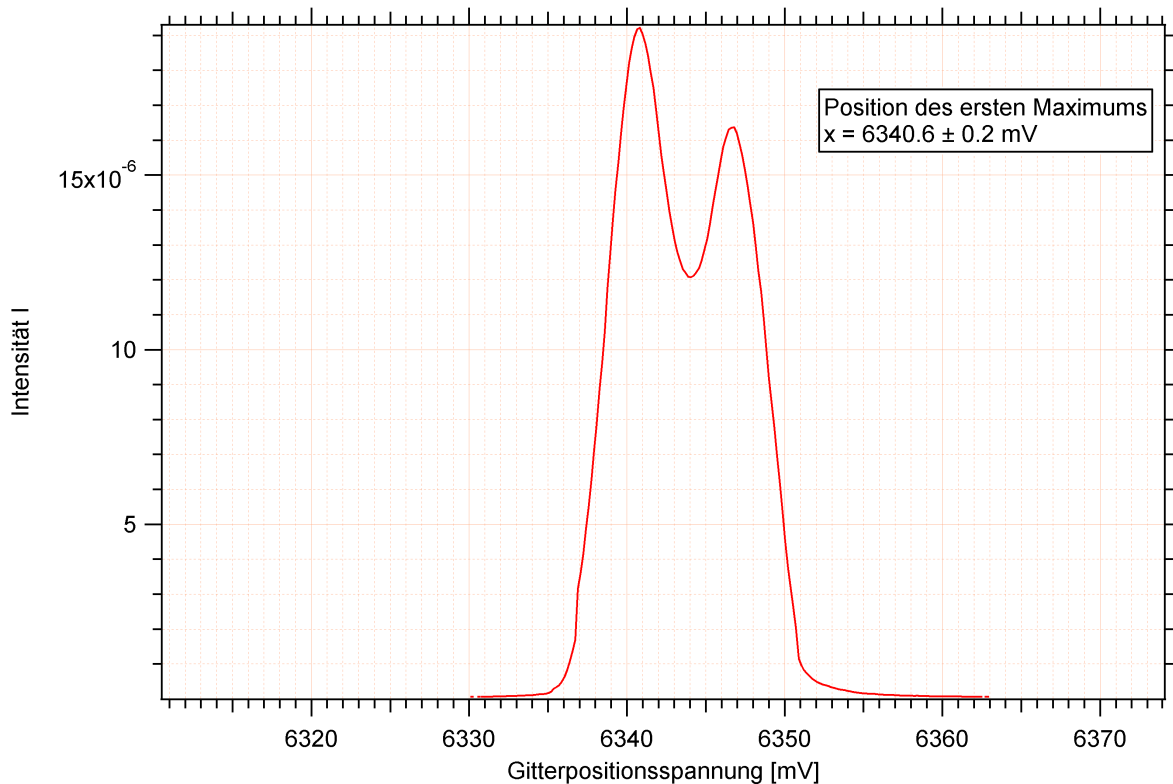


Abbildung 4.2: Emissionsspektrum einer Natriumdampfampe bei der ersten Ordnung. Das Spektrum wurde durch Aufspaltung des Lichts mit einem Czerny-Turner-Monochromator aufgenommen, wobei die Detektion mit einem Photomultiplier erfolgte. Die Daten wurden mittels Igor Pro 6.37 ausgewertet. Der größere Peak entspricht der Natrium-D-2 Linie bei 588.995 nm.

Da die Wellenlängen der Natrium-D-Linien hinreichend bekannt sind, ist es möglich aus der Spannung, die mit der Position des Gitters korreliert, die Änderung der Wellenlänge pro Spannungsänderung zu berechnen.^[3] Außerdem wurde durch die Spannung beim Peak der nullten Ordnung die Verschiebung der Wellenlängenskala zur Spannungsskala bestimmt.

$$\frac{dU}{d\lambda} = \frac{\Delta U}{\Delta \lambda} = \frac{6340.6 \text{ mV} - 433.13 \text{ mV}}{588.995 \text{ nm}} = 10.03 \frac{\text{mV}}{\text{nm}} \quad (2)$$

Der Fehler hierbei berechnet sich additiv gemäß der folgenden Gleichung:

$$\Delta \left(\frac{\Delta U}{\Delta \lambda} \right) = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0.2 \text{ mV} + 0.17 \text{ mV} = 0.37 \text{ mV} \quad (3)$$

Auf dieser Grundlage wurde das Emissionsspektrum 4.3 einer rauschenden Bunsenbrennerflamme aufgenommen, welche mit Butan betrieben wurde. In dem untersuchte Energiebereich, kann die Relaxation des elektronisch angeregten C_2 beobachtet werden.

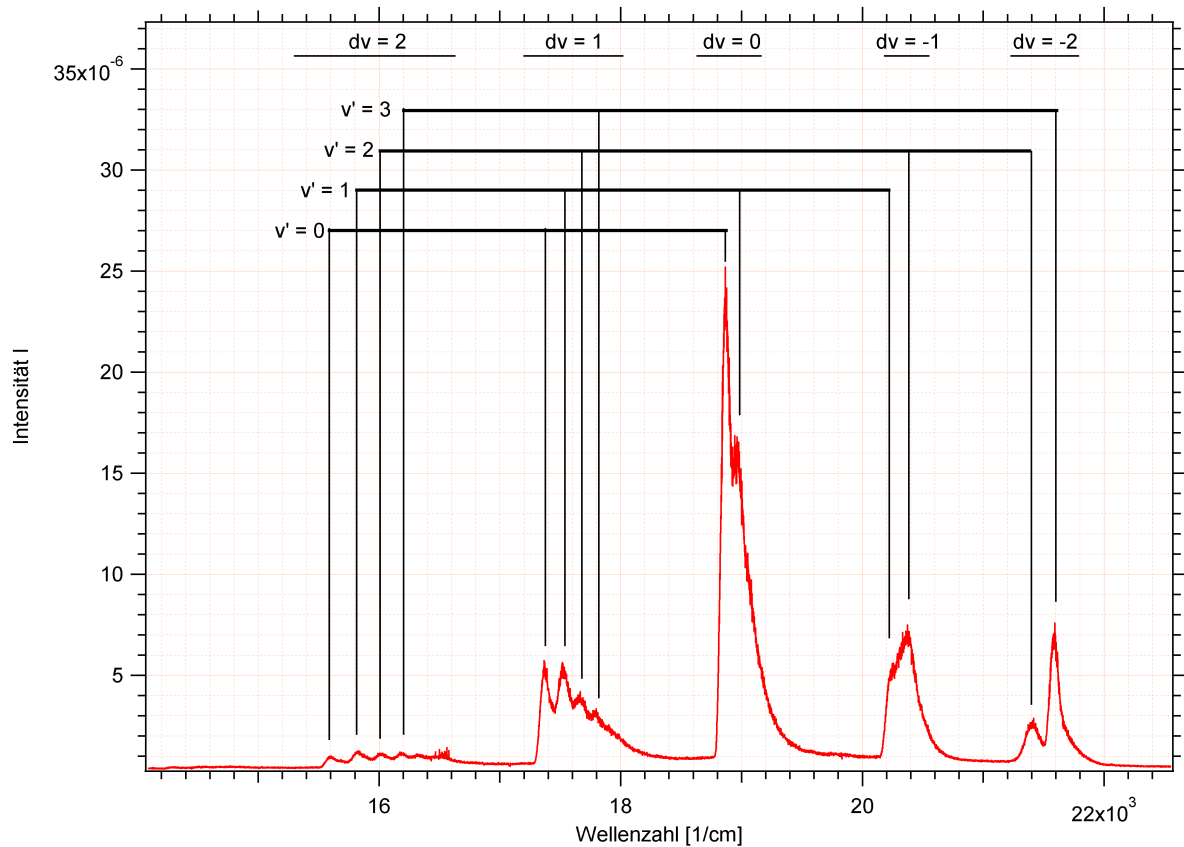


Abbildung 4.3: Emissionsspektrum der Bunsenbrennerflamme. Das Spektrum wurde durch Aufspaltung des Lichts mit einem Czerny-Turner-Monochromator aufgenommen, wobei die Detektion mit einem Photomultiplier erfolgte. Die Daten wurden mittels Igor Pro 6.37 ausgewertet. Die Peaks sind den entsprechenden Übergängen zugeordnet.

Durch die Zuordnung markanter Banden war es möglich mit einer, durch den Praktikumsleiter bereitgestellten, vorimplementierten Routine die gesuchten Konstanten zu finden.^[2] Diese sind ν_e , die harmonischen Schwingungskonstanten und die Anharmonizitätskonstanten des Grund-, sowie des angeregten Zustandes, welche in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse des Fits zur Bestimmung der Konstanten. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Konstante	Messwert	Literatur ^[1]
ν_e	18813 ± 5.45	
ω'_e	1544.7 ± 9.92	1641.35
$\omega'_e x'_e$	25.5 ± 3.0	11.67
ω''_e	1649.2 ± 9.92	1788.22
$\omega''_e x''_e$	28.75 ± 4.18	16.440

Beim Vergleich der angepassten Werte mit den Literaturwerten ist ersichtlich dass die ermittelten Werte nicht verträglich sind, jedoch die Größenordnung in guter Näherung übereinstimmt. Aus diesen Werten wurde nun mit Hilfe von Gleichung 1 die Übergangswellenzahlen weiterer Übergänge berechnet, welche in Tabelle 4.2 dargestellt sind.

Der Fehler berechnet sich im Allgemeinen als totales Differnetial nach allen fehlerbehafteten Größen wie folgt :

$$\delta\nu = \left| \frac{\partial\nu}{\partial\nu_e} \right| \Delta\nu_e + \left| \frac{\partial\nu}{\partial\omega'_e} \right| \Delta\omega'_e + \left| \frac{\partial\nu}{\partial\omega_e x'_e} \right| \Delta\omega_e x'_e + \left| \frac{\partial\nu}{\partial\omega''_e} \right| \Delta\omega''_e + \left| \frac{\partial\nu}{\partial\omega_e x''_e} \right| \Delta\omega_e x''_e \quad (4)$$

Für die in Tabelle 5.1 bestimmten absoluten Fehler ergibt sich also :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_e + \left(v' + \frac{1}{2} \right) \Delta\omega'_e + \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \Delta\omega'_e x'_e + \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \Delta\omega''_e + \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \Delta\omega''_e x''_e \quad (5)$$

Als Beispielrechnung wird $\nu' = 0$ sowie $\nu'' = 0$ gewählt.

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= \left(5.45 + \left(0 + \frac{1}{2} \right) * 9.92 + \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 * 3 + \left(0 + \frac{1}{2} \right) * 9.92 + \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 * 4.18 \right) \text{ cm}^{-1} \\ &= 17.17 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

Tabelle 4.2: Deslandres-Tabelle der beobachteten Übergänge in cm^{-1} . Die Werte gehen aus der Berechnung mit Gleichung 1 hervor

v''/v'	0	1	2	3	4
0	18860 ± 20	20460 ± 35	21990 ± 60		
1	17370 ± 35	18960 ± 50	20500 ± 80	22000 ± 100	
2	15930 ± 55	17520 ± 70	19100 ± 100		
3		16150 ± 100	17700 ± 150		
4			16400 ± 150	17800 ± 200	
5				16500 ± 250	
6					16700 ± 350

5 Zusammenfassung

Durch die Aufnahme des Spektrums von einer rauschenden Butan-Flamme wurden die Übergänge des C_2 – Radikals beobachtet. Die Charakteristischen Konstanten: ν_e , die harmonischen Schwingungskonstanten und die Anharmonizitätskonstanten des Grund, sowie des angeregten Zustandes wurden anschließend mit einer vorimplementierten Routine durch Vorgabe einzelner Banden errechnet.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Ergebnisse des Fits zur Bestimmung der Konstanten. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Konstante	Messwert	Literatur ^[1]
ν_e	18813 ± 5.45	
ω'_e	1544.7 ± 9.92	1641.35
$\omega'_e x'_e$	25.5 ± 3.0	11.67
ω''_e	1649.2 ± 9.92	1788.22
$\omega''_e x''_e$	28.75 ± 4.18	16.440

Durch die erhaltenen Schwingungskonstanten wurde gemäß Formen 1 bestimmt und in Tabelle 4.2 aufgetragen. Die vorliegende Abweichung zu den Literaturwerten lässt sich durch die empirische Wahl der Extrema in Abbildung 4.3 begründen. Diese Extrema bzw. markante Banden wurden zur Bestimmung der Schwingungskonstanten herangezogen. Dieser Fehler kann vermieden werden, indem die *Datenwave* durch einen geeigneten Algorithmus in bestimmten Wellenzahl Bereich auf Extrema analysiert wird. Insbesondere werden Fehler bei der Kalibrierung durch den gesamten Versuch fortgepflanzt, also auch eine zusätzliche Unsicherheit in der Wahl der Extrema, basierend auf einer falschen Skalierung, bewirken.

Literatur

- [1] J. d. P. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, fourth, Wiley-VCH Verlag, 2006.
- [2] G. U. R. Flesch, 2015.
- [3] NIST Chemistry WebBook, NIST WebBook, 2018.