

1 Aufgaben

1. Justierung und Kalibrierung eines Czerny-Turner-Monochromators.
2. Aufnahme des Emissionsspektrums der Flamme eines Bunsenbrenners im Wellenlängenbereich 400-650 nm.
3. Graphische Darstellung des Emissionsspektrums als Funktion der Wellenzahl mit Kennzeichnung der beobachteten Schwingungs-Progressionen.
4. Aufstellen der Deslandres-Tabelle des Bandensystems C_2 ($d(^3\Pi_g) \rightarrow a(^3\Pi_u)$).
5. Bestimmung der Schwingungskonstanten der Zustände $d(^3\Pi_g)$ und $a(^3\Pi_u)$ des C_2 -Radikals.

2 Grundlagen

Machen Sie sich bitte zur Vorbereitung vertraut mit folgenden Fragestellungen aus dem Bereich der Allgemeinen Chemie:

1. Was ist eine Flamme?
2. Welche chemischen Prozesse laufen in einer Flamme ab?
3. Was ist die Ursache der gelben Farbe einer *leuchtenden Brennerflamme*? Wie kommt die *blaue* Farbe einer »nicht-leuchtenden« Bunsenbrenner-Flamme zustande?

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen spielen reaktive Intermediate (freie Radikale) eine entscheidende Rolle [1]. Zu den wichtigsten Radikalen, die bei einer derartigen Verbrennung auftreten, gehören das Hydroxyl-Radikal (OH) und die

Kohlenwasserstofffragmente CH und C₂. Diese Radikale entstehen bei der Verbrennung teilweise in elektronisch angeregten Zuständen. Der Übergang in den jeweiligen elektronischen Grundzustand erfolgt durch Photoemission (radiative Relaxation). Die relevanten radiativen Übergänge elektronisch angeregter Zustän-

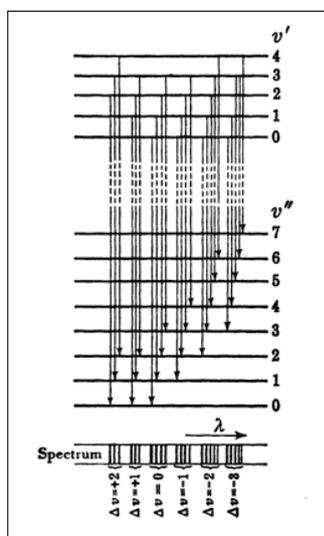


Abbildung 1: Energieniveau-Diagramm zur Darstellung der Sequenzen (Diagonalgruppen) in einem Bandensystem [3].

de der Radikale in der Flamme sind [2]:

- OH: $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$
- CH: $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$
- C₂: $d(^3\Pi_g) \rightarrow a(^3\Pi_u)$

Hinweis: in der älteren Literatur wird der Übergang des C₂ als A → X-Übergang bezeichnet. Die Symmetriebezeichnungen der Zustände sind gleich geblieben.

Die Photoemission aus C₂ wird unter dem Begriff *Swan-Banden* zusammengefasst [3]. Im Folgenden beschränken wir uns auf diese Emission aus C₂.

Die bei den Verbrennungsprozessen entstehenden elektronisch angeregten Radikale weisen zusätzlich eine *Schwingungsanregung* auf. In C₂ sind mehrere Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes populiert. Jeder dieser Zustände kann durch Photoemission in *mehrere* Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes übergehen. Jedem dieser Übergänge entspricht ein Signal

im Emissionsspektrum bei unterschiedlichen Wellenlängen. Die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten werden durch das Franck-Condon-Prinzip festgelegt.

Die Gesamtheit *aller* Übergänge zwischen den beiden elektronischen Zuständen wird *Bandensystem* genannt. Die Gleichung zur Beschreibung eines Bandensystems lautet (es wird die Nomenklatur aus [3] verwendet):

$$\nu = \nu_e + \omega_e' (v' + 1/2) - \omega_e' x_e' (v' + 1/2)^2 - \left[\omega_e'' (v'' + 1/2) - \omega_e'' x_e'' (v'' + 1/2)^2 \right] \quad (1)$$

Hierin ist ν die Wellenzahl des Überganges in der Einheit cm^{-1} , v' ist die Schwingungsquantenzahl im elektronisch angeregten Zustand, v'' die Schwingungsquantenzahl im elektronischen Grundzustand, ω_e' und ω_e'' die harmonischen Schwingungskonstanten in den beiden beteiligten Zuständen; schließlich sind $\omega_e' x_e'$ und $\omega_e'' x_e''$ die Anharmonizitätskonstanten.

Wichtig: Übergänge mit gleichem Δv liegen spektral dicht beieinander und bilden *Sequenzen*, die auch als *Diagonalgruppen* bezeichnet werden. Das entsprechende Energieniveau-Diagramm ist in der Abb. 1 dargestellt.

2.1 Experimenteller Aufbau

Apparative Komponenten.- Das Experiment weist die folgenden Komponenten auf:

1. ein Diodenlaser ($\lambda = 532 \text{ nm}$),
2. eine Natriumdampfampe zur Kalibrierung des Monochromators,
3. ein Propan/Butangas-Brenner (Lötlampe) als Lichtquelle,
4. ein Spalt variabler Breite,
5. eine Plankonvexlinse (Material: Glas BK7) mit einer Brennweite $f=125 \text{ mm}$, zur Fokussierung der Lichtemission aus der Flamme auf den Eintrittsspalt des Monochromators,
6. ein Czerny-Turner-Monochromator (Kratos Schoeffel) mit einer Brennweite $f=250 \text{ mm}$ zur Dispersion der Lichtemission (die lineare Dispersion sowie das Auflösungsvermögen des Monochromators als Funktion der Spaltbreite ist am Monochromator ausgelegt.),
7. ein Photomultiplier zur Detektion des dispergierten Lichtes,

8. ein Picoamperemeter (Keithley) zur Messung des Photostromes,
9. ein Messrechner, der mit der Software „Igor Pro“ ausgestattet ist.

Seitens der Studenten ist zum Versuch mitzubringen: ein Computer (Laptop) mit installierter Software „Igor Pro“. Falls Sie nicht über diese Software verfügen sollten, wenden Sie sich bitte *rechtzeitig* vor dem Versuchstermin an die Praktikumsleitung.

Praktische Durchführung der Messungen.-

1. Die optische Anordnung wird mit Hilfe des Diodenlasers ausgerichtet. Das Laserlicht muss *zentrisch* sowohl den externen Spalt variabler Breite als auch den Eintrittsspalt des Monochromators passieren.
2. Die Nullte Beugungsordnung des Monochromators wird bestimmt. Hierzu wird das Bild des Diodenlasers hinter dem Austrittsspalt des Monochromators betrachtet. Es muss für eine Breite des Eintritts- und des Austrittsspalt des Monochromators von 10 μm völlig symmetrisch aussehen; höhere Beugungsordnungen des Austrittsspalt müssen genau parallel zueinander stehen.
3. Der Monochromator weist einen Analogausgang auf, der eine dem Drehwinkel des Gitters proportionale Spannung ausgibt (Kalibrierspannung). Diese Spannung wird für die vorher bestimmte Nullte Gitterordnung *genau* notiert. Man erwartet eine Spannung von ca. 430 mV.
4. Das Gitter wird manuell oder mittels des in den Monochromator integrierten Motors soweit verfahren, dass die erste Gitterordnung am Austrittsspalt erscheint. Die Gitterpositionsspannung ändert sich mit ca. $\frac{10 \text{ mV}}{\text{nm}}$. Hieraus und aus der Position der Nullten Gitterordnung kann die Position des Gitters für 532-nm-Licht in der ersten Gitterordnung berechnet werden. Die genaue Position der ersten Gitterordnung wird mit dem Auge ermittelt und notiert.
5. Die Justierlinse wird im Abstand $2f$ vor dem Eintrittsspalt auf einer optischen Bank aufgestellt. Im Abstand $4f$ wird ein Spalt variabler Breite auf der optischen Bank aufgestellt. Die Natriumdampf-Lampe wird möglichst nahe hinter den variablen Spalt gestellt, so dass sie diesen ausleuchtet. Der variable Spalt ist damit die eigentliche Lichtquelle.
6. Die Natriumdampf-Lampe wird eingeschaltet. Es dauert einige Zeit, bis sie

hell leuchtet. Es wird mit dem Auge überprüft, dass die Linse das Licht aus der Natriumdampf-Lampe auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Hierzu müssen sich der Eintrittsspalt, die Linse und die Flamme auf derselben optischen Achse befinden (der Austrittsspalt liegt dann ebenfalls auf dieser Achse). Es wird mit dem Auge überprüft, dass in der ersten Gitterordnung das Licht der Lampe durch den Austrittsspalt gelangt. Durch Variieren der Position von Linse und Natriumdampf-Lampe wird unter Beobachtung mit dem Auge die Helligkeit maximiert.

7. Der Photomultiplier wird in Gegenwart des Assistenten an den Austrittsspalt des Monochromators geschraubt.
8. Der Eintrittsspalt und der Dispersionsspalt des Monochromators werden auf eine Spaltbreite von 10 μm eingestellt.
9. Der Analog-Ausgang des Picoamperemeters wird über eine serielle Schnittstelle (RS-232, COM-Port) mit dem entsprechenden Eingang des Messrechners verbunden.
10. Die Nullte Gitterordnung des Monochromators entspricht einem Analog-Signal von ungefähr 0,4 V. Das Gitter wird manuell verfahren, bis die Kalibrierspannung einen Wert von ca. 0,35 V aufweist. Mit einer Fahrgeschwindigkeit von 2 nm/min (Fahrtrichtung zu positiven Kalibrierspannungen) wird ein Spektrum der Natriumlampe im Kalibrierspannungsbereich 0,35-0,5 V aufgenommen, um die genaue Position der Nullten Gitterordnung zu bestimmen. Diese Position entspricht dem Maximalwert des Photostromes. Das Spektrum wird abgespeichert und muss protokolliert werden.
11. Das Emissionsspektrum der Natriumlampe wird in der ersten Gitterordnung aufgenommen. Das gelbe Licht der Natriumlampe weist eine Wellenlänge von 588,9950 nm (Na-D2-Linie) und 589,592 nm auf (Natrium-D1-Linie). Die beiden Linien lassen sich mit dem zur Verfügung stehenden Monochromator bei geringer Spaltbreite auftrennen.
12. Die Natriumlampe wird durch eine Lötlampe ersetzt, die so an einem Stativ befestigt wird, dass die Flamme horizontal ausgerichtet ist und den variablen Spalt gut ausleuchtet. Der Abstand der Flamme zum Spalt soll 1 cm nicht unterschreiten. Es wird wiederum mit dem Auge überprüft, dass Licht aus der Flammenemission auf den Eintrittsspalt fokussiert wird.
13. Es werden die folgenden spektralen Ausschnitte aus dem Emissionsspektrum der Flamme in der ersten Beugungsordnung des Gitters aufgenommen (Schrittgeschwindigkeit 2 nm/min):

- 455-476 nm;
- 488-520 nm;
- 525-540 nm.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses müssen alle Spektren u.U. mehrfach aufgenommen und auf dem Rechner addiert werden (Igor).

3 Auswertung

1. Kalibrierung des Monochromators.- Zur Kalibrierung werden die notierten Spannungen in der Nullten Ordnung des Monochromators sowie der Spannung im Maximum der Na-D2-Linie genutzt. Gehen Sie wie folgt vor:

Bestimmen Sie $\frac{\Delta U}{\Delta \lambda}$. Nutzen Sie hierfür U_0 (Spannung bei der Nullten Gitterordnung, entsprechend $\lambda = 0$) und $U_{\text{Na-D2}}$ (Spannung bei der Wellenlänge der Na-D2-Linie, 588,995 nm). Wir setzen voraus, dass der Zusammenhang zwischen U und λ für den Monochromator über dem gesamten Wellenlängenbereich linear bleibt. Dann ist $\frac{\Delta U}{\Delta \lambda} = \frac{dU}{d\lambda}$. Der Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ und ausgelesener Spannung U ist wie folgt gegeben (Linearität vorausgesetzt):

$$U(\lambda) = U_0 + \frac{dU}{d\lambda} \cdot \lambda.$$

bzw.

$$\lambda = \frac{U(\lambda) - U_0}{\left(\frac{dU}{d\lambda}\right)}.$$

2. Es wird eine Übersichtsgraphik erzeugt, die die akkumulierten Spektren aller oben genannter Bereiche mit der Wellenzahl in cm^{-1} als Abszisse enthält. Hierzu ist eine Umrechnung der Wellenlänge (nm) in Wellenzahl (cm^{-1}) erforderlich.
3. Es wird mit einem Tabellenkalkulationsprogramm eine Tabelle erzeugt, deren Zeilen den gefundenen Werten von v' und deren Spalten den Werten von v'' entsprechen (Deslandres-Tabelle). In die Tabelle werden die Wellenzahlen der beobachteten Übergänge in der Einheit cm^{-1} eingetragen. (Hinweis: die intensivste Bande des Spektrums entspricht dem 0-0-Übergang in C₂, der nächst-kürzerwellige Übergang entspricht $v' = 1 \rightarrow v'' = 1$ [2]. Die erstellte Graphik ist mit Zuordnungen der Schwingungsübergänge des $d \rightarrow a$

Bandensystems zu versehen.

- Die molekularen Konstanten ν_e , ω_e und $\omega_e x_e$ sind für die beiden Zustände des d-a-Überganges zu bestimmen. Da nach derzeitiger Auffassung der a-Zustand nicht der Grundzustand ist, entspricht ν_e der Energiedifferenz der elektronischen Zustände. Zur Berechnung ist die Gleichung 1 zu verwenden. Die Gleichung enthält fünf unbekannte Größen. Da für ca. 12 Banden die Positionen sowie die entsprechenden Wertepaare (v' , v'') aus den Messungen bekannt sind, ist das Gleichungssystem überbestimmt und die unbekannten Größen können ermittelt werden. Hierzu wird Gl. 1 formal als stetige Funktion zweier Variabler v_1 und v_2 aufgefasst, die physikalisch nur für ganzzahlige Werte von v_1 und v_2 sinnvoll ist. Eine in der Software Igor Pro lauffähige Routine zur Ermittlung der molekularen Konstanten im Rahmen einer Levenberg-Marquardt-Anpassung wird den Studenten zur Verfügung gestellt. Die molekularen Konstanten sind einschließlich des Fehlers tabellarisch aufzuführen und mit Literaturdaten zu vergleichen.

4 Literatur

- M. Liberman, *Introduction to Physics and Chemistry of Combustion*, Springer, Berlin 2008.
- A. Tanabashi, T. Hirao, T. Amano, P. F. Bernath, *Astrophys. J.* **169**, 472 (2007) und dort zitierte Literatur.
- G. Herzberg, *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals - An Introduction to Molecular Spectroscopy*, Cornell University Press, Ithaca 1971; Nachdruck Dover, New York 2012.

5 Anhang

Folgende Anpassungsfunktion zur Auswertung der Messdaten nach Gl. 1 kann genutzt werden, wenn IGOR PRO als Analyseprogramm verwendet wird:

```
function BandSystem(w, x1, x2) : FitFunc //multivariate Fitfunktion  
wave w
```

```
variable x1,x2 //Schwingungsquantenzahlen
// w[0] = nu_e //Differenz der Minima der Pot.-Töpfe
// w[1] = omega_e1 //Schwingungskonstante d-Zustand
// w[2] = omega_e_x_e1 //anharm. Konst. d-Zustand
// w[3] = omega_e2 //Schwingungskonstante a-Zustand
// w[4] = omega_e_x_e2 //anharm. Konstante a-Zustand
variable nu_e = w[0]
variable omega_e1=w[1]
variable omega_e_x_e1=w[2]
variable omega_e2=w[3]
variable omega_e_x_e2=w[4]

return nu_e +omega_e1*(x1+.5) - omega_e_x_e1*(x1+0.5)^2 -
(omega_e2 * (x2+.5) - omega_e_x_e2 * (x2+.5)^2)

// die beiden letzten Zeilen muessen als EINE ZEILE
// nach Igor kopiert werden.
// Sie entsprechen Gl. 1 in dieser Skripte.
end
```

Anwendung.-

1. Erzeugen Sie in Igor eine dreispaltige Tabelle. Die erste Spalte enthält die Wellenzahlen der Banden, die zweite enthält die Schwingungsquantenzahl des d-Zustandes, die dritte diejenige des a-Zustandes für den in der ersten Spalte angegebenen Übergang.
2. Nennen Sie die diesen Spalten entsprechenden Waves sinnvollerweise: `cmWave`, `v1wave`, `v2wave`.
3. Übertragen Sie das oben angegebene Programm in das `Procedure Window` von Igor (Igor → Windows → Procedure Windows → Procedure Window).
4. Kompilieren Sie die Procedure (Button `Compile` rechts unten im Procedure Window klicken.)
5. Igor → Analysis → Curve Fitting...
6. Wählen Sie im Register „Function and Data“ die eingegebene Funktion aus im Popup-Menü *Function* aus. Sie müssen hierzu in diesem Popup-Menü den

Eintrag `Show Multivariate Functions` aktivieren, da die Fitfunktion sonst nicht angezeigt wird.

7. Wählen Sie unter *Y Data* die Wave `cmWave` aus.
8. Wählen Sie unter *X Data* die Waves `v1Wave` und `v2Wave` aus.
9. Geben Sie im Reiter *Coefficients* sinnvolle Startwerte für Ihre Parameter an. Die folgenden Zahlenwerte mögen probiert werden: $\nu_e = 19000 \pm 2000$; $\omega_e' = 1800 \pm 200$; $\omega_e x_e' = 15 \pm 5$; $\omega_e'' = 1650 \pm 100$; $\omega_e x_e'' = 12 \pm 5$.
10. Klicken Sie auf den Button *Do it*.

Igor sollte nun einen Least-Square-Fit mit Ihren Daten durchführen und die mit Ihren Daten am besten vereinbaren Parameter (= molekulare Konstanten) ermitteln.

Stellen Sie Ihre Daten sowie die von Igor ausgegebenen Fehler in einer Tabelle dar und vergleichen Sie in dieser Tabelle die Daten mit Literaturangaben. Das *webbook* des *National Institute of Standards* (NIST) kann hierfür hilfreich sein.

Literatur

1. B.P. Straughan, S. Walker (ed.), *Spectroscopy Volume Three*, Chapman and Hall, London 1976.
2. _____

Version 1 — R. Flesch, N. Wille, Dezember 2013

Version 1.1 – R. Flesch, Juni 2015

Version 1.2 – R. Flesch, Juli 2015

Version 1.2.1 – R. Flesch, G. Ulrich, Juli 2015