



Technische
Hochschule
Wildau
*Technical University
of Applied Sciences*

EcoPhotonics

Hochaufgelöste Laserspektroskopie zur Kontrolle und Optimierung von Verbrennungsprozessen

Joscha Haefke

- Motivation
- Kurzer Ausflug in die Molekülspektroskopie
- Simulation der Spektren von CO und O₂ als Funktion der Temperatur
- Messaufbau und Nachweis von O₂
- Überlappungsproblematik durch andere Gase des Verbrennungsprozesses
- Schlussfolgerung und Ausblick

- Projekt mit der Firma STG Combustion Control GmbH & Co KG
- Ziel: Optimierung von Verbrennungsprozessen in Glasschmelzöfen

- Glasschmelzprozesse sind sehr energieintensiv
- Hoher Verbrauch fossiler Brennstoffe z.B. Erdgas
- Optimierung des Verbrennungsprozesses führt zu Kosten- und Emissionsminderung
- O₂- und CO-Konzentration sind Indikatoren für die Güte des Verbrennungsprozesses
 - Niedriger Anteil besserer Verbrennungsprozess

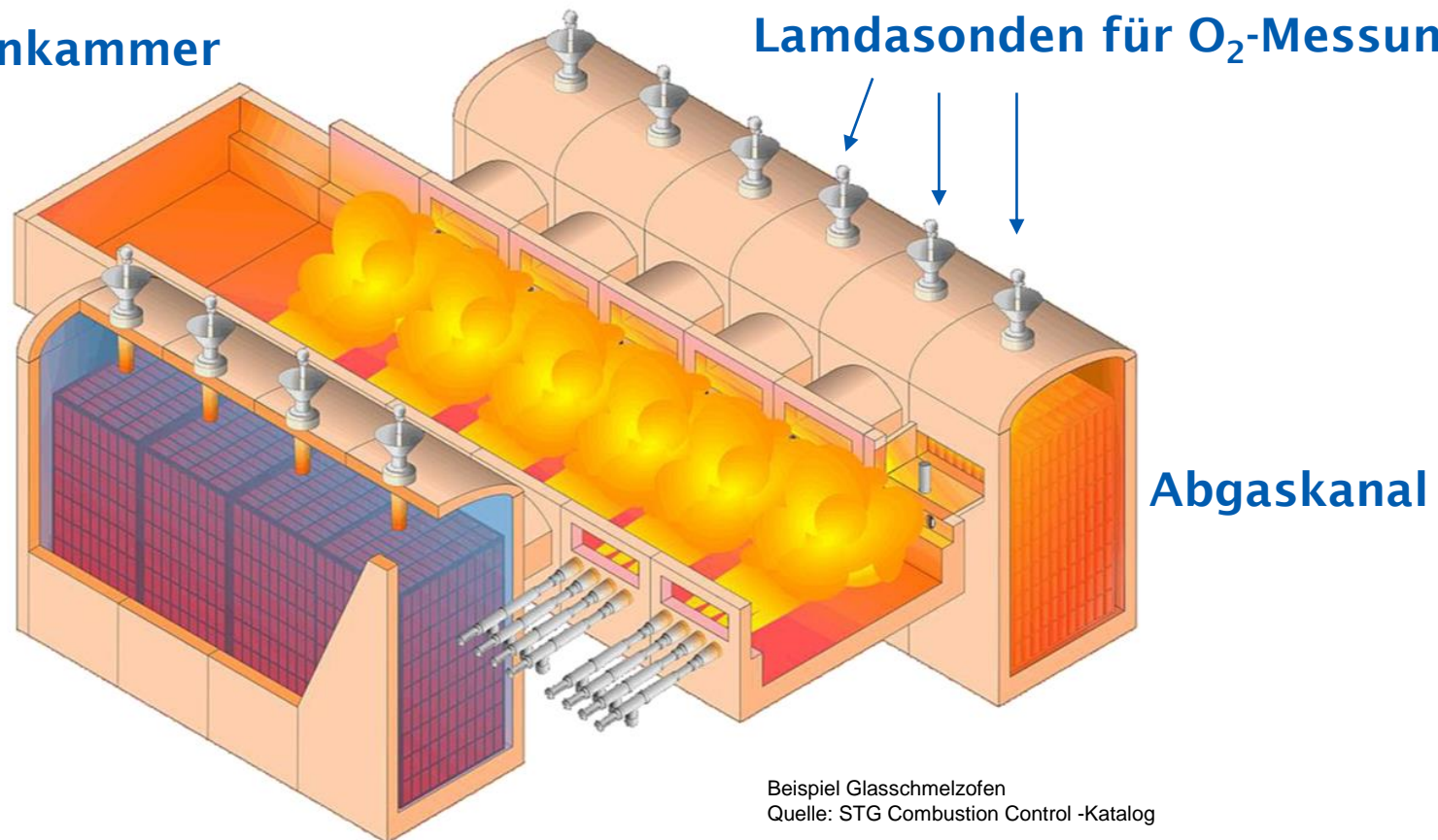
Herausforderung:

Messung der O₂- und CO-Konzentration

Beispiel Glasschmelzofen

Brennkammer

Lamdasonden für O₂-Messung

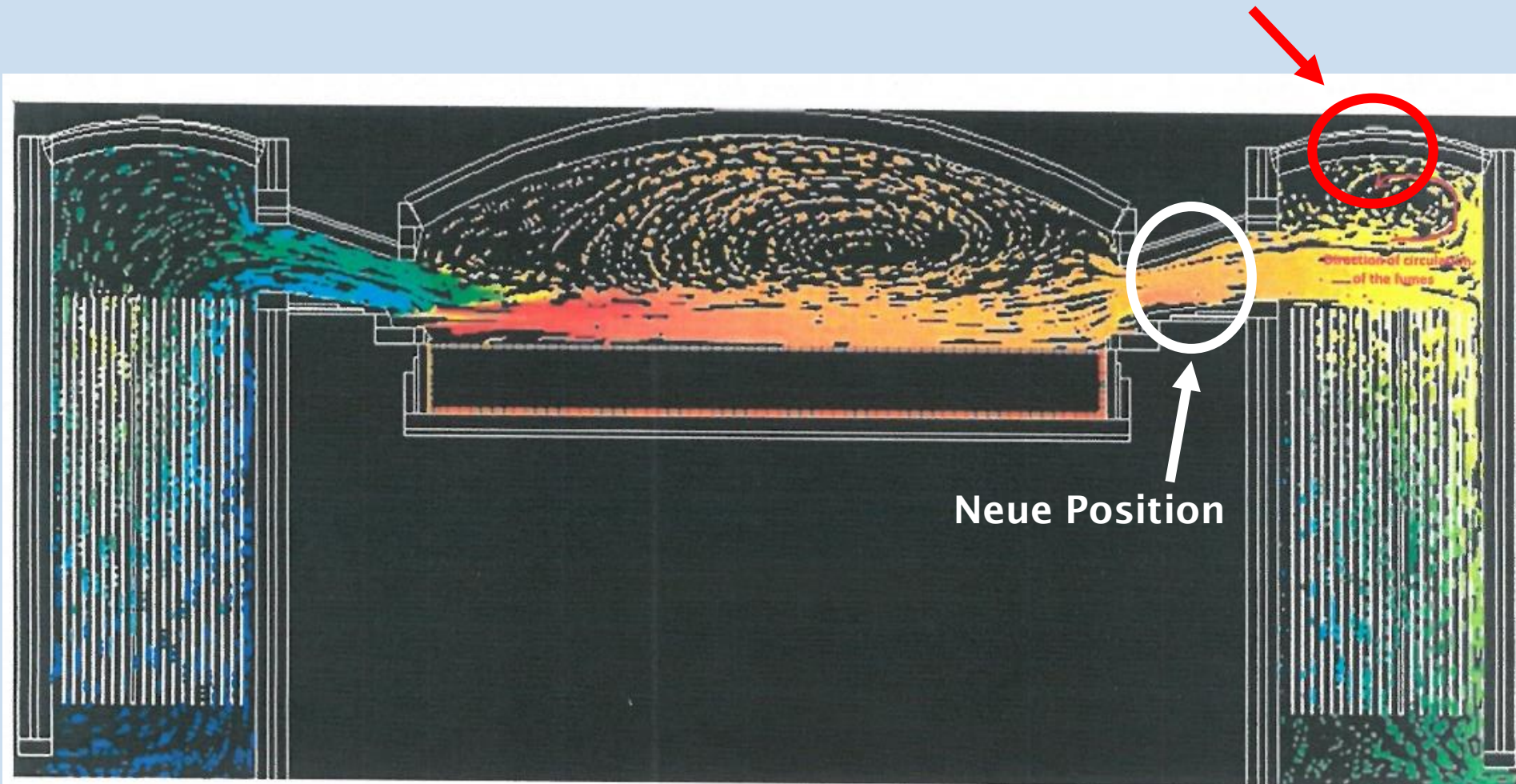


Beispiel Glasschmelzofen
Quelle: STG Combustion Control -Katalog

Herausforderung:

Messung der O₂- und CO-Konzentration

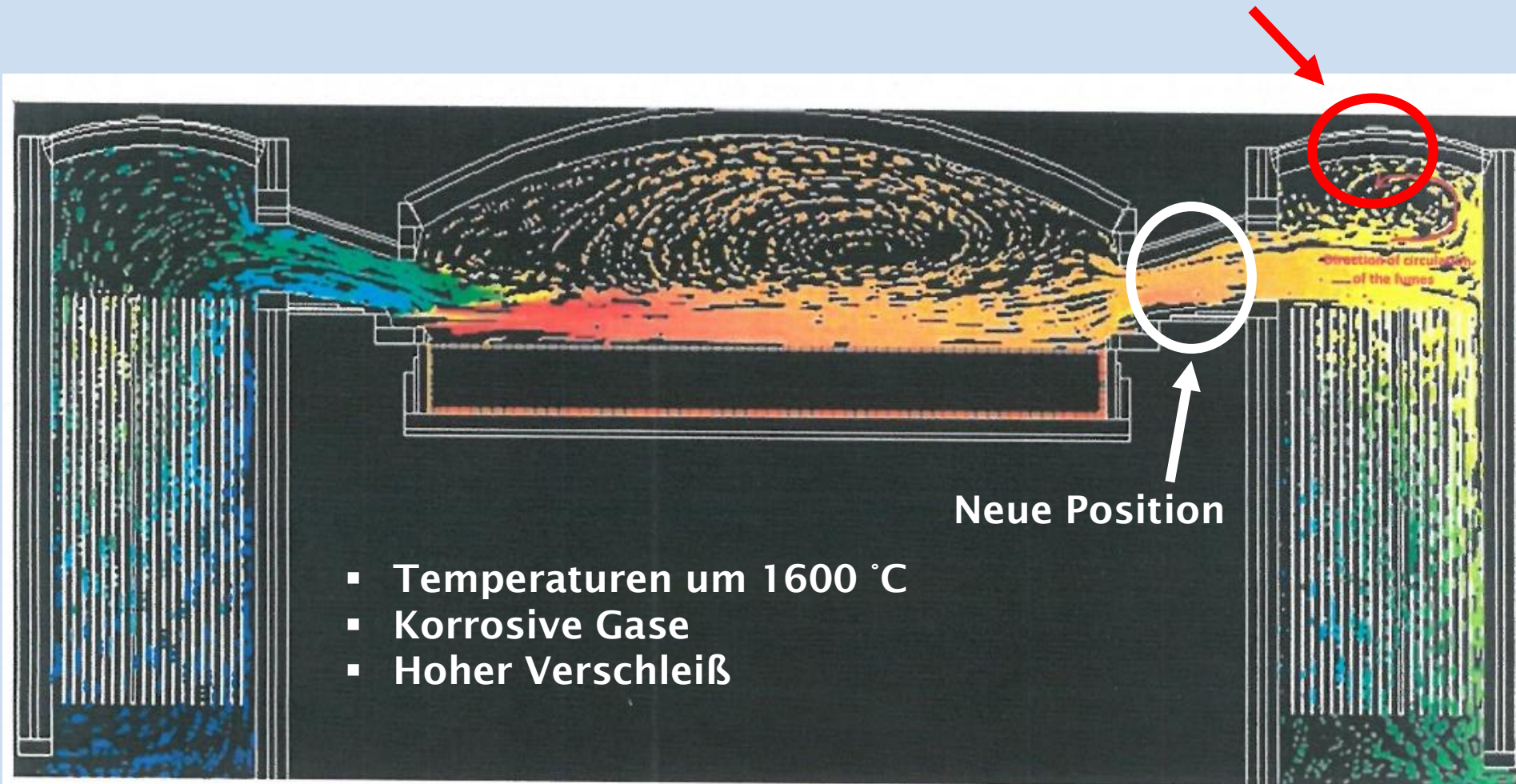
Bisheriger Messplatz mit Lamdasonden



Herausforderung:

Messung der O₂- und CO-Konzentration

Bisheriger Messplatz mit Lamdasonden



Herausforderung:

Messung der O₂- und CO-Konzentration

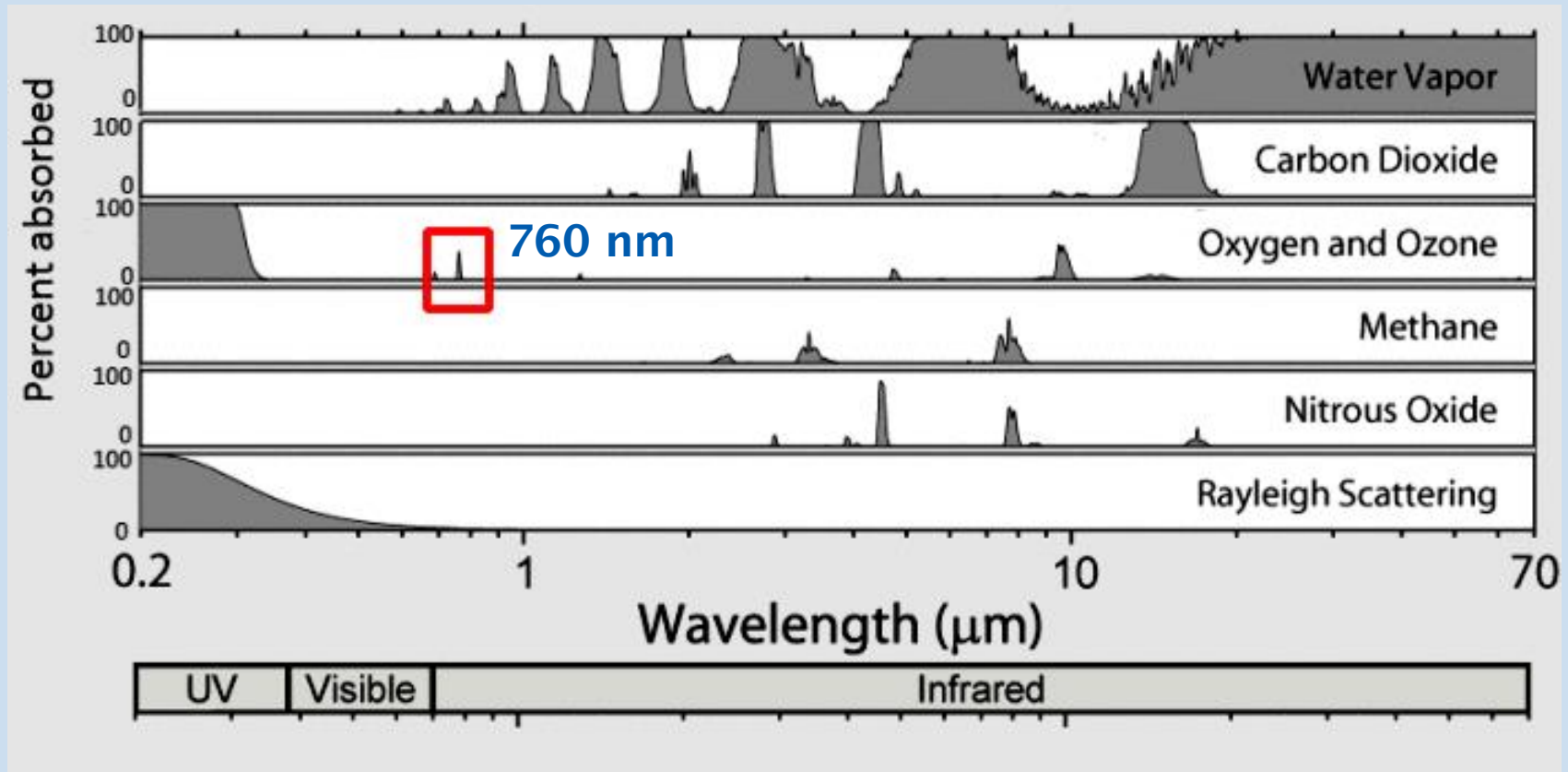


- Lösungsansatz: Berührungslose Messung basierend auf TDLAS (tunable diode laser absorption spectroscopy)

Auswahl des Spektralbereichs

Auswahl des Spektralbereichs

O₂



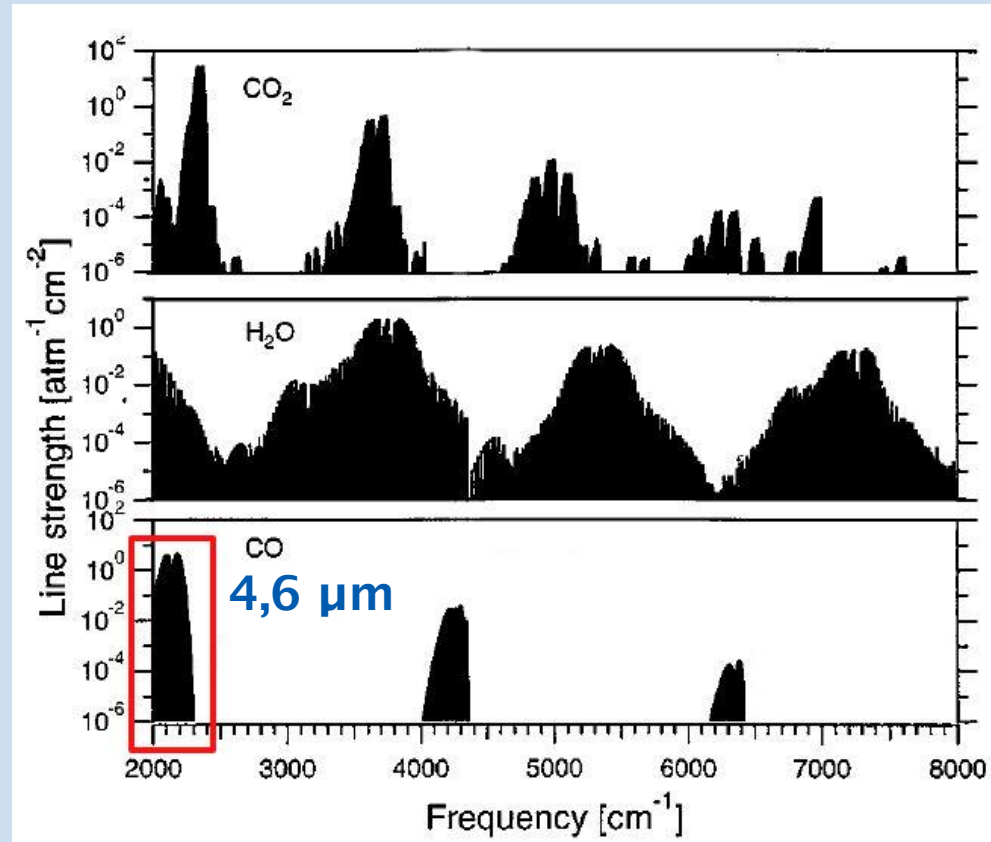
<https://wattsupwiththat.com/2017/11/19/radiative-heat-transfer-by-co2-or-whats-the-quality-of-your-radiation>

✓ keine Überlappungen mit anderen Gasen

- Übergang mit geringer Intensität

Auswahl des Spektralbereichs

CO



J. Wang und Mikhail Maiorov, "In situ combustion measurements of CO with diode-laser absorption near 2,3 μm", Optical Society of America, Department of Mechanical Engineering, High Temperature Gasdynamics Laboratory, Stanford University, 2000

- ✓ Übergang mit höherer Intensität - Überlappungen mit anderen Gasen des Verbrennungsprozesses

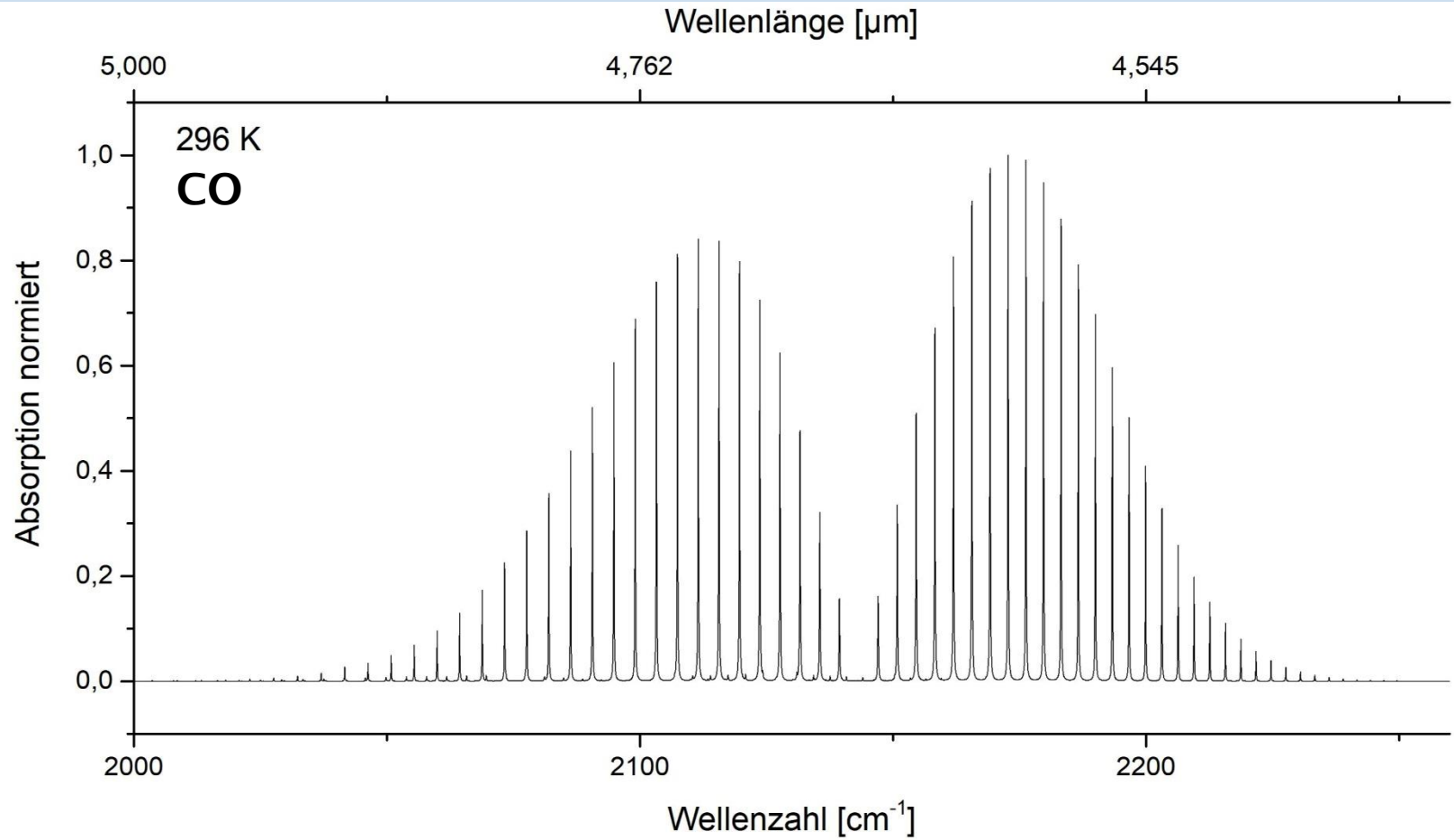


Technische
Hochschule
Wildau
*Technical University
of Applied Sciences*

Simulation der Spektren

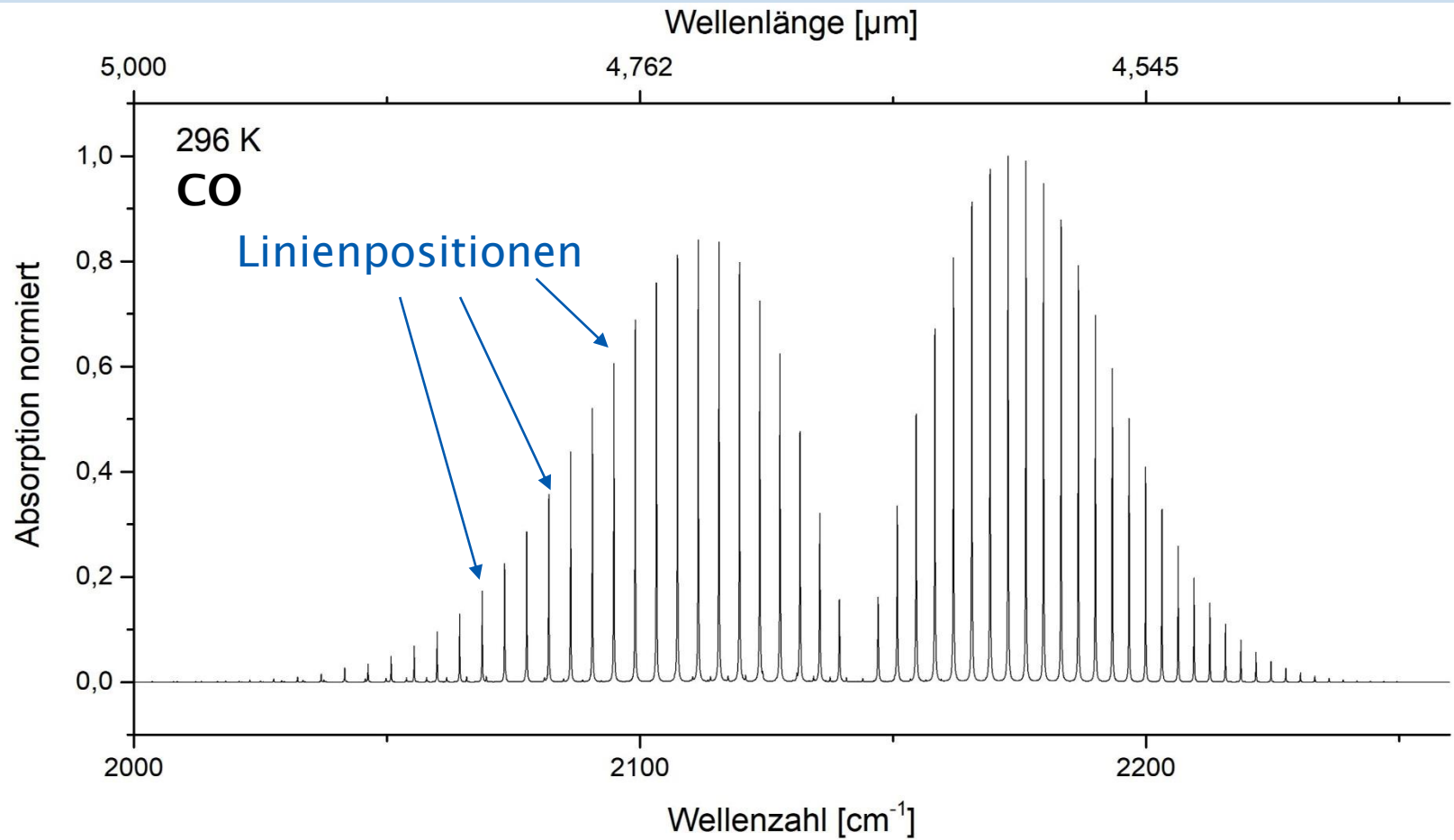
Simulation der Spektren

Beispielspektrum CO



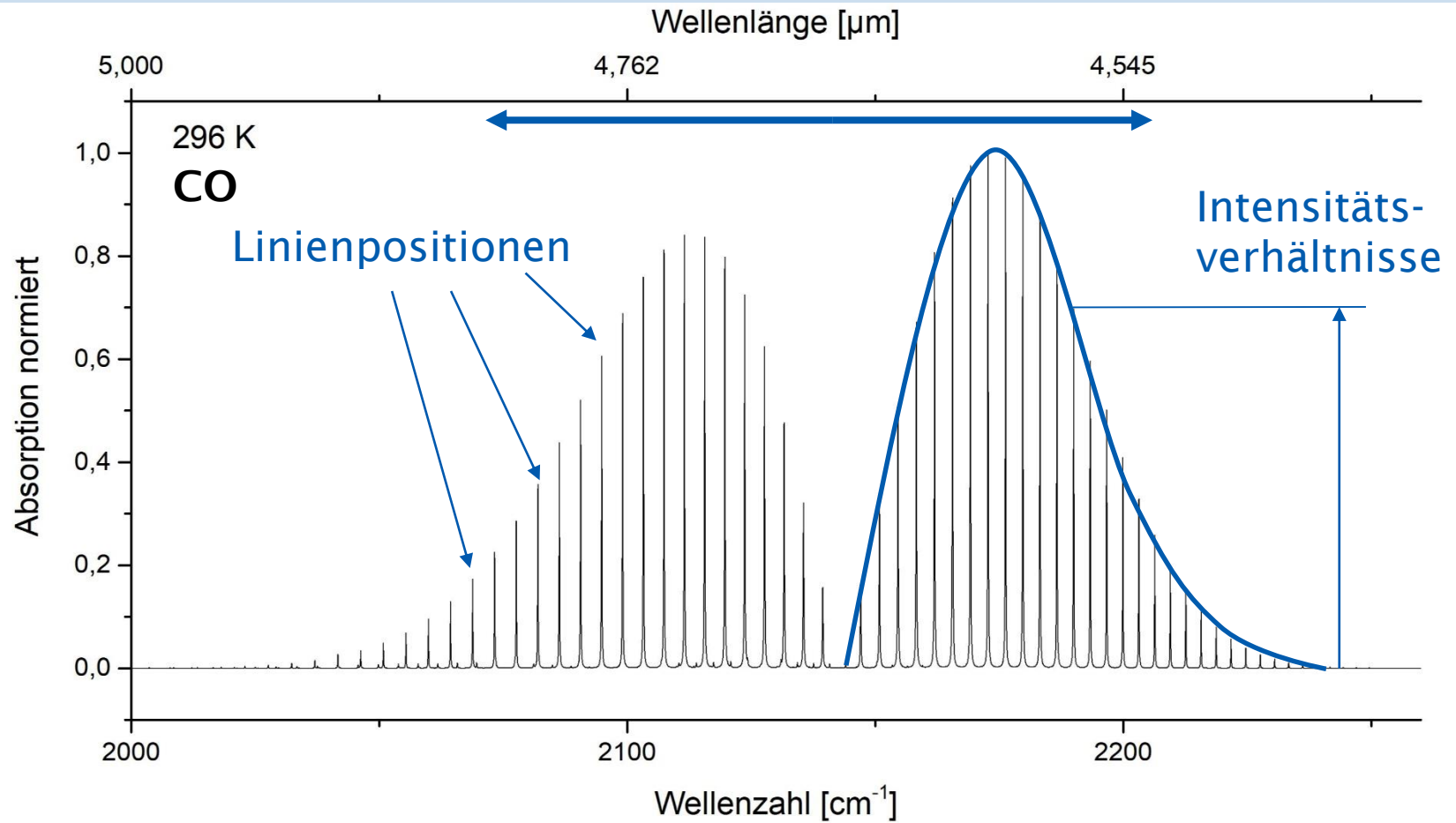
Simulation der Spektren

Beispielspektrum CO



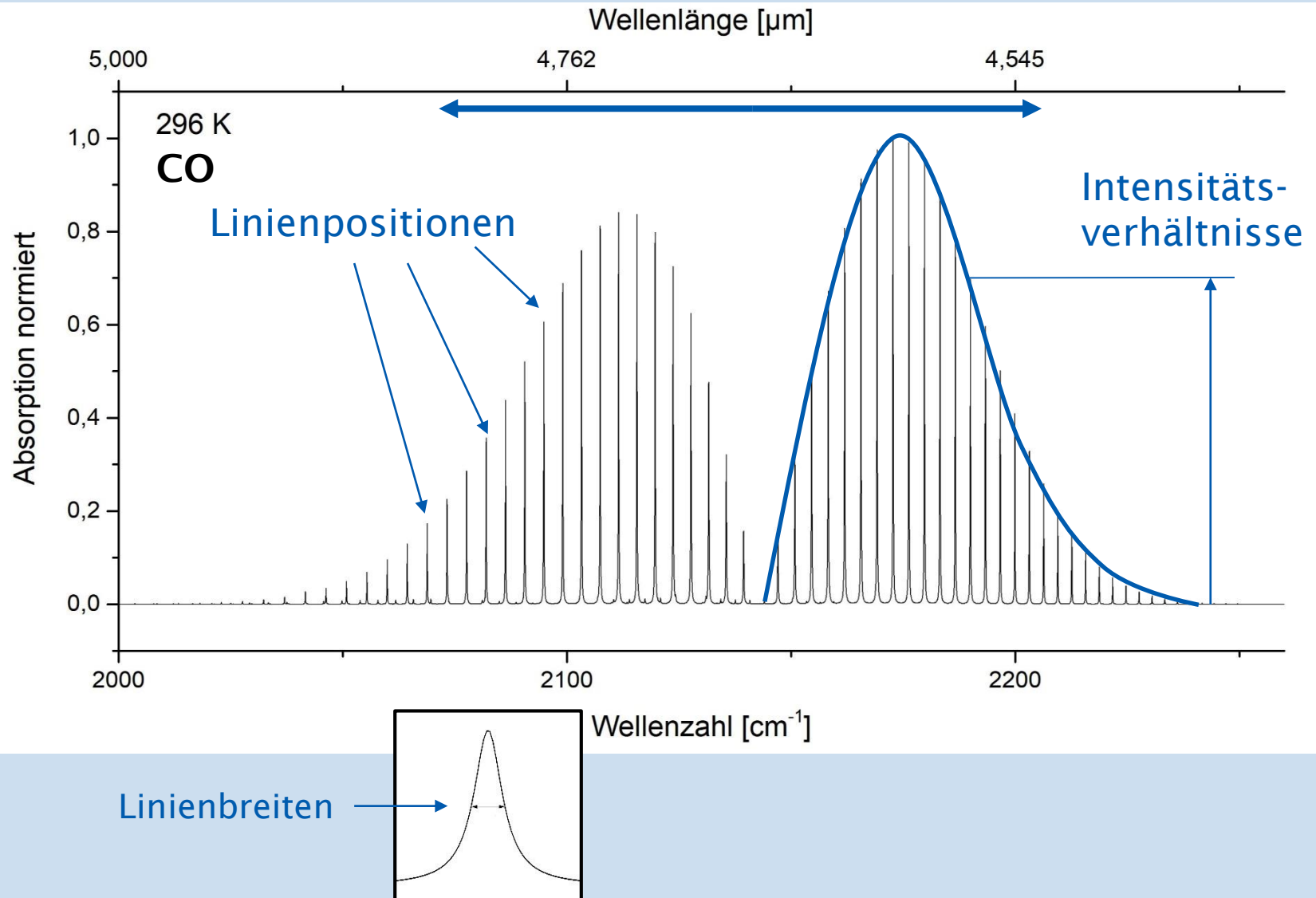
Simulation der Spektren

Beispielspektrum CO



Simulation der Spektren

Beispielspektrum CO



Simulation der Spektren

Linienpositionen

Energie der Molekülzustände setzt sich zusammen aus:

- Energie der elektronischen Anregung E_{elec}
- Vibrationsenergie E_{vib}
- Rotationsenergie E_{rot}

Simulation der Spektren

Linienpositionen

Energie der Molekülzustände setzt sich zusammen aus:

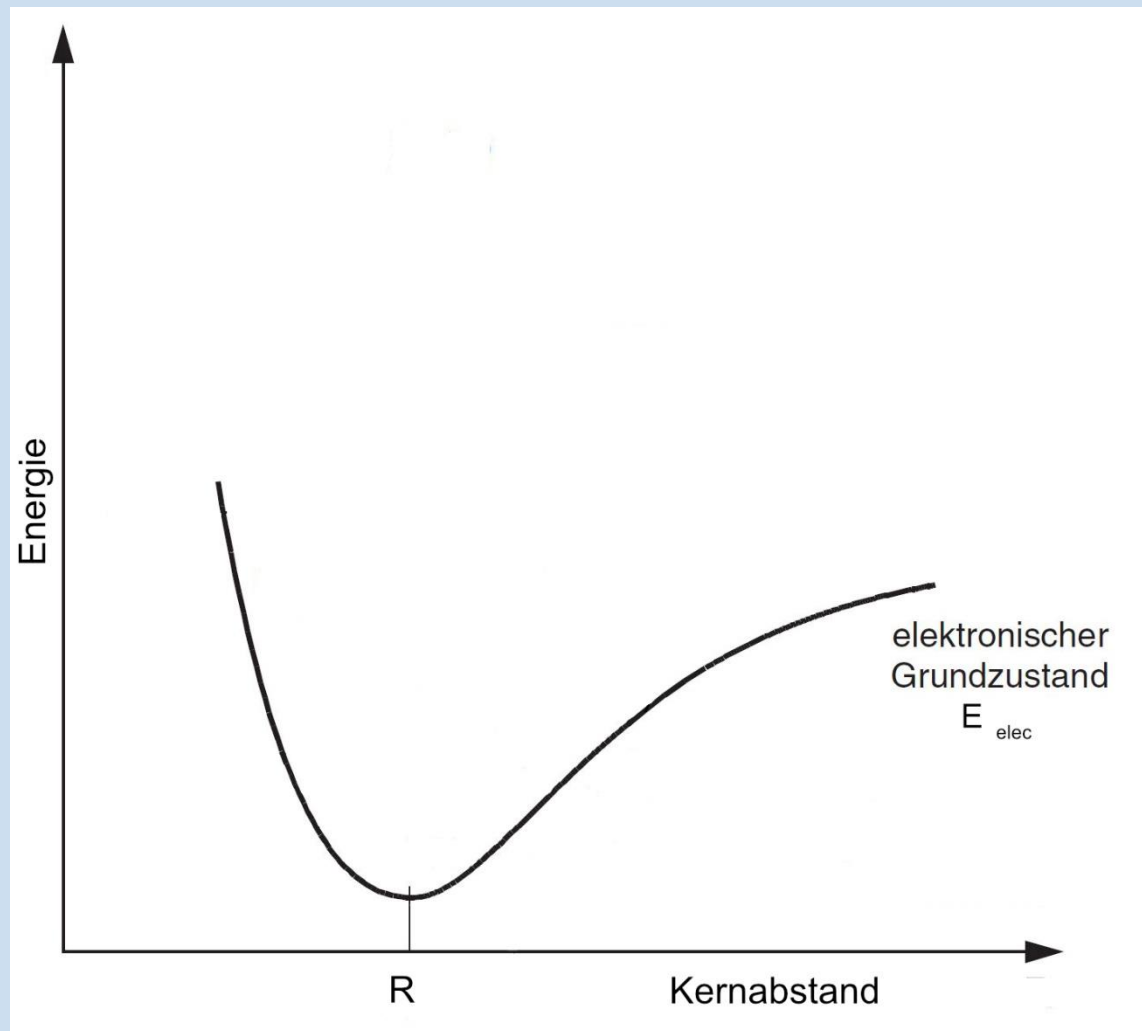
- Energie der elektronischen Anregung E_{elec}
- Vibrationsenergie E_{vib}
- Rotationsenergie E_{rot}

Energie der absorbierten Photonen berechnet sich entsprechend nach der Energiedifferenz der beteiligten Molekülzustände:

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

Simulation der Spektren

Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls

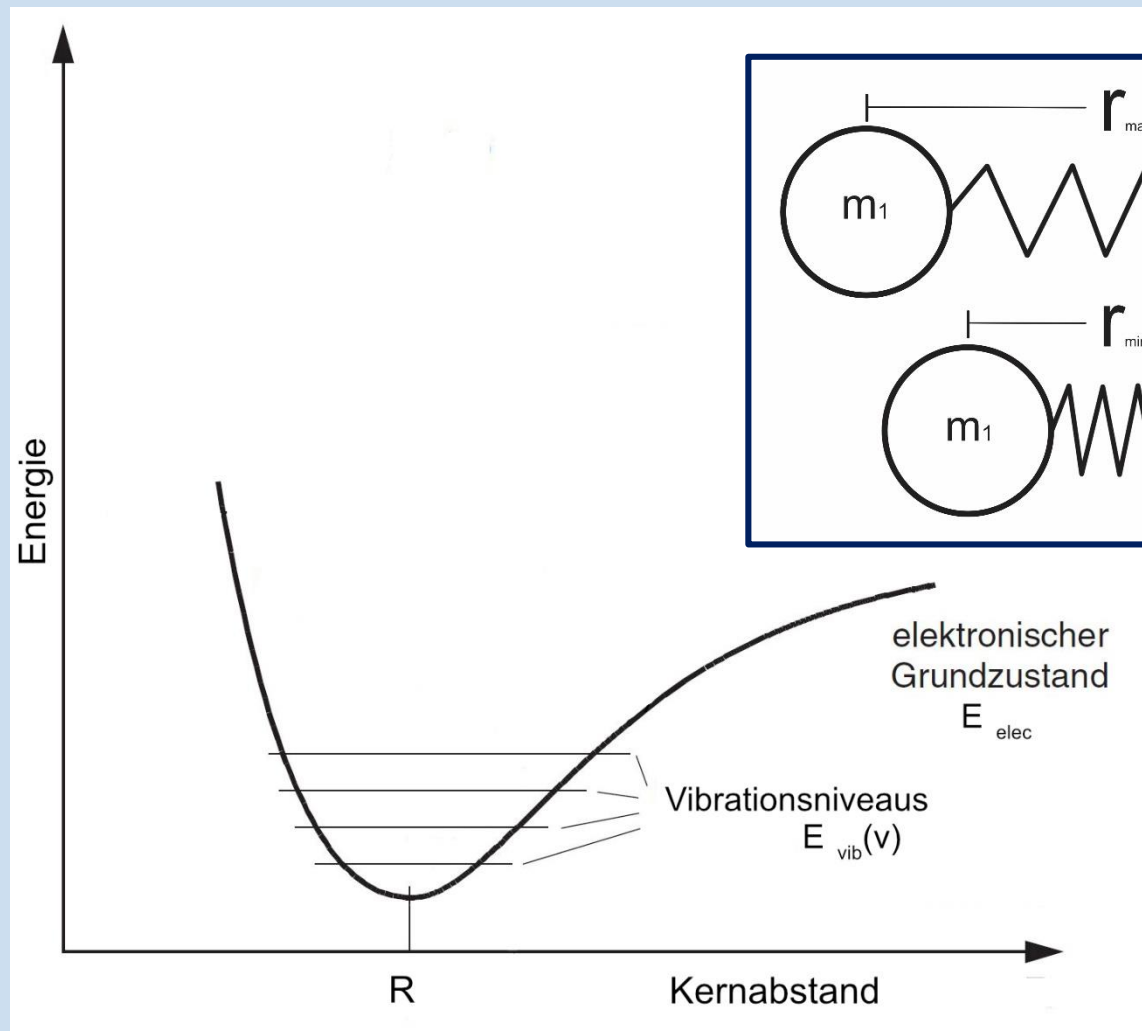


W.Demtröder: Molekülphysik, Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}$$

Simulation der Spektren

Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls

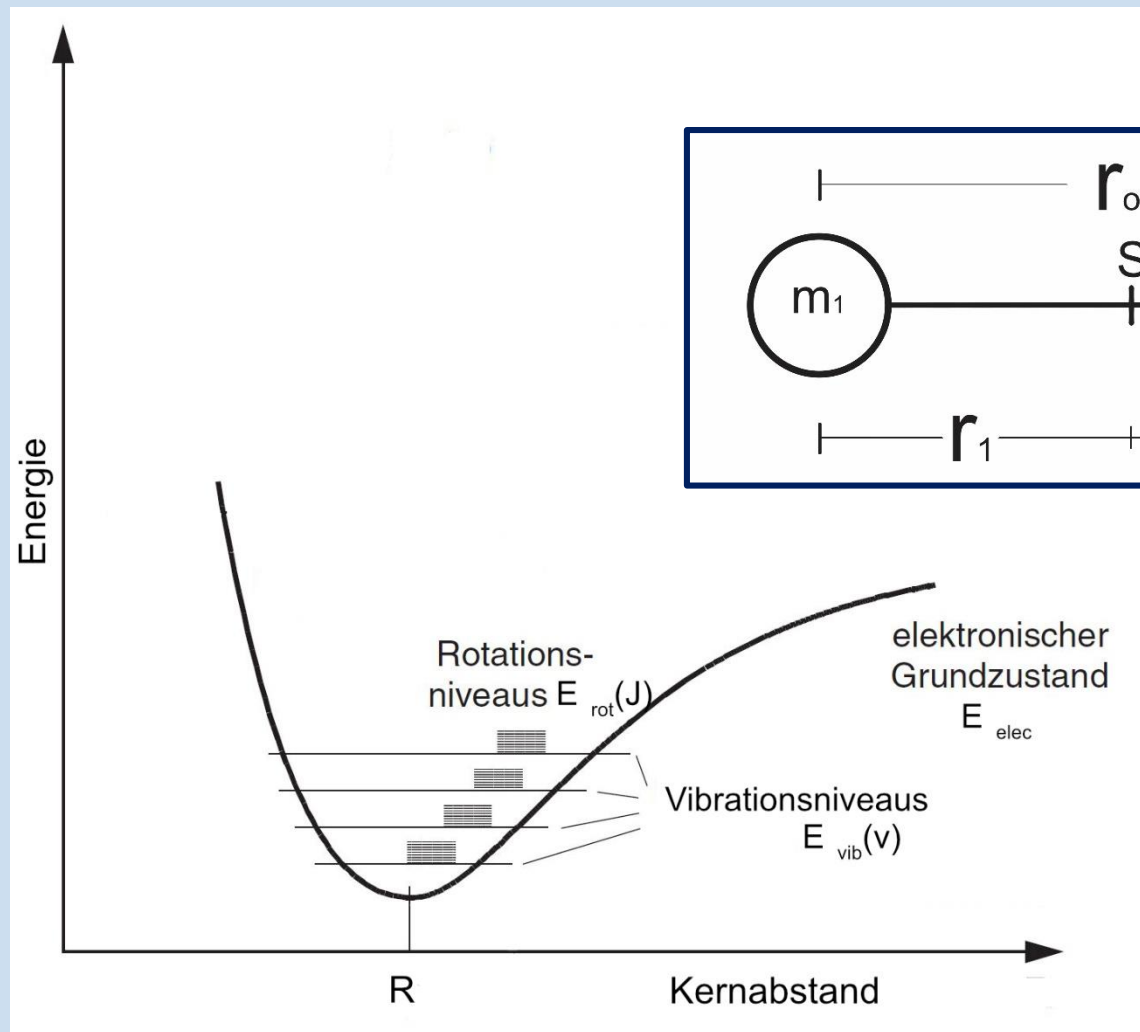


W.Demtröder: Molekülphysik, Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}$$

Simulation der Spektren

Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls

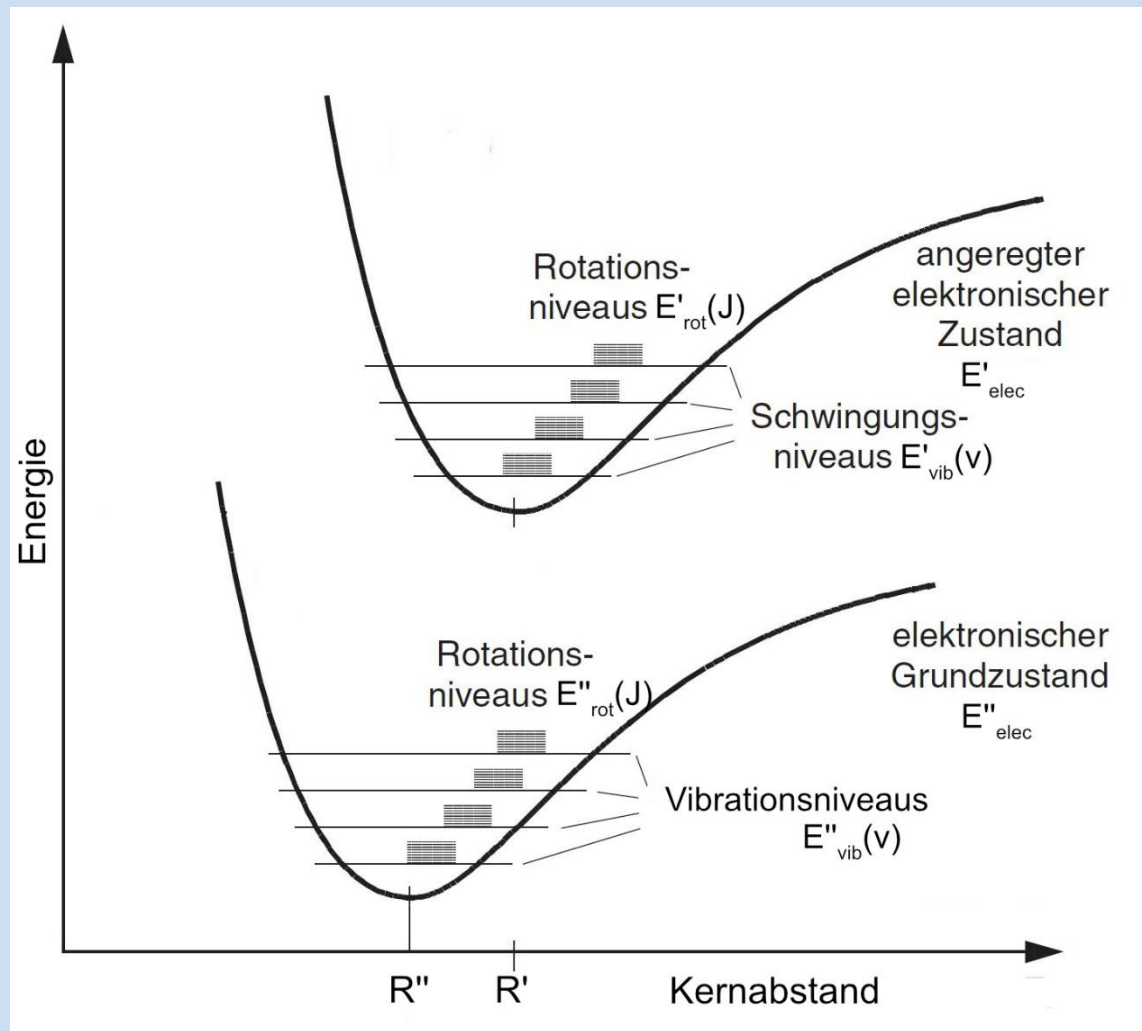


W.Demtröder: Molekülphysik, Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

Simulation der Spektren

Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls

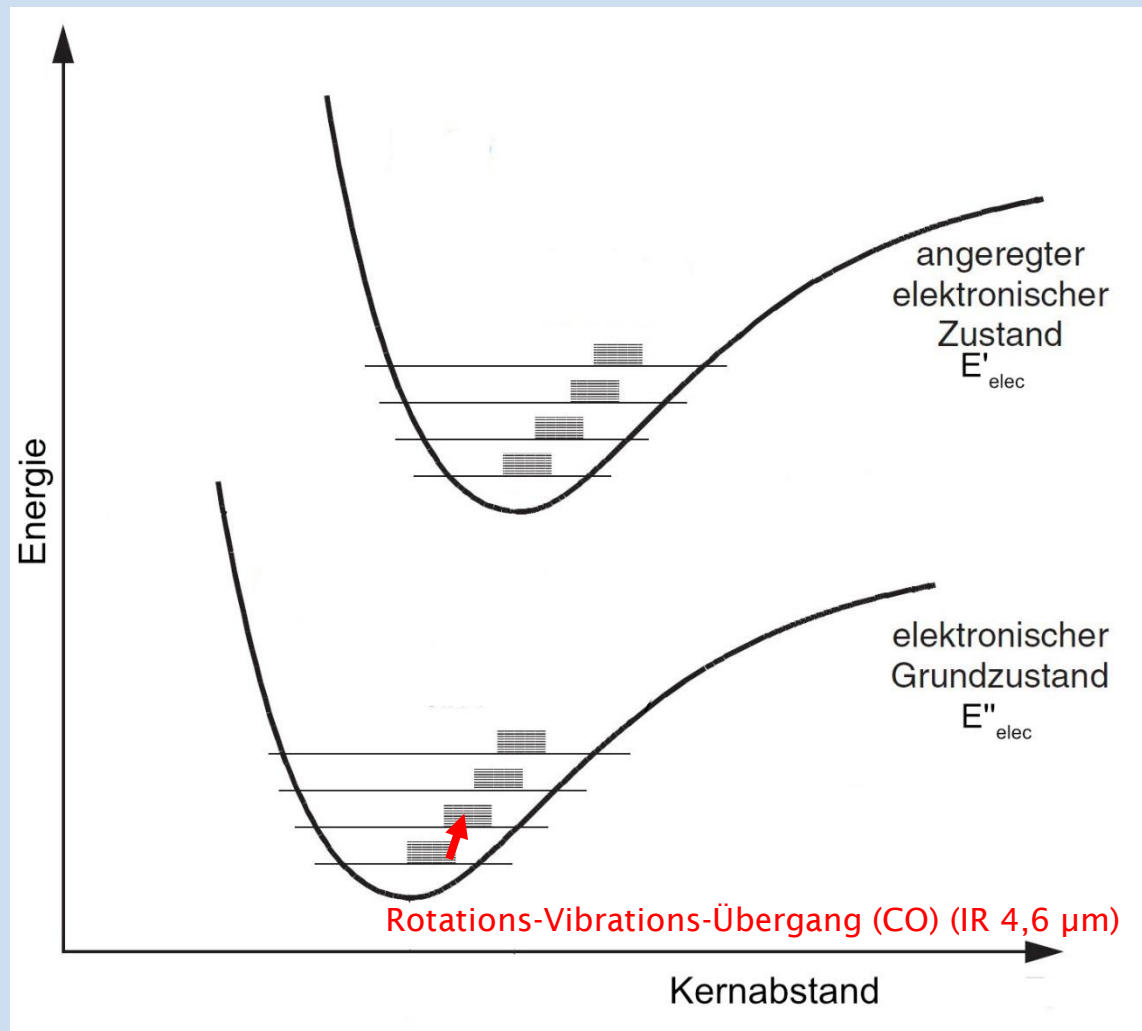


W.Demtröder: Molekülphysik, Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}$$

Simulation der Spektren

In diesem Projekt betrachtete Übergangstypen

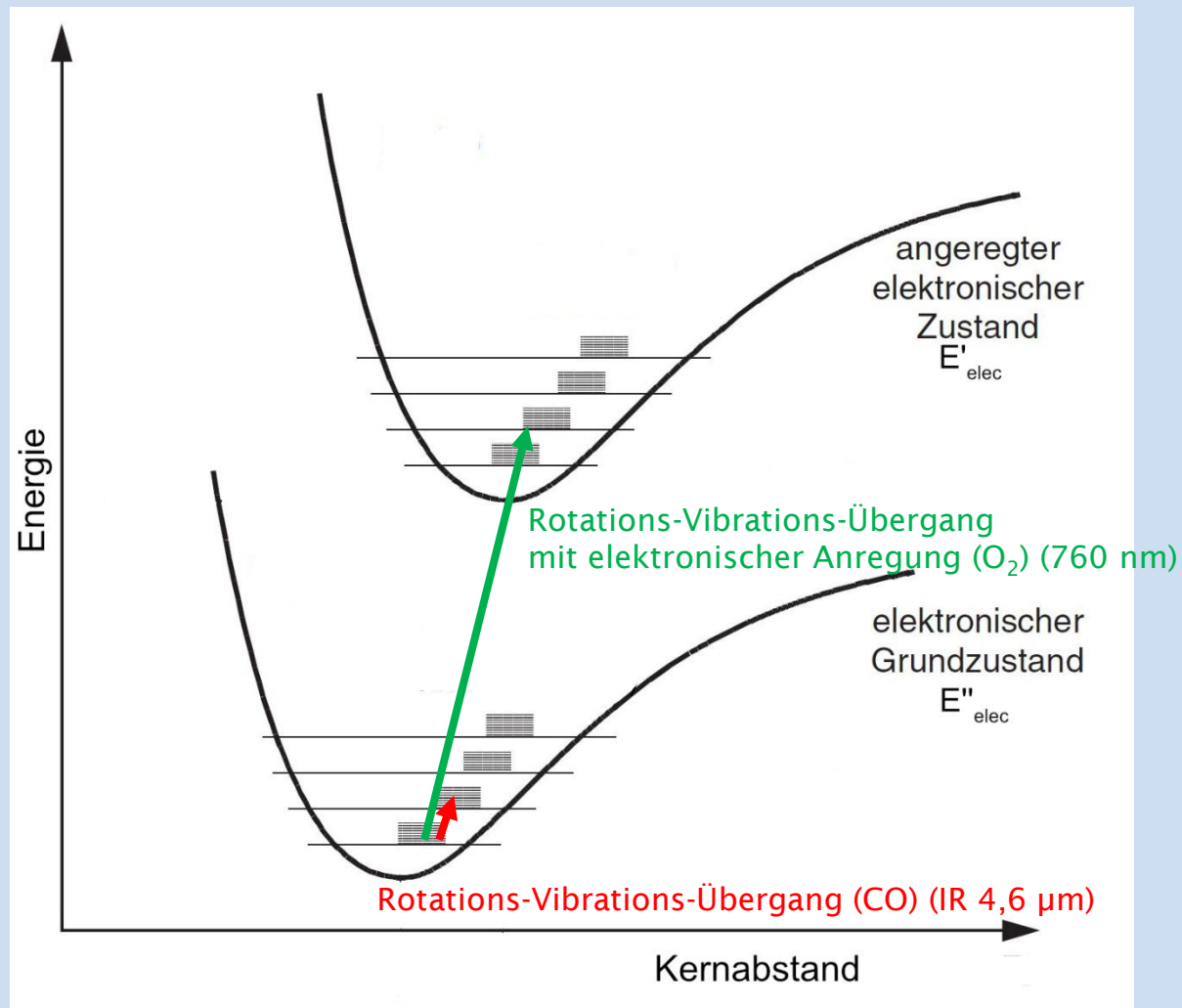


W.Demtröder: Molekülphysik, Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

$$\Delta E_{elec}(\text{UV} - \text{IR}) \gg \Delta E_{vib}(\text{IR}) \gg \Delta E_{rot}(\text{Mikrowelle})$$

Simulation der Spektren

In diesem Projekt betrachtete Übergangstypen



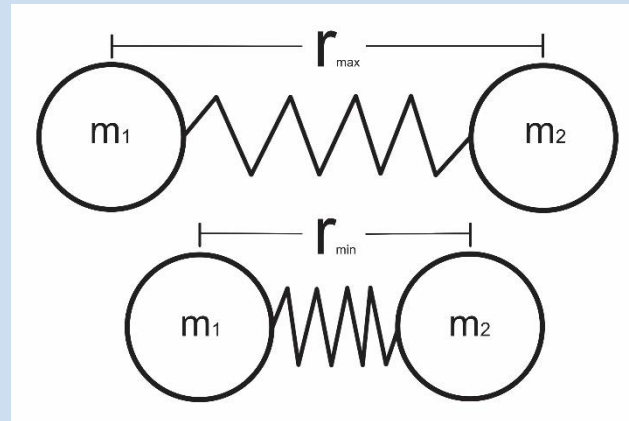
W.Demtröder: Molekülphysik, Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

$$\Delta E_{elec}(\text{UV} - \text{IR}) \gg \Delta E_{vib}(\text{IR}) \gg \Delta E_{rot}(\text{Mikrowelle})$$

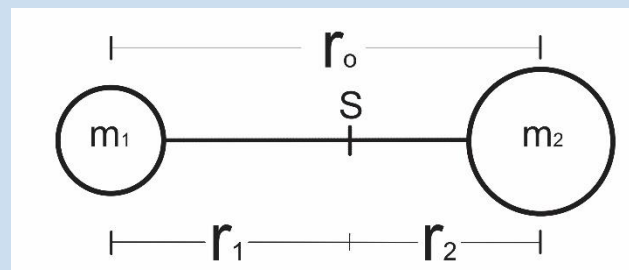
Simulation der Spektren

Berechnung von Rotations- und Vibrationsenergie

- Energie der Vibrationszustände mit der Vibrationsquantenzahl v



- Energie der Rotationszustände mit der Rotationsquantenzahl J



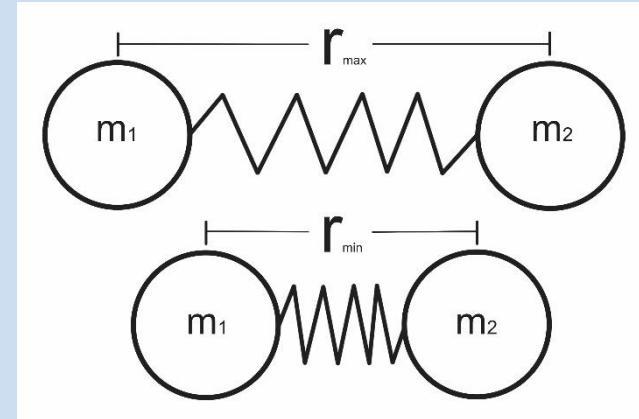
Simulation der Spektren

Berechnung von Rotations- und Vibrationsenergie

- Energie der Vibrationszustände mit der Vibrationsquantenzahl v

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\bar{\omega}_e$$

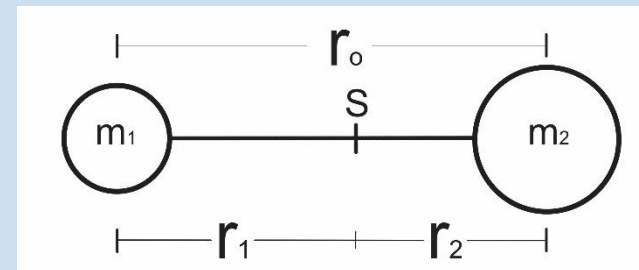
- Näherung für harmonischen Oszillator
- $hc\bar{\omega}_e$ - Schwingungsenergie Grundzustand



- Energie der Rotationszustände mit der Rotationsquantenzahl J

$$E_{\text{rot}} = hcBJ(J + 1)$$

- Näherung für starren Rotator
- B - Rotationskonstante abhängig vom Trägheitsmoment



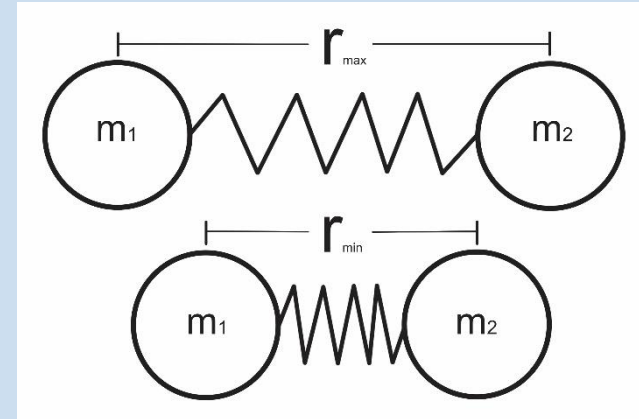
Simulation der Spektren

Berechnung von Rotations- und Vibrationsenergie

- Energie der Vibrationszustände mit der Vibrationsquantenzahl v

$$E_{\text{vib}} [\text{cm}^{-1}] = \frac{E_{\text{vib}}}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e$$

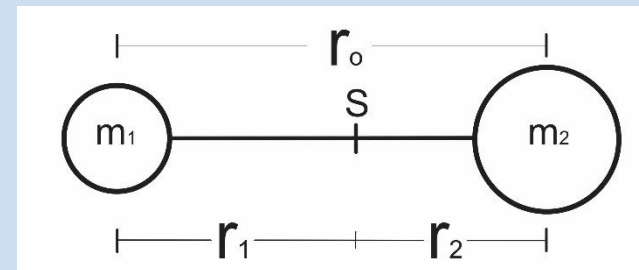
- Näherung für harmonischen Oszillator
- $\bar{\omega}_e$ - Schwingungsenergie Grundzustand [cm^{-1}]



- Energie der Rotationszustände mit der Rotationsquantenzahl J

$$E_{\text{rot}} [\text{cm}^{-1}] = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = BJ(J + 1)$$

- Näherung für starren Rotator
- B - Rotationskonstante abhängig vom Trägheitsmoment



Simulation der Spektren

Berechnung von Rotations- und Vibrationsenergie



- Energie der Vibrationszustände mit der Vibrationsquantenzahl v

$$E_{\text{vib}} [\text{cm}^{-1}] = (v + \frac{1}{2})\bar{\omega}_e - (v + \frac{1}{2})^2\bar{\omega}_e X_e \dots$$

- $\bar{\omega}_e$ - Schwingungsenergie im Grundzustand [cm^{-1}]
- X_e - Anharmonizitätskonstante

- Energie der Rotationszustände mit der Rotationsquantenzahl J

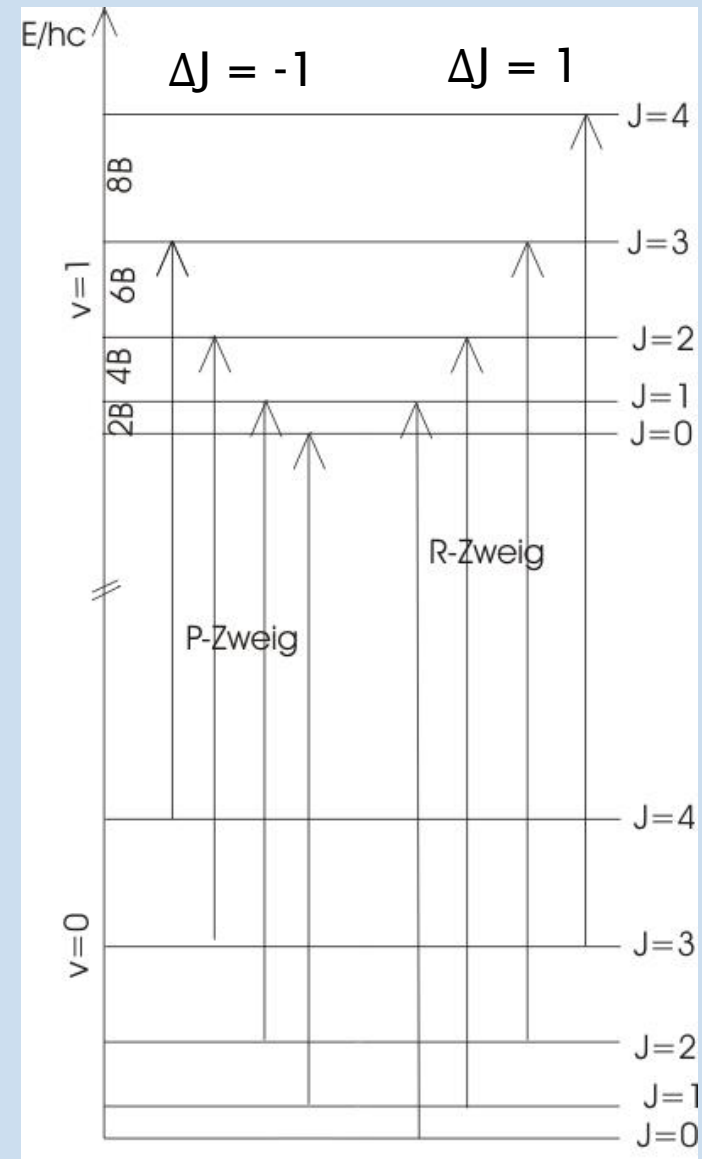
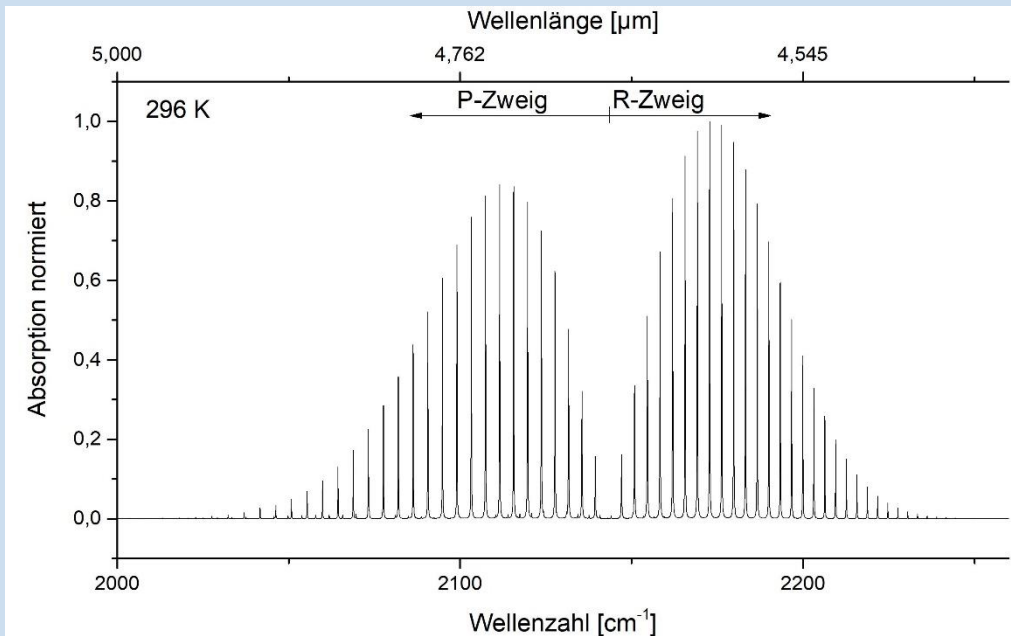
$$E_{\text{rot}}[\text{cm}^{-1}] = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + HJ^3(J + 1)^3 + \dots$$

- B - Rotationskonstante abhängig vom Trägheitsmoment
- D - Zentrifugalverzerrungskonstante

Simulation der Spektren

P- und R-Zweig

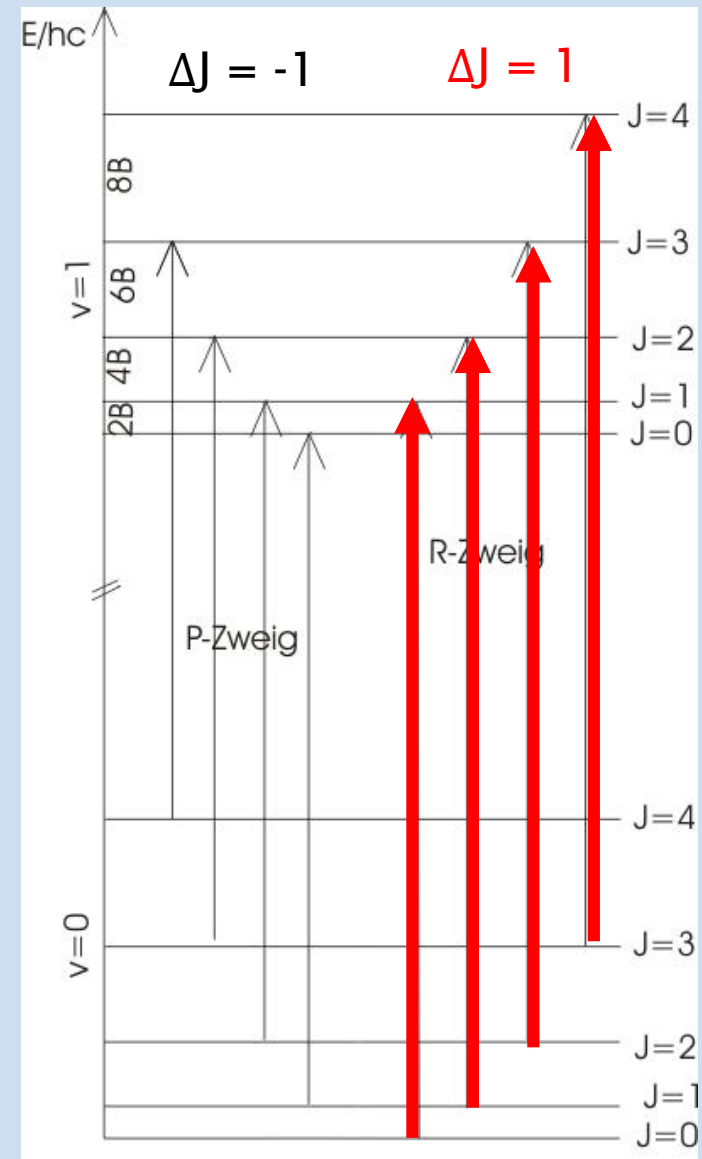
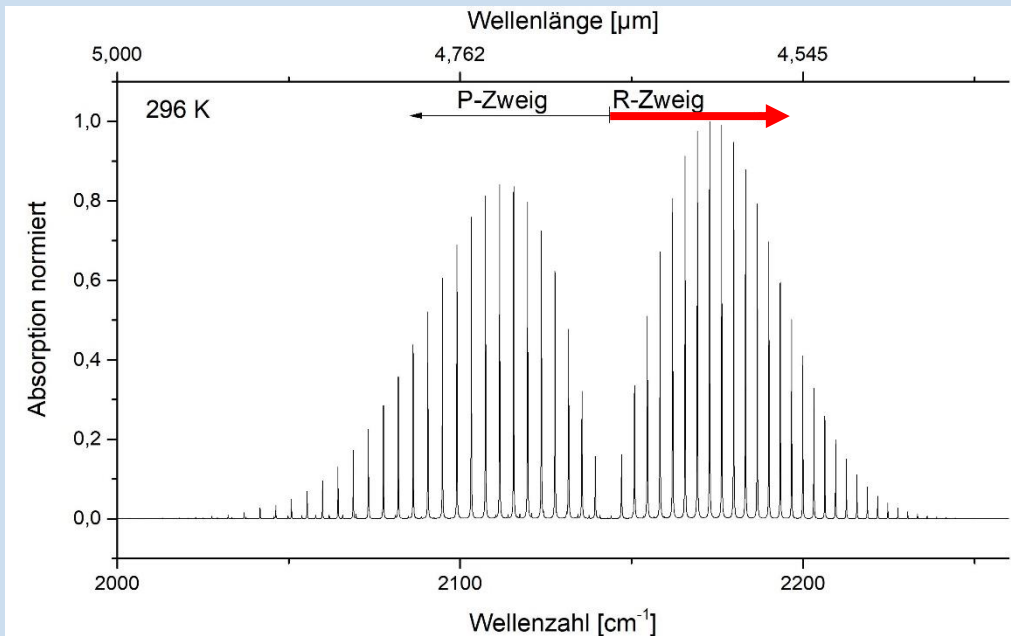
- Rotationsübergänge:
Auswahlregel: $\Delta J = \pm 1$
- $\Delta J = 1$ R-Zweig
- $\Delta J = -1$ P-Zweig



Simulation der Spektren

P- und R-Zweig

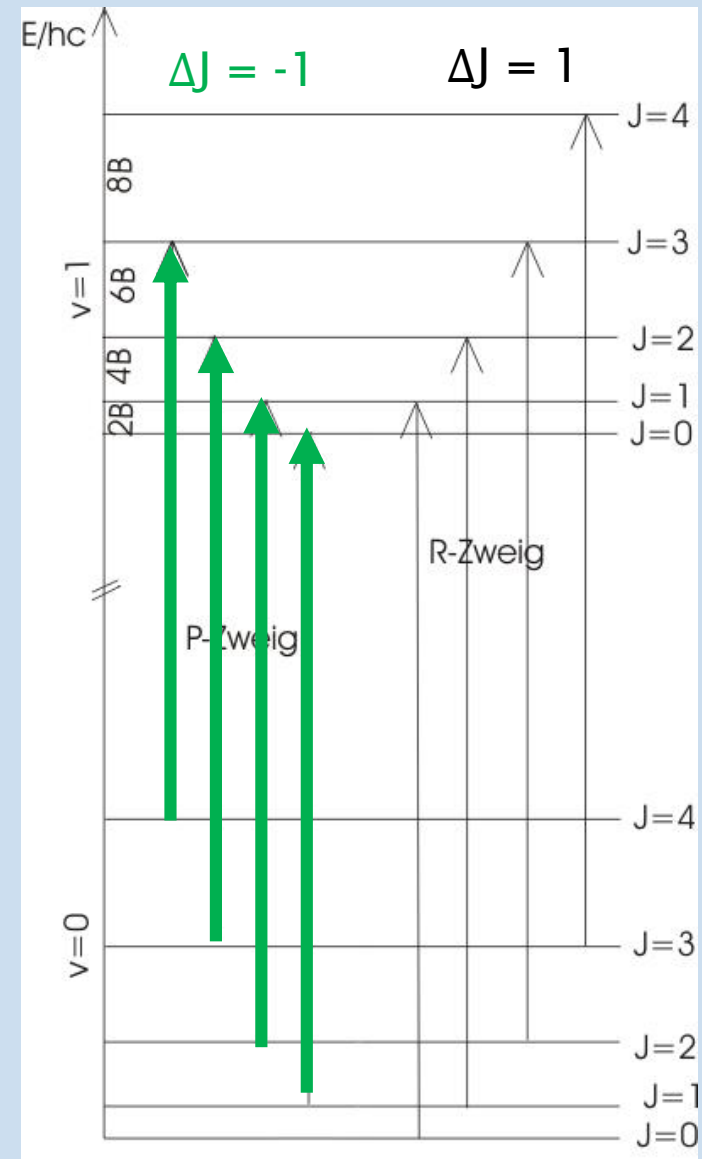
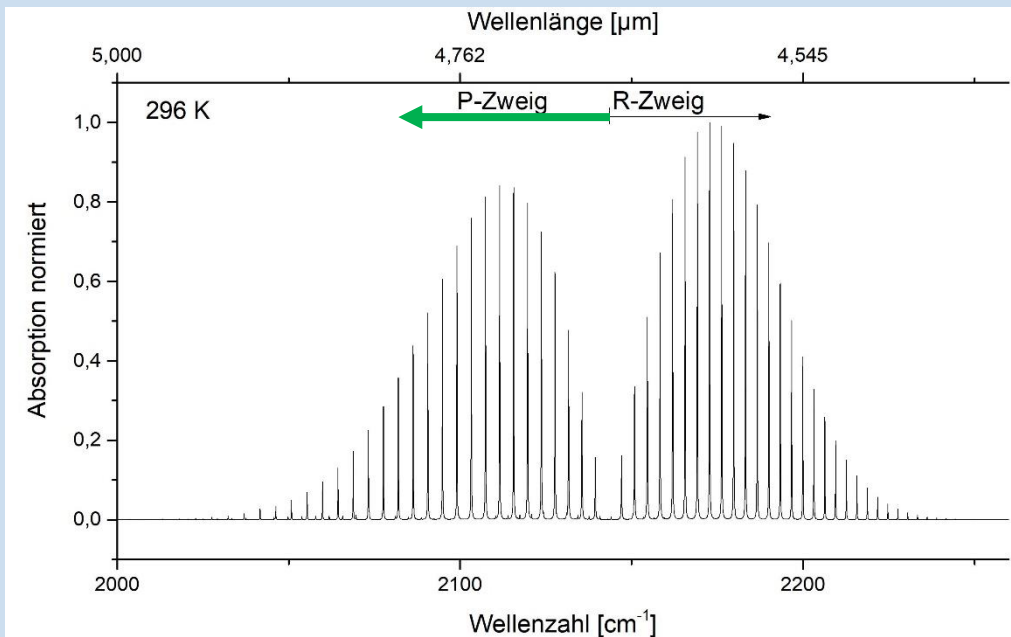
- Rotationsübergänge:
Auswahlregel: $\Delta J = \pm 1$
- $\Delta J = 1$ R-Zweig
- $\Delta J = -1$ P-Zweig



Simulation der Spektren

P- und R-Zweig

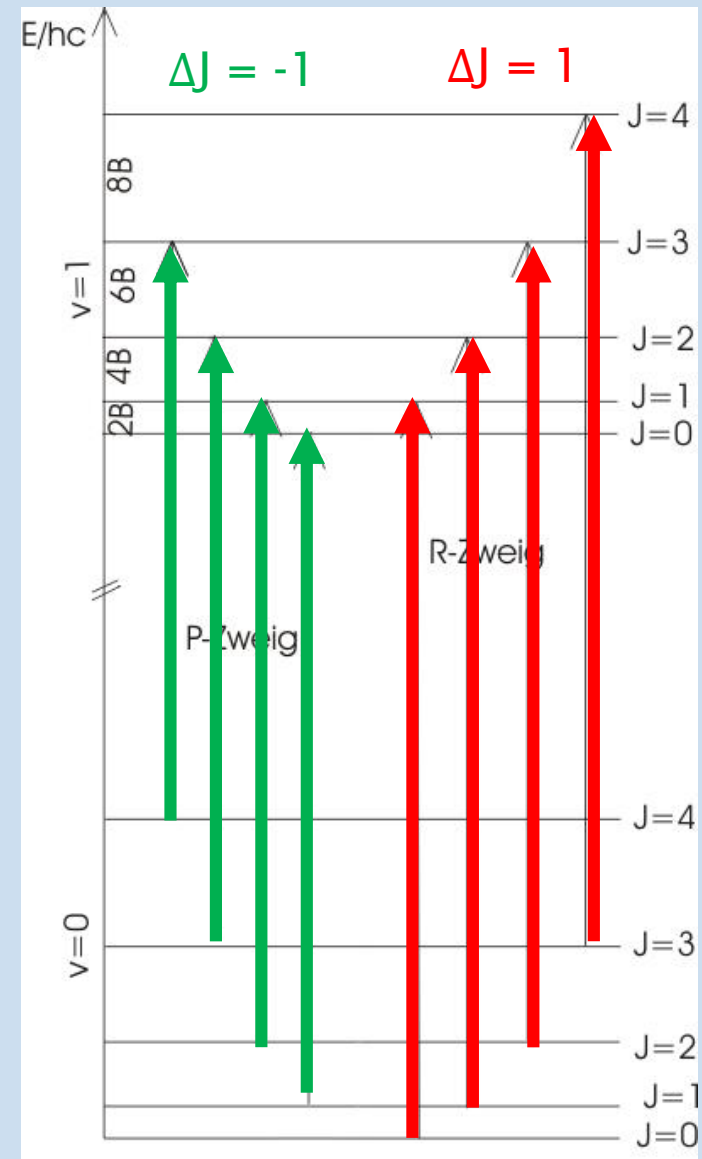
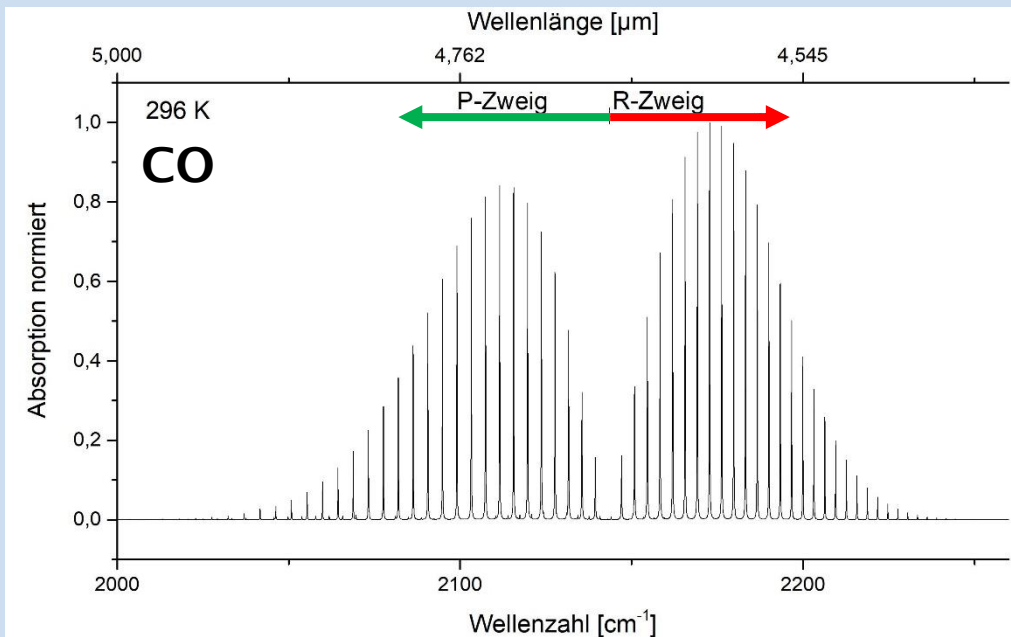
- Rotationsübergänge:
Auswahlregel: $\Delta J = \pm 1$
- $\Delta J = 1$ R-Zweig
- $\Delta J = -1$ P-Zweig



Simulation der Spektren

P- und R-Zweig

- Rotationsübergänge:
Auswahlregel: $\Delta J = \pm 1$
- $\Delta J = 1$ R-Zweig
- $\Delta J = -1$ P-Zweig



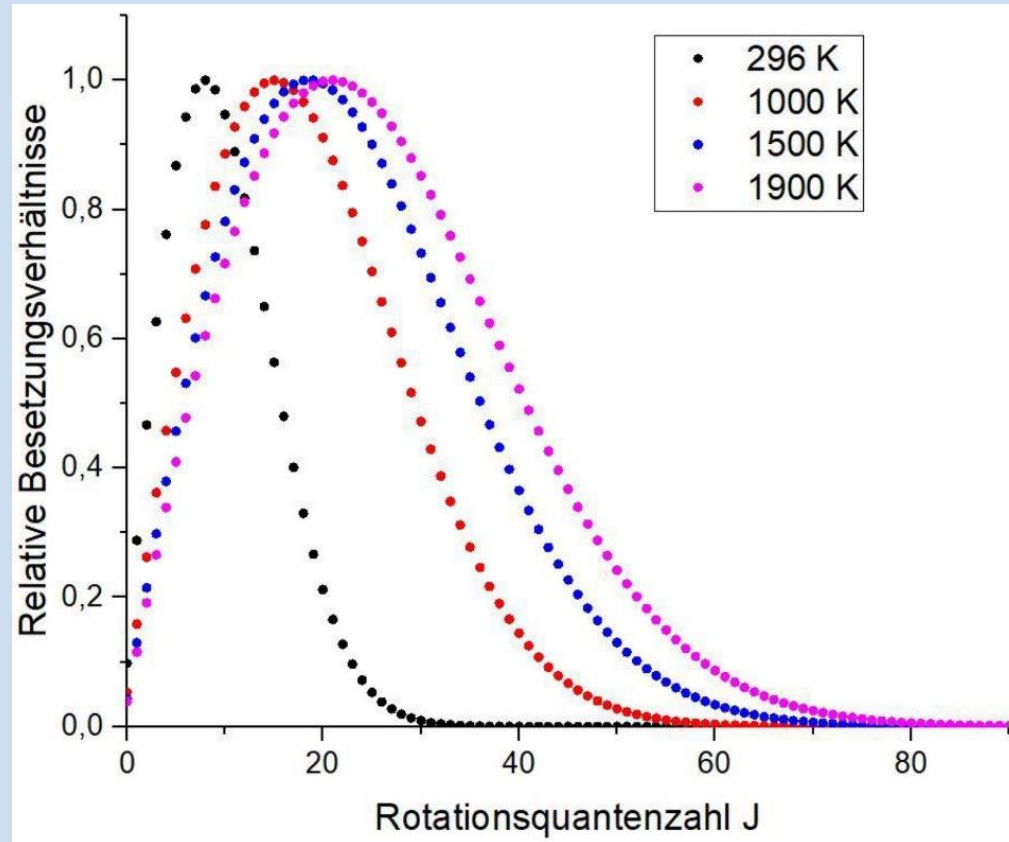
Simulation der Spektren

Temperaturabhängige Intensitätsverteilung

- Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus

$$\frac{N_J}{N} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

N_J - Teilchen im Niveau J
 N - Gesamtzahl der Teilchen



Simulation der Spektren

Temperaturabhängige Intensitätsverteilung

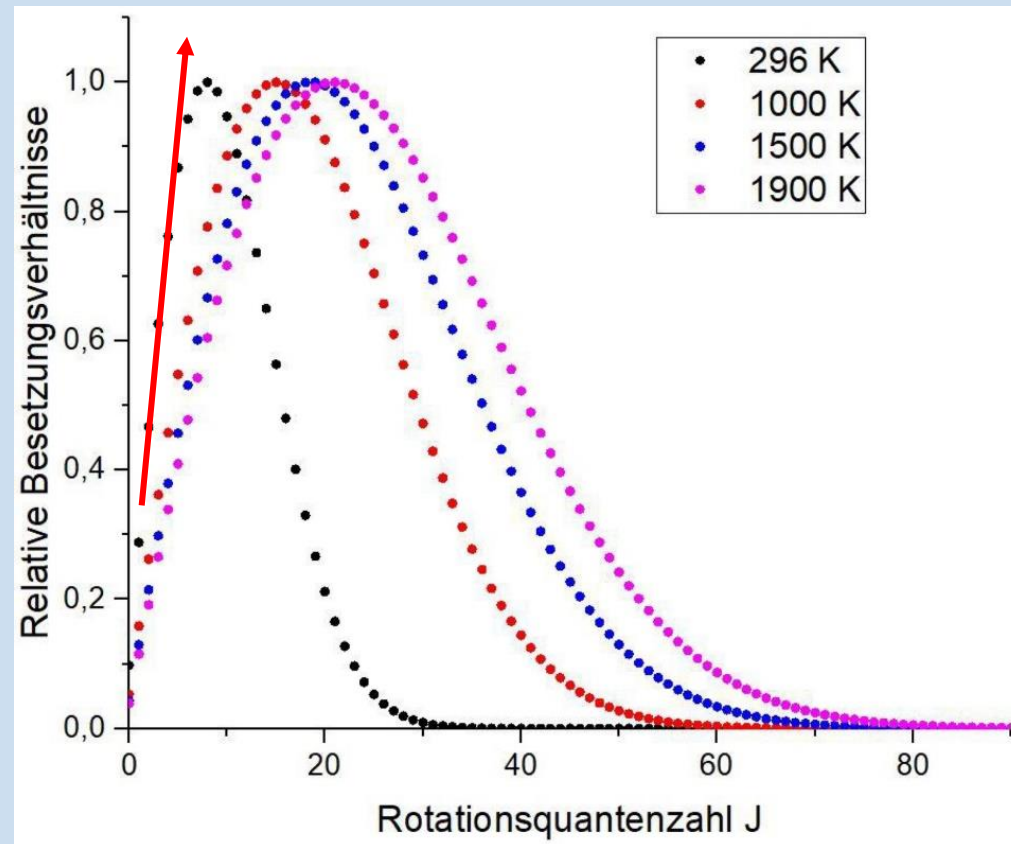
- Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus

$$\frac{N_J}{N} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

Rotationsniveaus sind $(2J+1)$ mal entartet

J – Rotationsquantenzahl

Faktor dominiert bei kleinen J -Werten



Simulation der Spektren

Temperaturabhängige Intensitätsverteilung

- Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus

$$\frac{N_J}{N} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

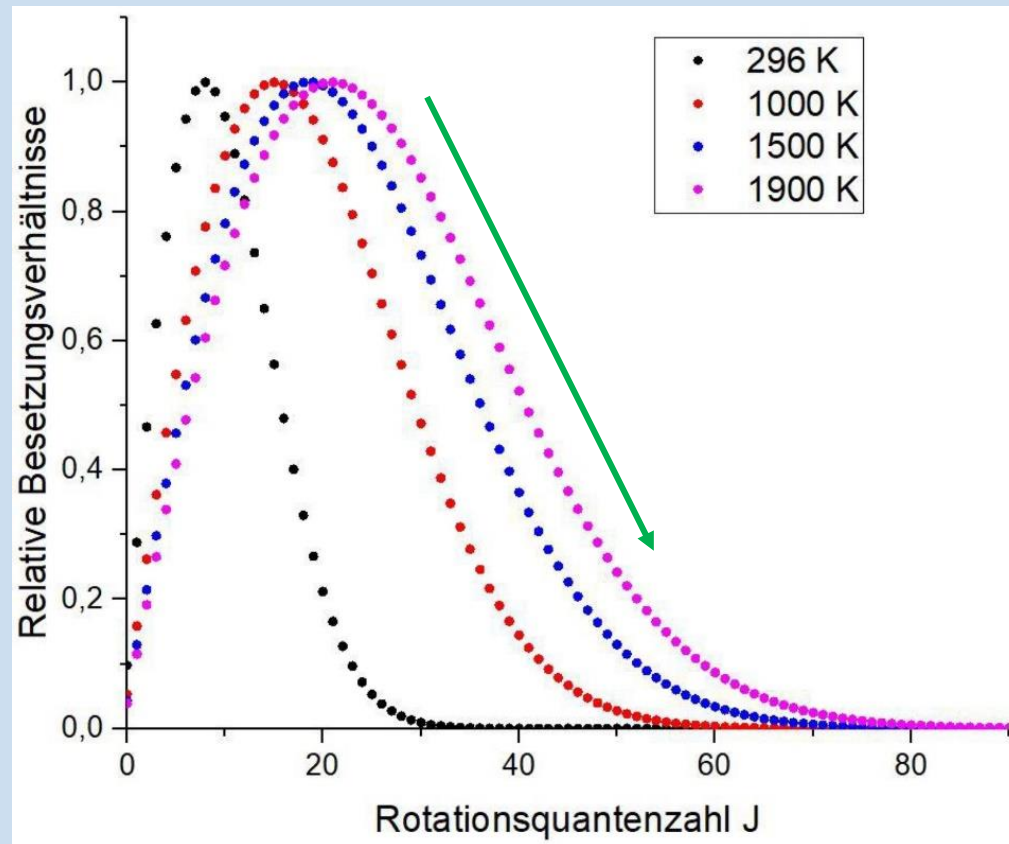
Boltzmannfaktor

E_J – Energie des Niveaus J

T – Temperatur

k – Boltzmannkonstante

Faktor Dominiert bei größeren J -Werten



Simulation der Spektren

Temperaturabhängige Intensitätsverteilung

- Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus

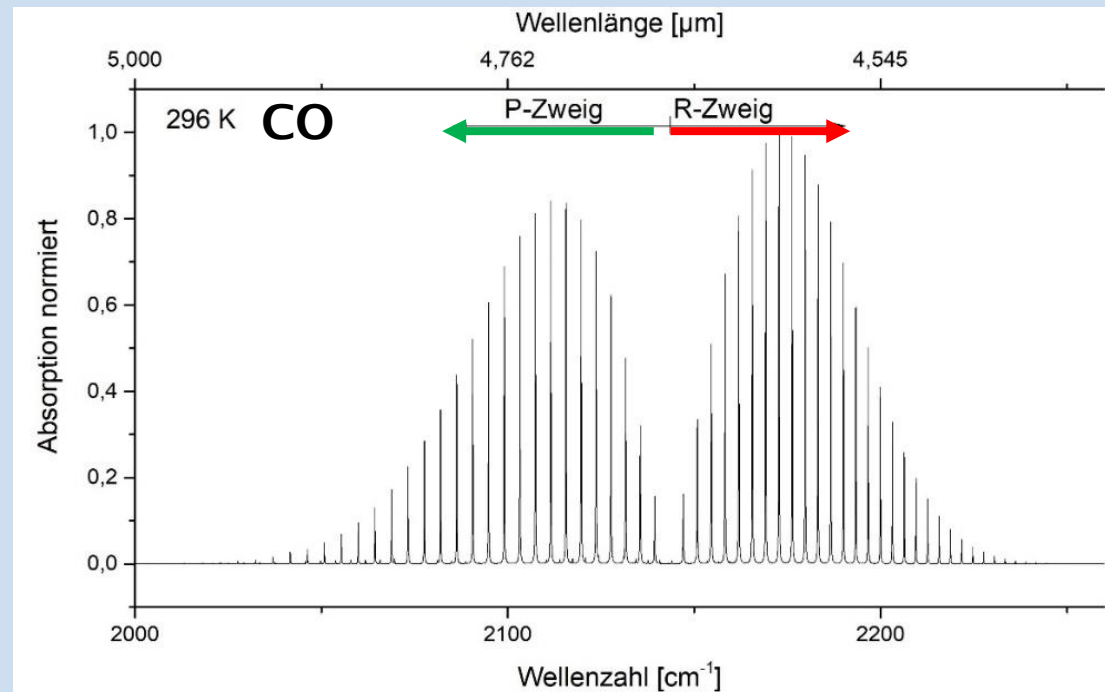
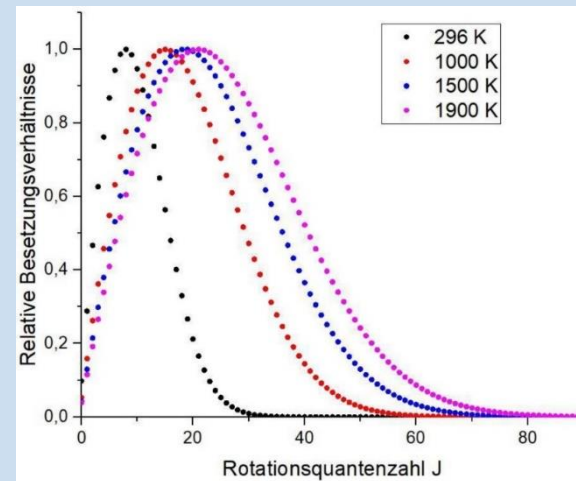
$$\frac{N_J}{N} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

➤ P-Übergänge

$$\frac{N_J}{N} = J \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

➤ R-Übergänge

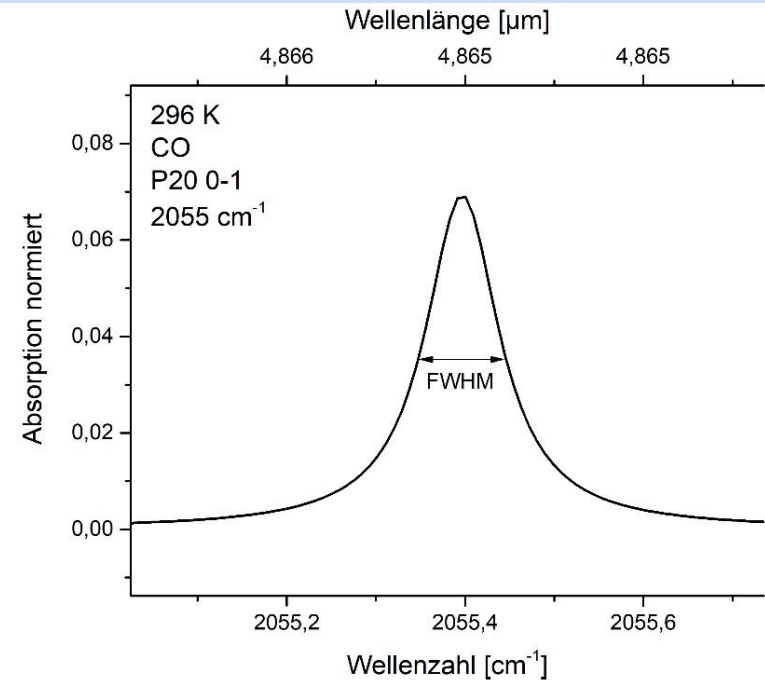
$$\frac{N_J}{N} = (J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$



Simulation der Spektren

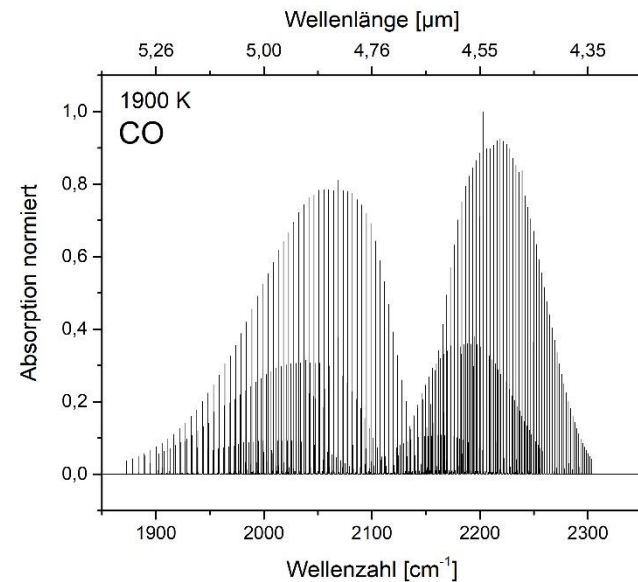
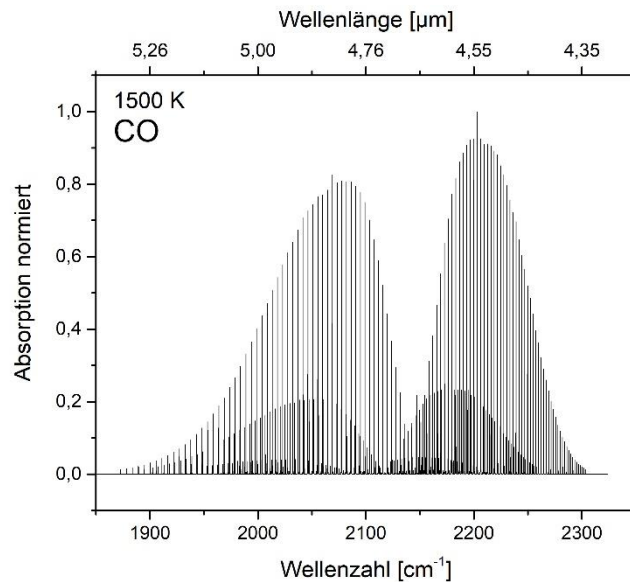
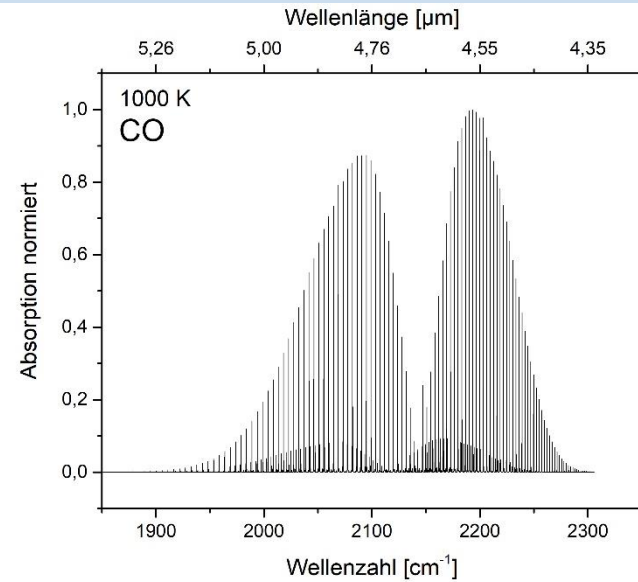
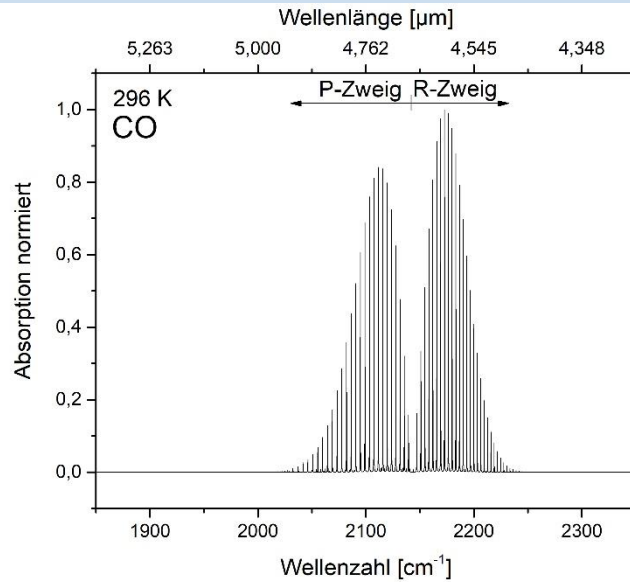
Linienbreite im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt

- **Dopplerverbreiterung** aufgrund der Molekülgeschwindigkeiten
- **Druckverbreiterung** durch Stoßprozesse



Simulation der Spektren

Simulierte Spektren - CO - verschiedene Temperaturen



Simulation der Spektren

Besonderheiten des betrachteten O_2 -Übergangs



- Grundzustand ($X^3\Sigma_g^-$)
 - Gesamtelektronenspin von $S = 1$
 - Dreifach Spinentartet - Triplet-Zustand
 - Nur ungerade Werte für Moleküldrehimpuls N erlaubt

Simulation der Spektren

Besonderheiten des betrachteten O₂-Übergangs



- Grundzustand ($X^3\Sigma_g^-$)
 - Gesamtelektronenspin von $S = 1$
 - Dreifach Spinentartet - **Triplett-Zustand**

- Elektronisch angeregter Zustand ($b^1\Sigma_g^+$)
 - Gesamtelektronenspin von $S = 0$
 - Einfach Spinentartet - **Singulett-Zustand**

Simulation der Spektren

Besonderheiten des betrachteten O₂-Übergangs

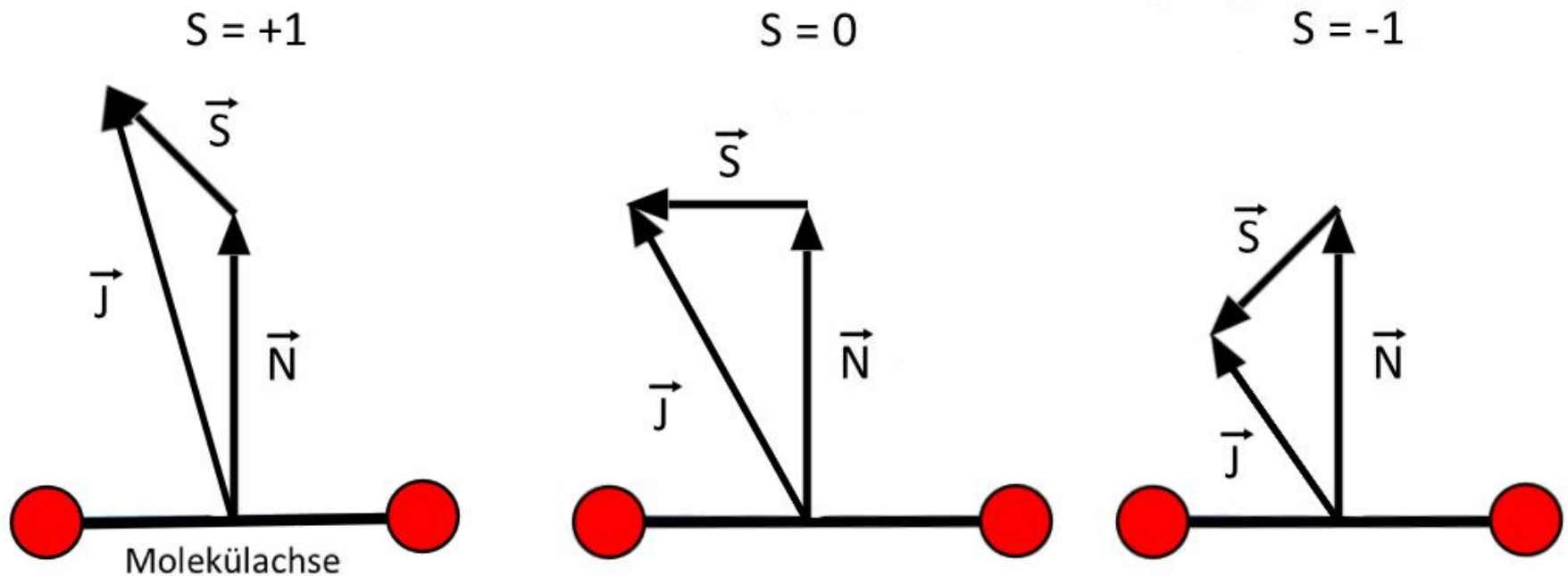


- Grundzustand ($X^3\Sigma_g^-$)
 - Gesamtelektronenspin von $S = 1$
 - Dreifach Spinentartet - **Triplett-Zustand**
 - Nur ungerade Werte für Moleküldrehimpuls N erlaubt
- Elektronisch angeregter Zustand ($b^1\Sigma_g^+$)
 - Gesamtelektronenspin von $S = 0$
 - Einfach Spinentartet - **Singulett-Zustand**
 - Nur gerade Werte für Moleküldrehimpuls N erlaubt

Simulation der Spektren

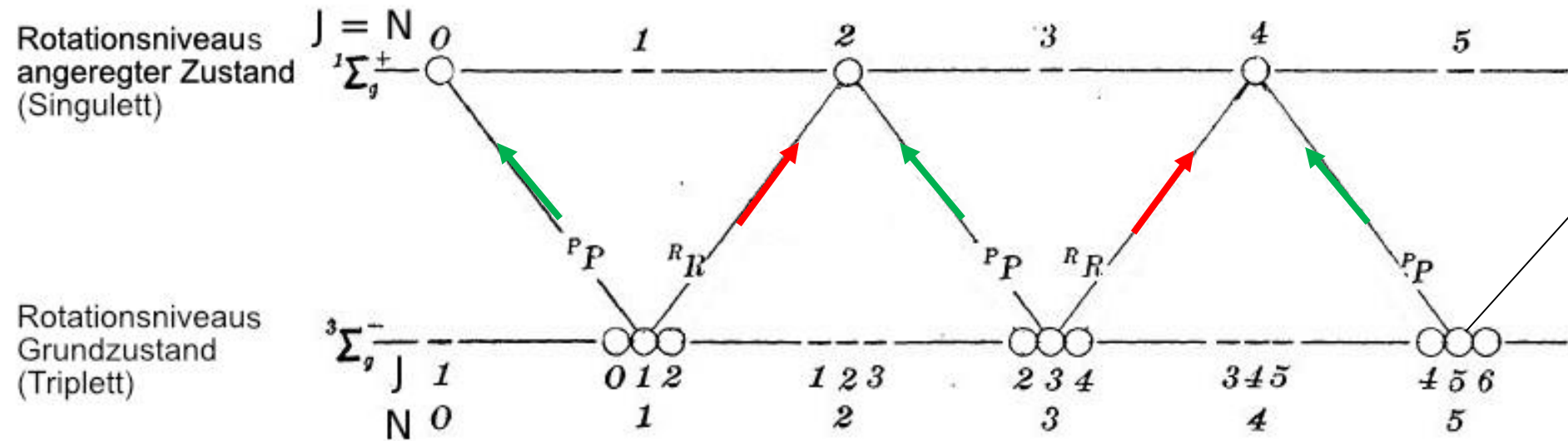
Rotationsquantenzahl J

- Elektronenspin \vec{S} und Moleküldrehimpuls \vec{N} koppeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{J}
- Die Rotationsquantenzahl J kann dabei die Werte N, N+1 und N-1 annehmen



Simulation der Spektren

Triplett-Singulett-Übergang O_2



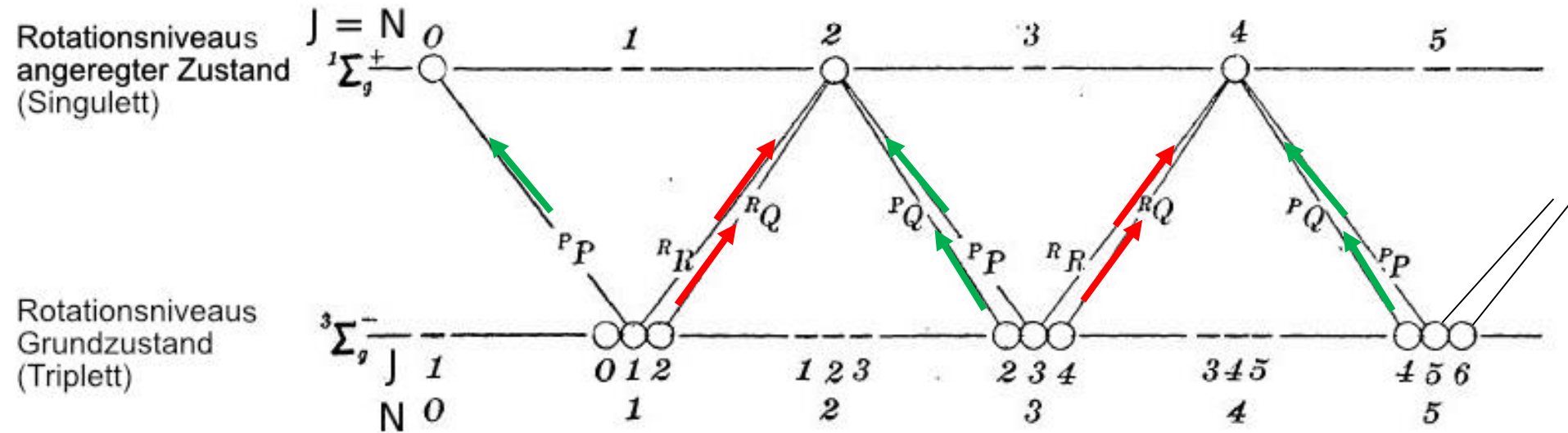
L.Herzberg und G.Herzberg, "Fine Structure of the Infrared Atmospheric Oxygen Bands", The Astrophysical Journal Volume 105, 1947.

PP: $\Delta J = -1, \Delta N = -1$

RR: $\Delta J = 1, \Delta N = 1$

Simulation der Spektren

Triplett-Singulett-Übergang O_2



L.Herzberg und G.Herzberg, "Fine Structure of the Infrared Atmospheric Oxygen Bands", The Astrophysical Journal Volume 105, 1947.

$$\text{PP: } \Delta J = -1, \Delta N = -1$$

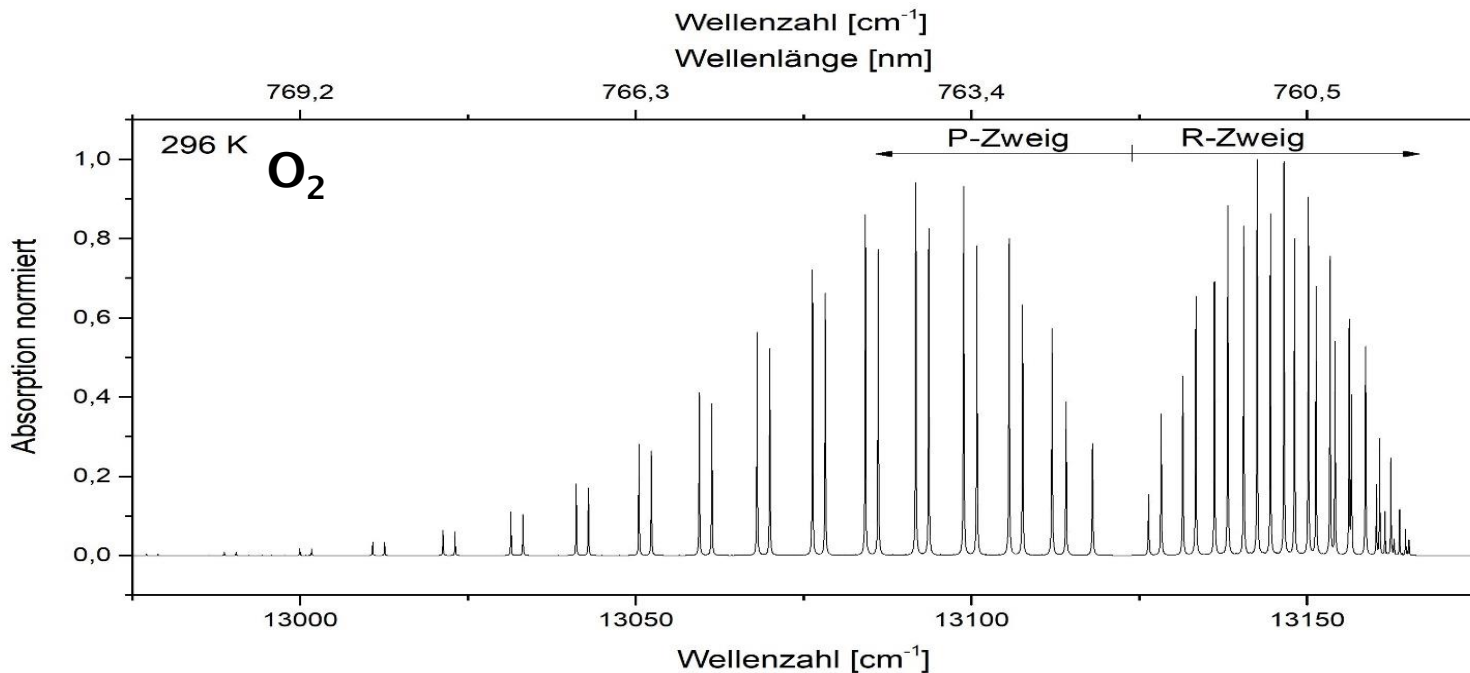
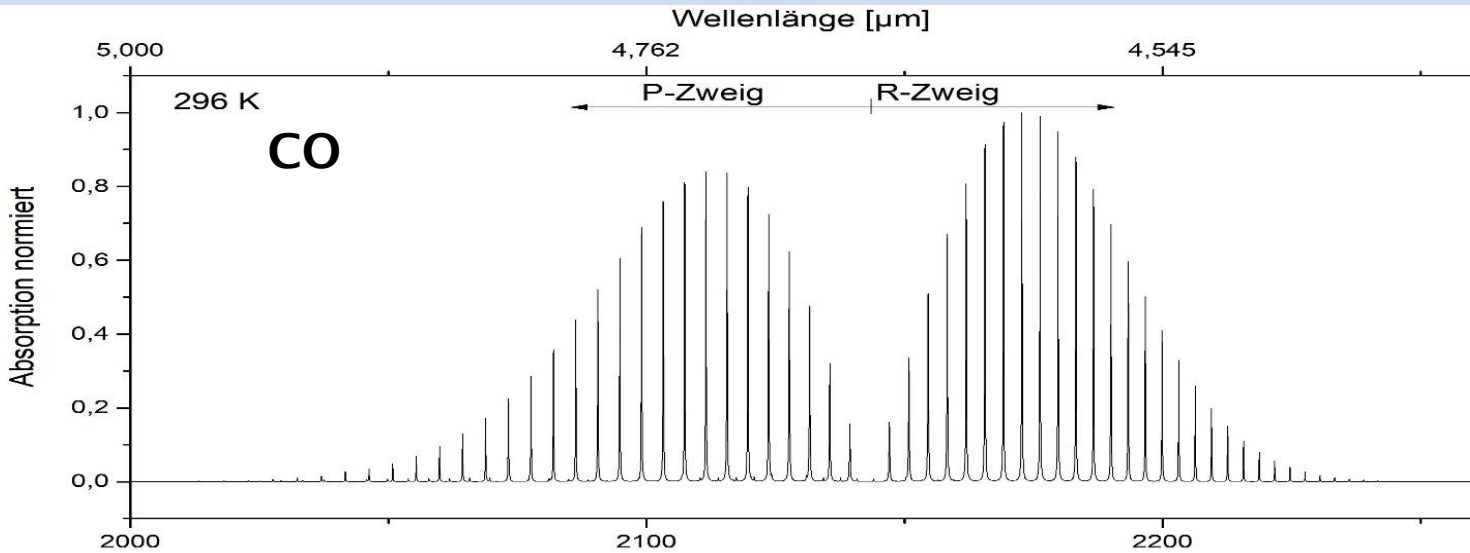
$$\text{RR: } \Delta J = 1, \Delta N = 1$$

$$\text{PQ: } \Delta J = 0, \Delta N = -1$$

$$\text{RQ: } \Delta J = 0, \Delta N = 1$$

Simulation der Spektren

Simulierte Spektren – Vergleich CO und O₂



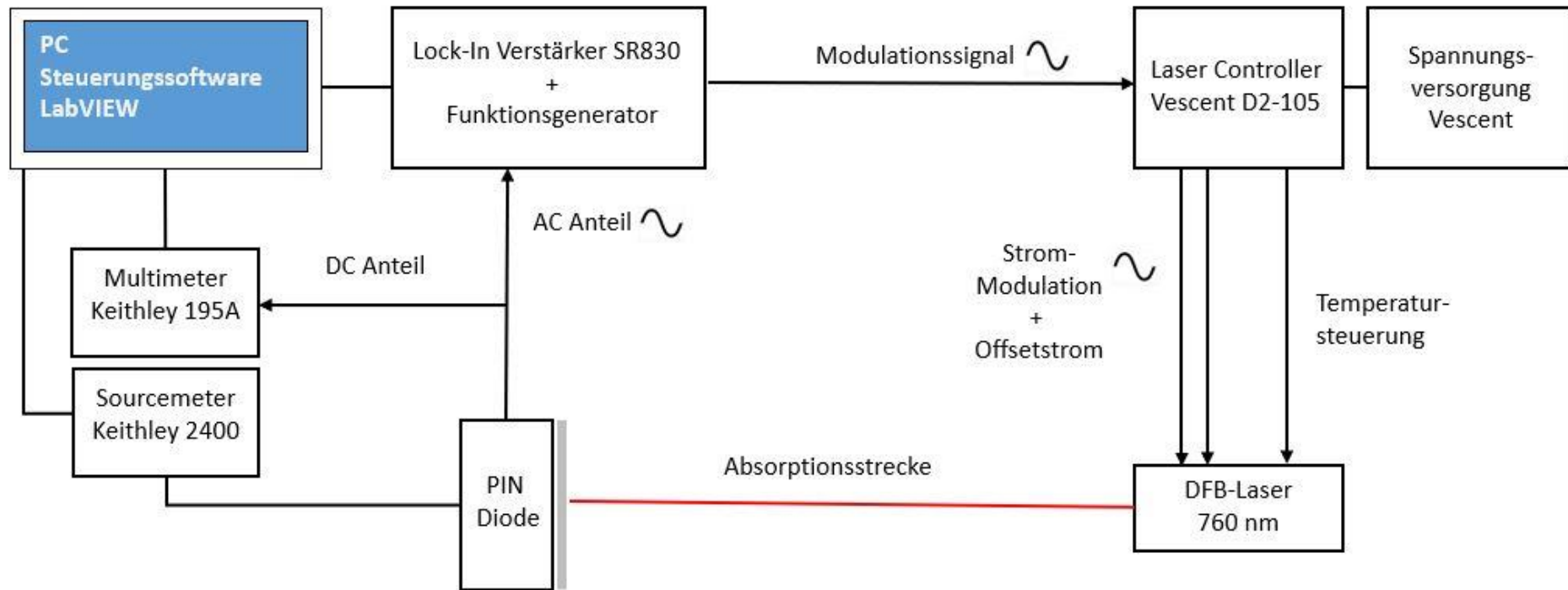


Technische
Hochschule
Wildau
*Technical University
of Applied Sciences*

O₂-Absorptionsmessung

O₂-Absorptionsmessung

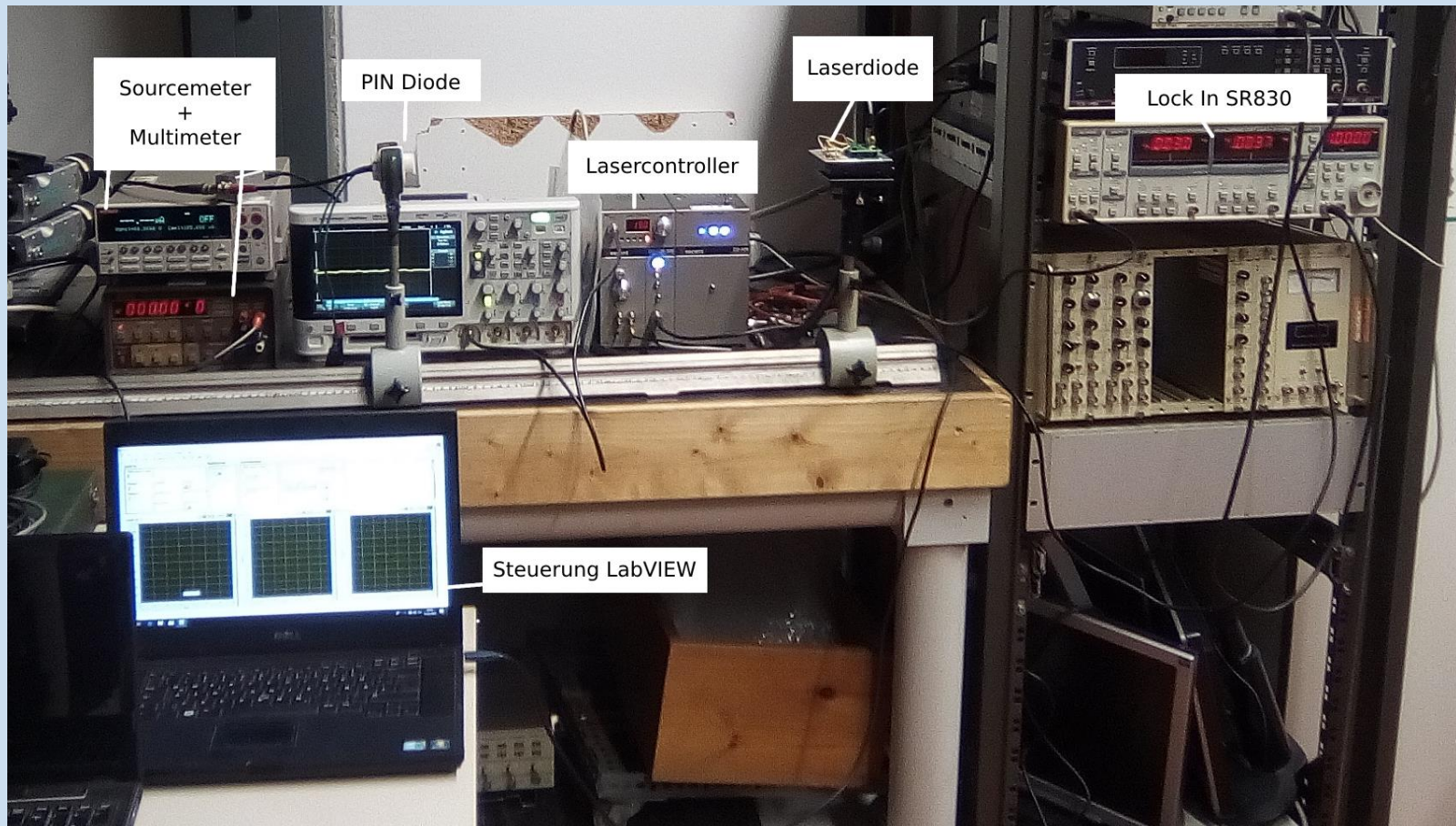
Versuchsaufbau



- Laserwellenlänge kann durch Strom- und Temperaturänderung variiert werden
- Sinusförmige Modulation des Laserstroms für den Lock-In Nachweis

O₂-Absorptionsmessung

Versuchsaufbau

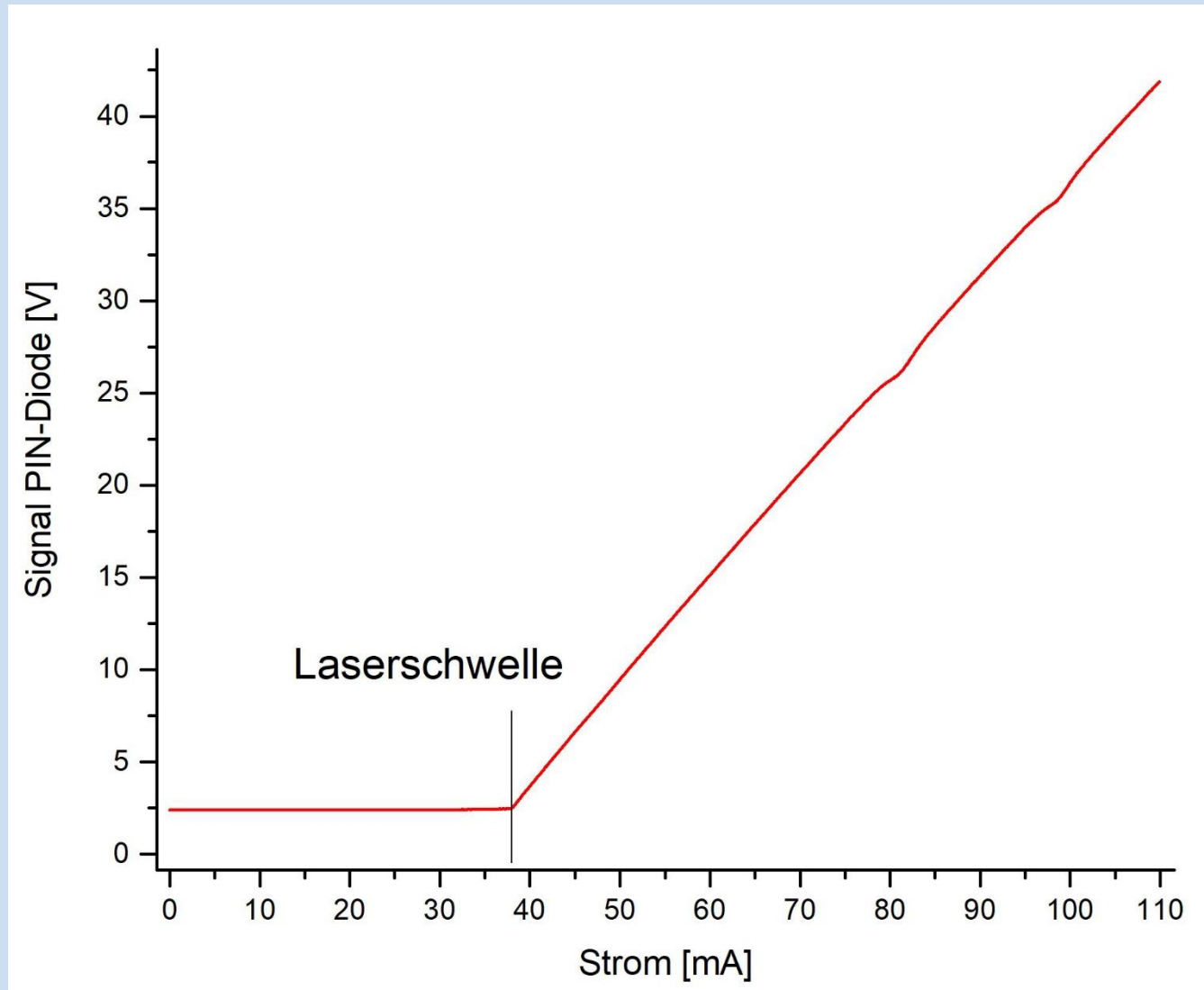


- Linienbreite des Lasers
 $2 \text{ MHz} \cong 0,004 \text{ pm}$

O₂-Absorptionsmessung

Laserkennlinie

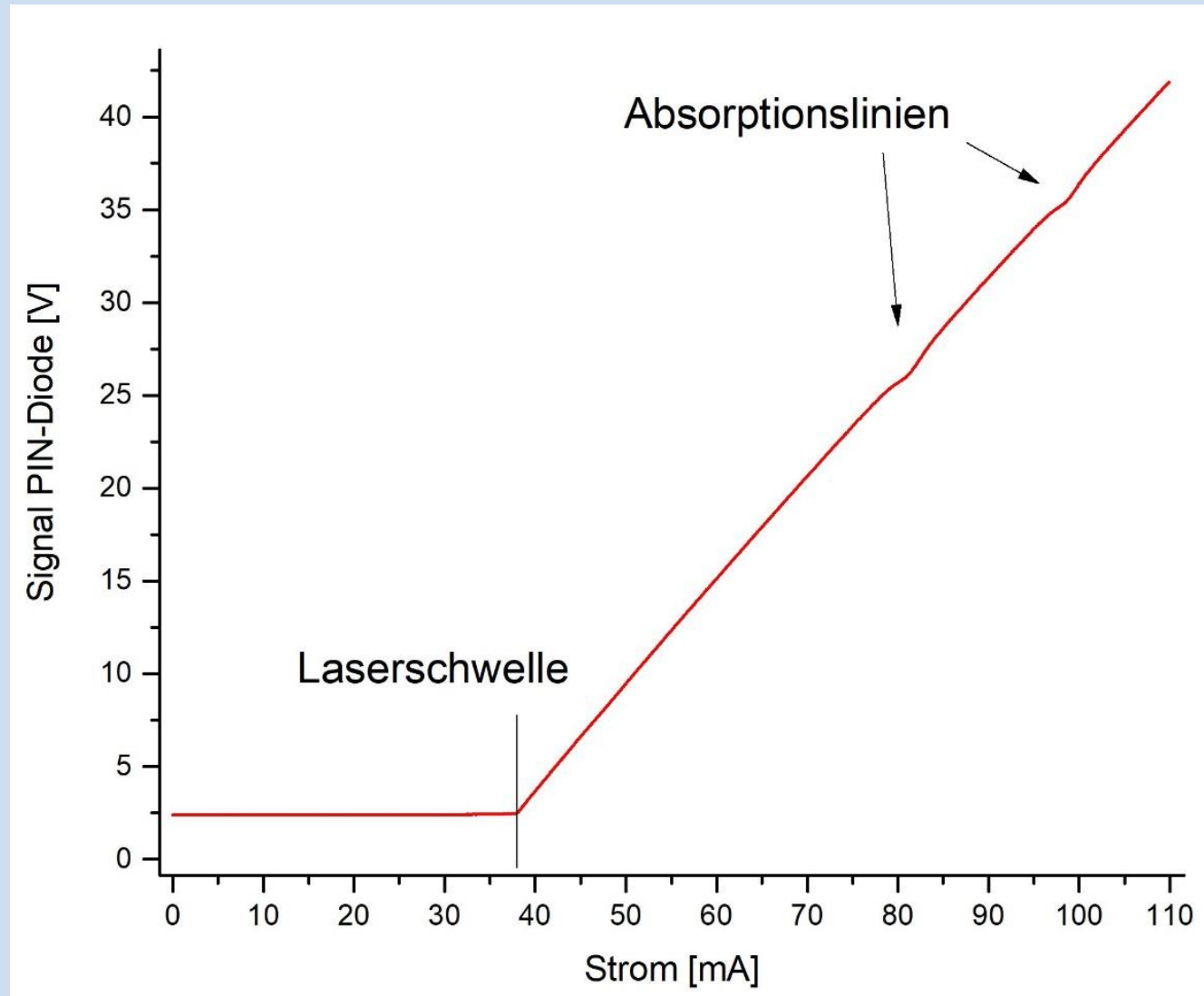
- Direktes Diodensignal ohne Lock-In Verstärker



O₂-Absorptionsmessung

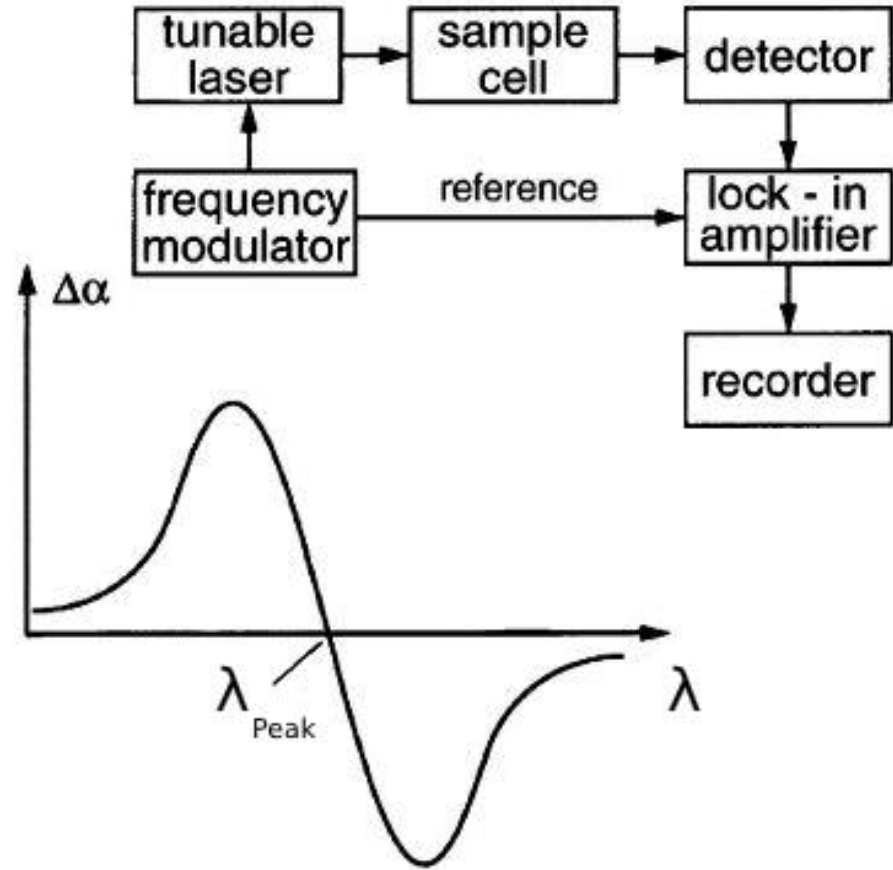
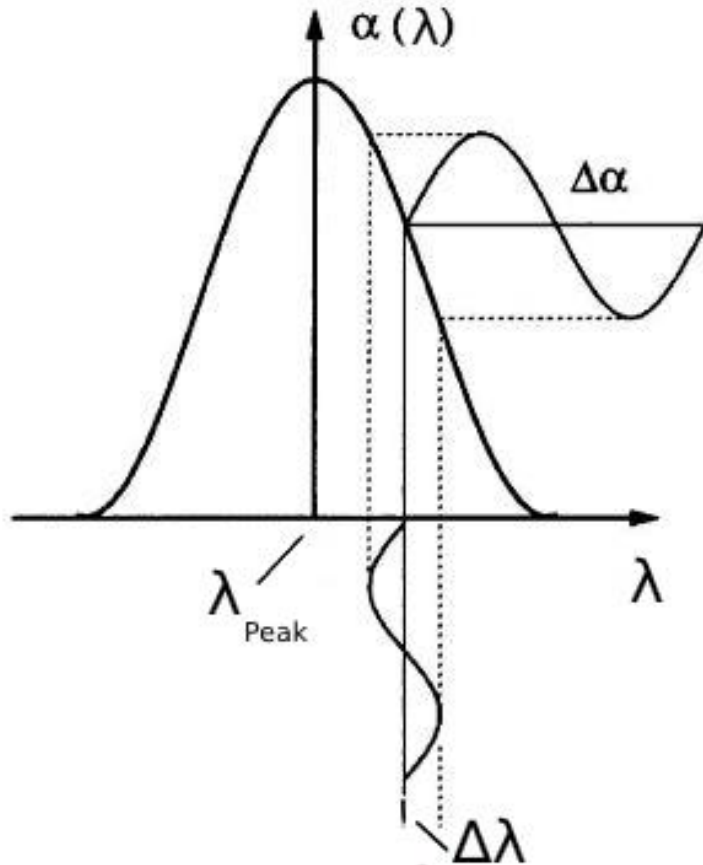
Laserkennlinie

- Direktes Diodensignal ohne Lock-In Verstärker



O₂-Absorptionsmessung

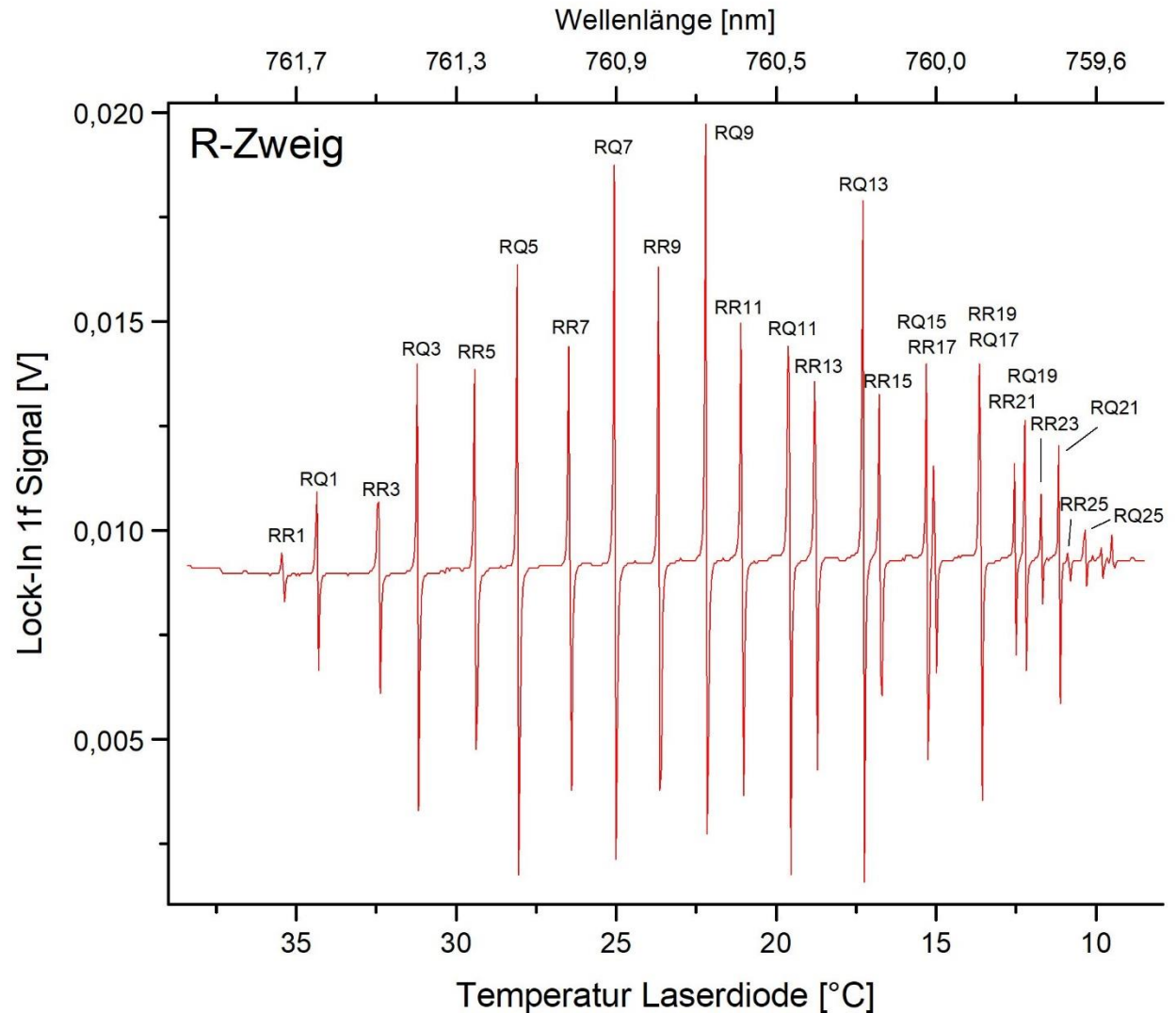
Einschub: Lock-In-Nachweis - Signalform



O₂-Absorptionsmessung

Wellenlängenvariation durch Temperaturänderung

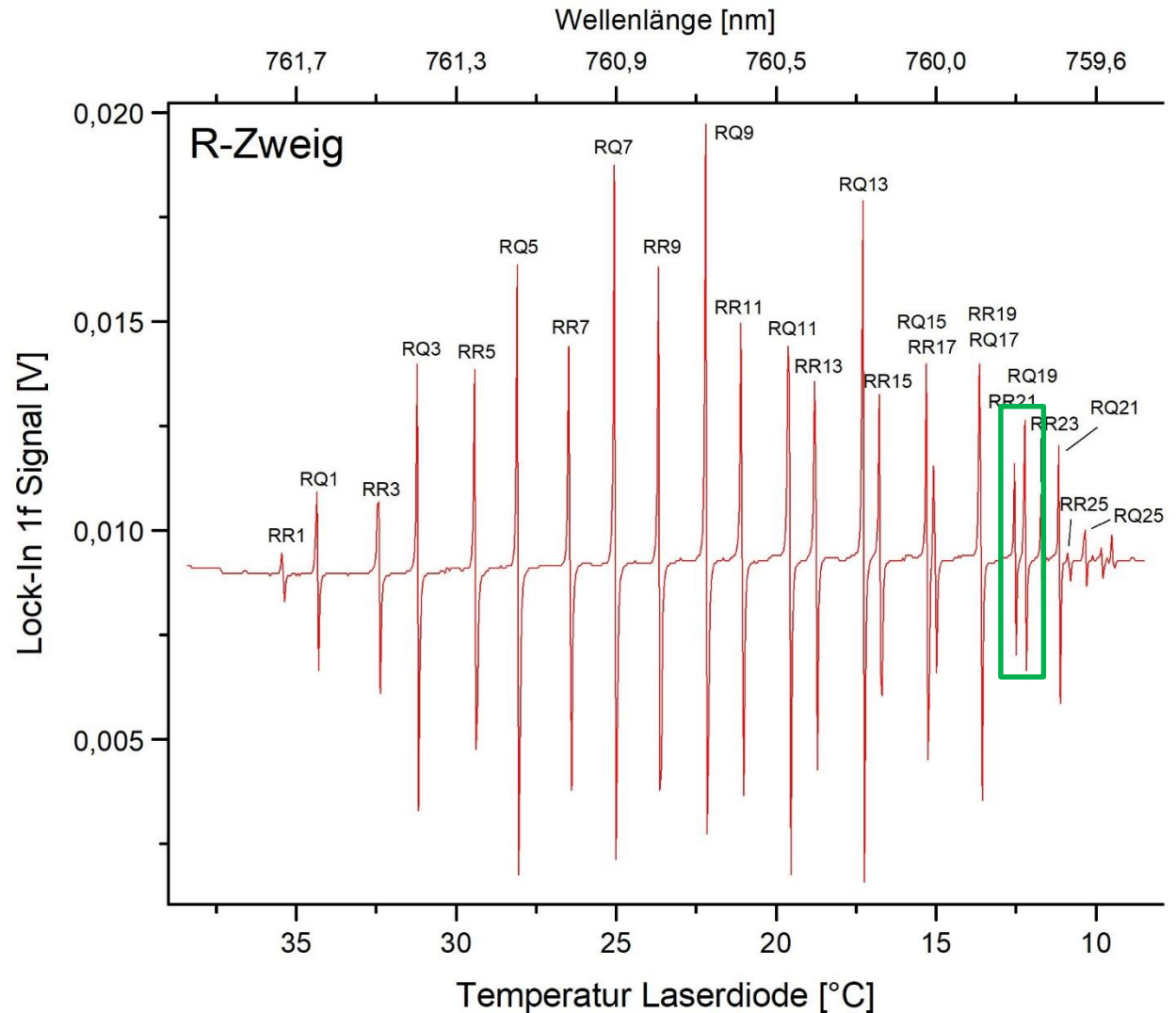
- Linienpositionen durch Simulation bekannt
- Wellenlängenmodulation ca. 0,085nm/K



O₂-Absorptionsmessung

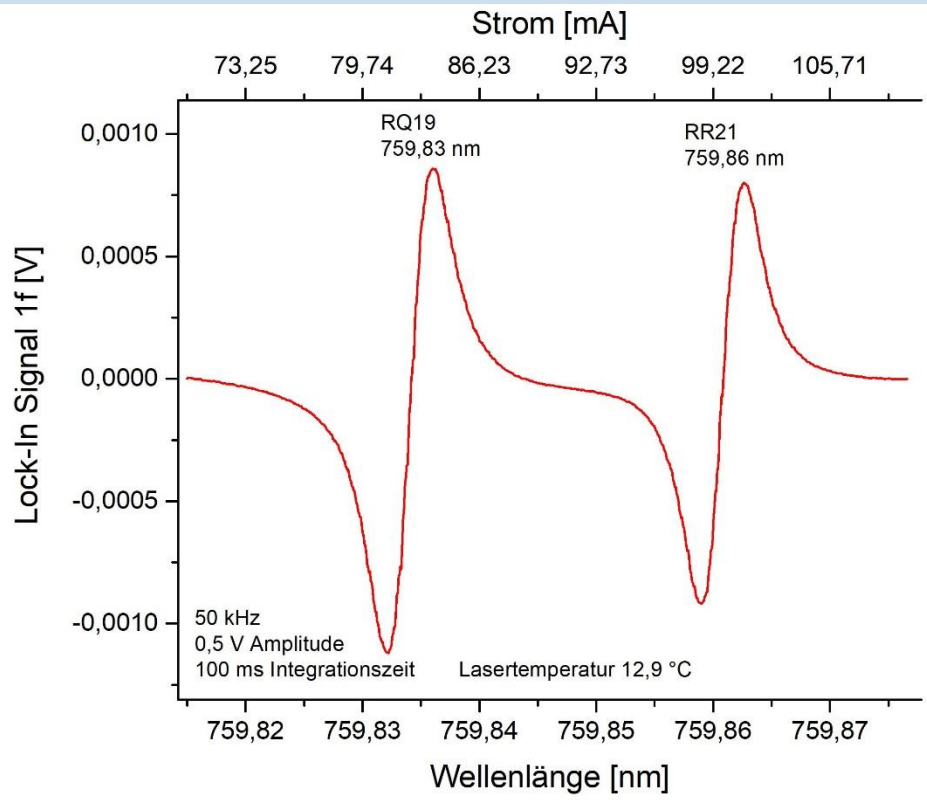
Wellenlängenvariation durch Temperaturänderung

- Linienpositionen durch Simulation bekannt
- Wellenlängenmodulation ca. 0,085nm/K
- Relativ träge



O₂-Absorptionsmessung

Wellenlängenvariation durch Stromänderung



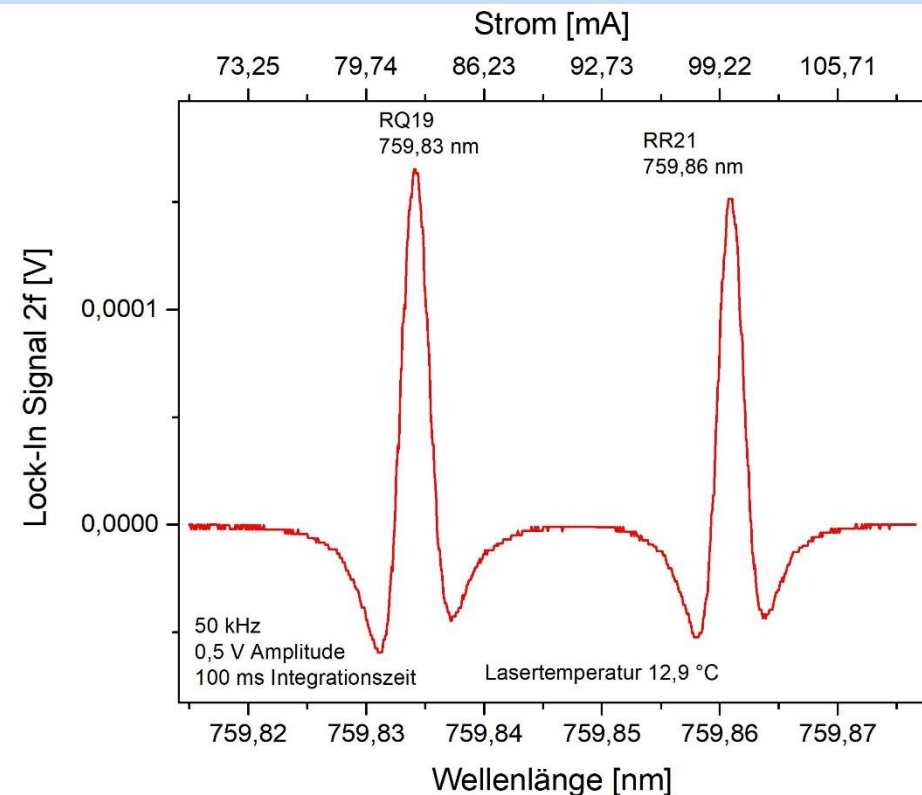
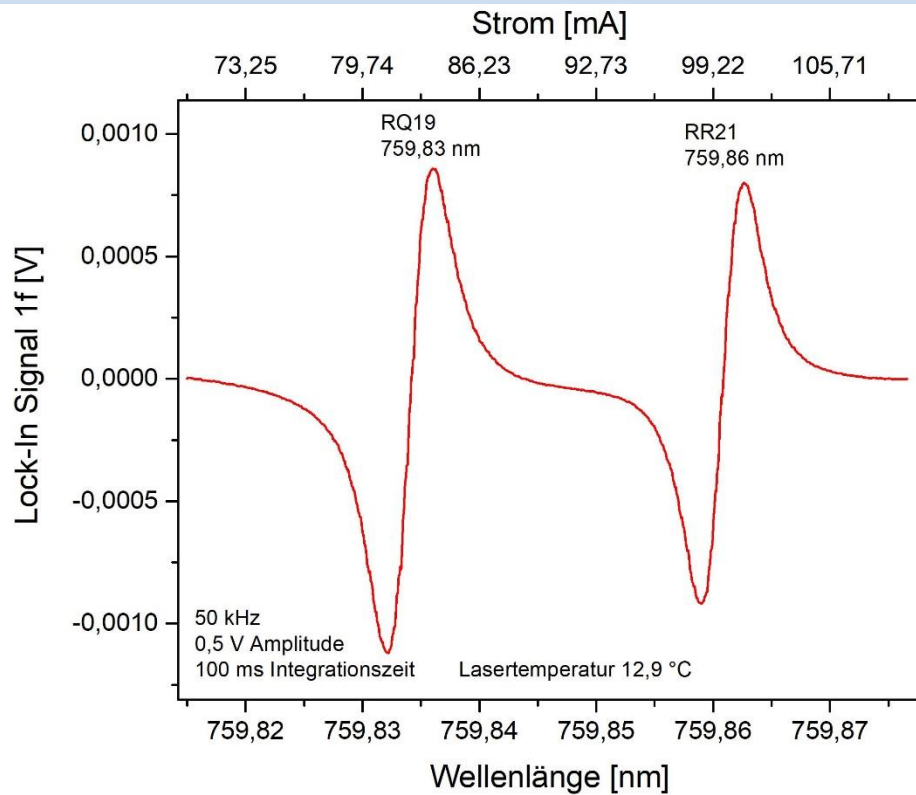
- Wellenlängenmodulation
ca. 1,5 pm/mA

O₂-Absorptionsmessung

Wellenlängenvariation durch Stromänderung

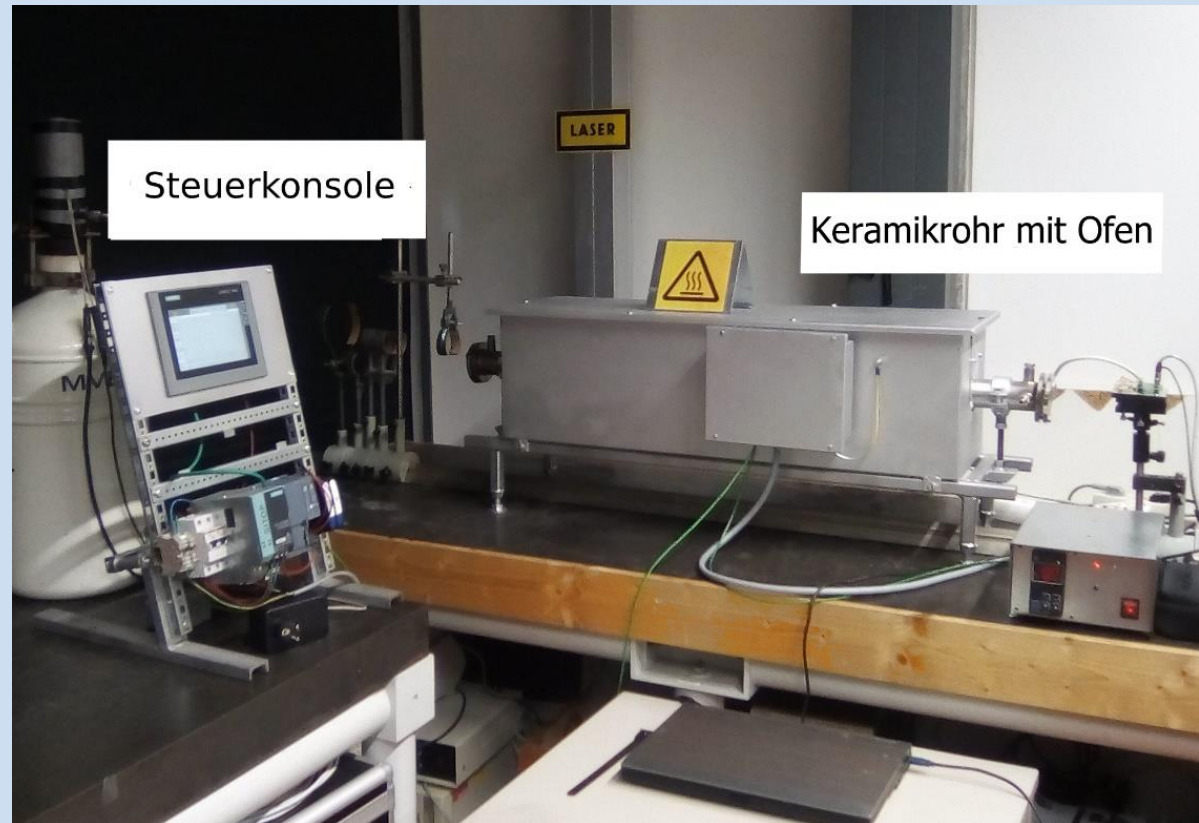
1f – Signal (50 kHz)

2f – Signal (100 kHz)



- Wellenlängenmodulation
ca. 1,5 pm/mA

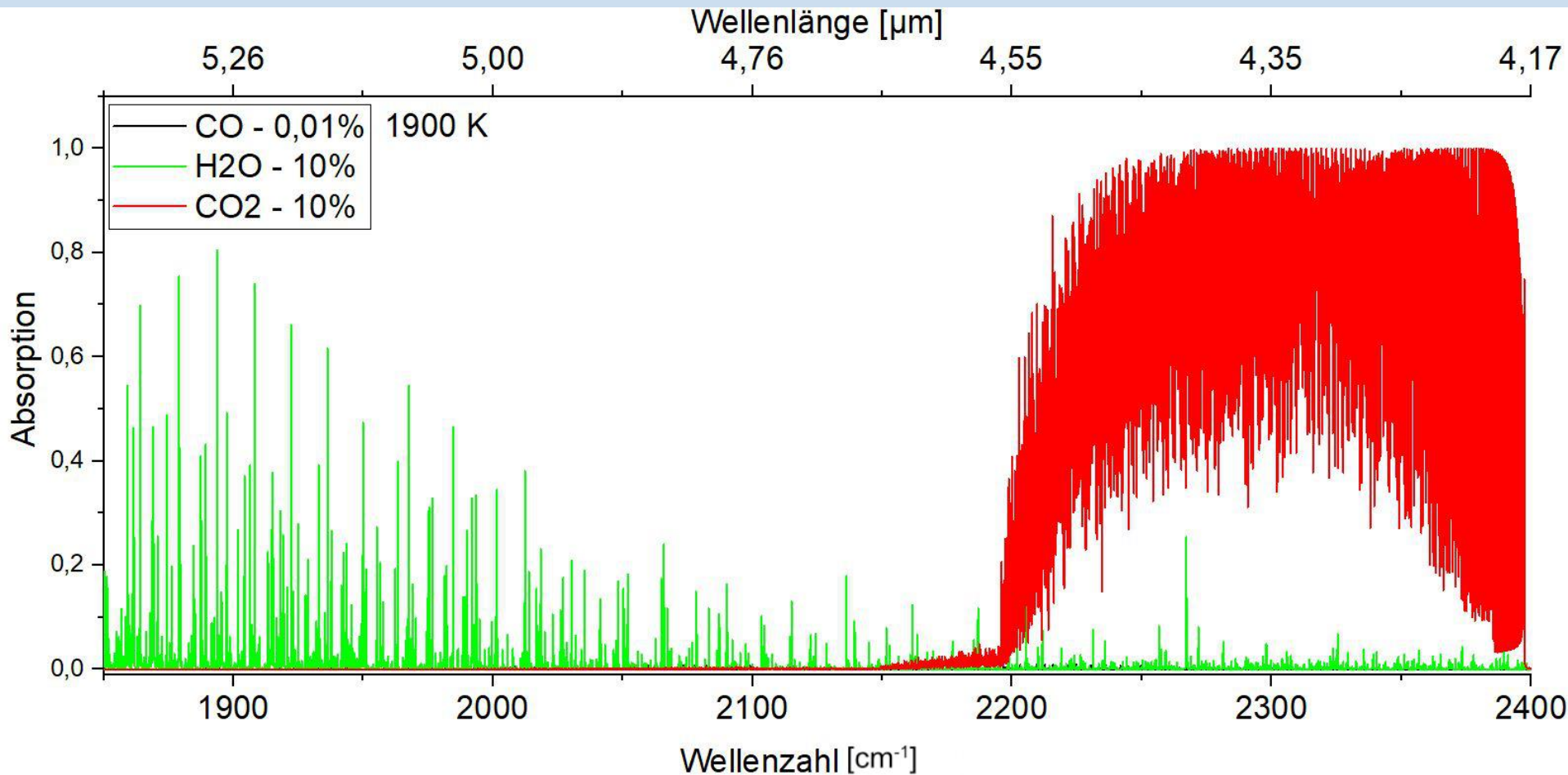
- Messungen bei O₂-Konzentrationen < 1% möglich
- Messungen bei höheren Temperaturen (bis 1000 °C) entsprechen der Simulation



Voruntersuchungen zur CO- Absorptionsmessung

CO-Voruntersuchung

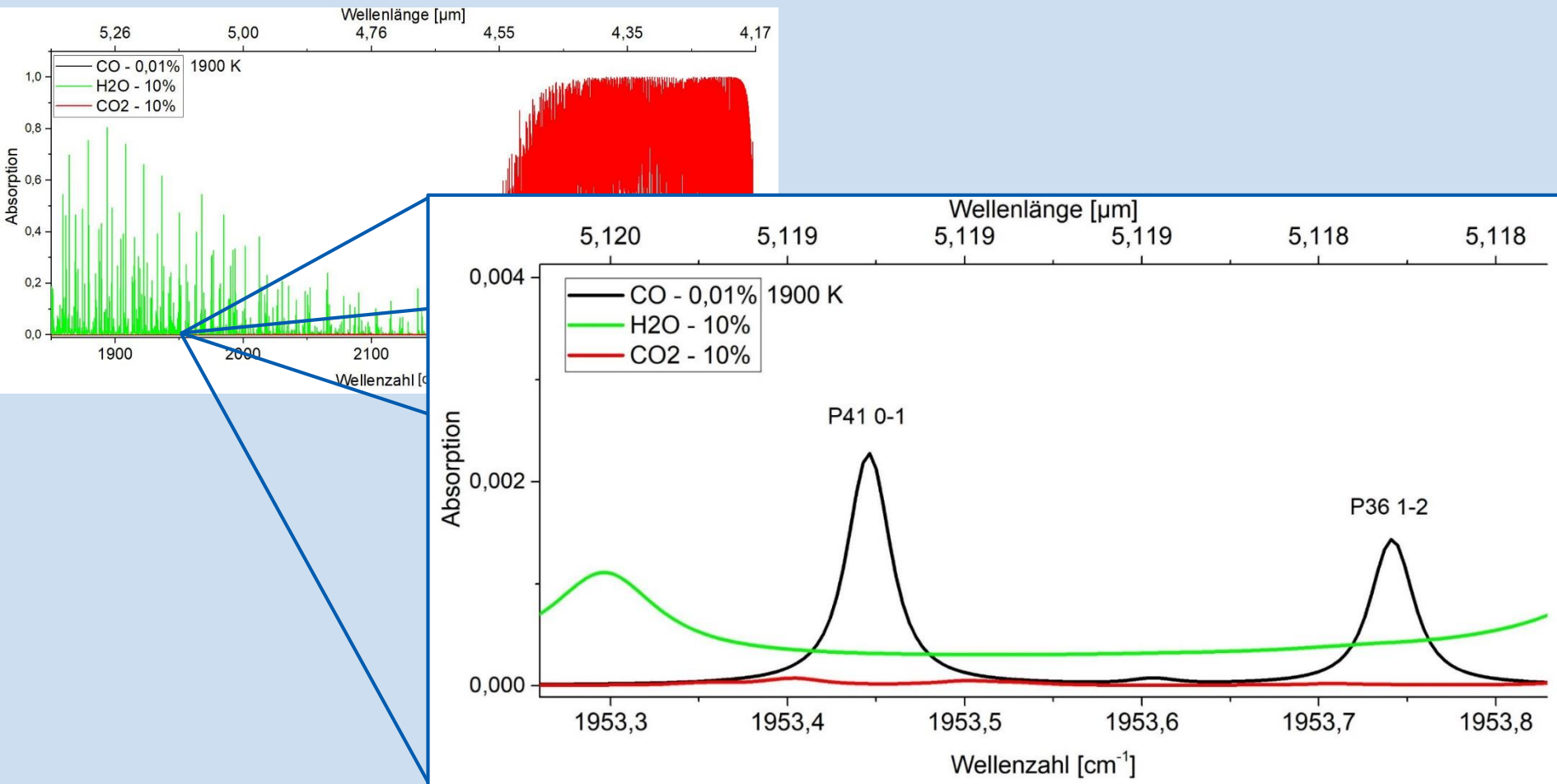
Bestimmung geeigneter Spektralbereiche



- Starke Überlappung mit H₂O und CO₂
- Konzentration von H₂O und CO₂ deutlich größer als von CO

CO-Voruntersuchung

Bestimmung geeigneter Spektralbereiche



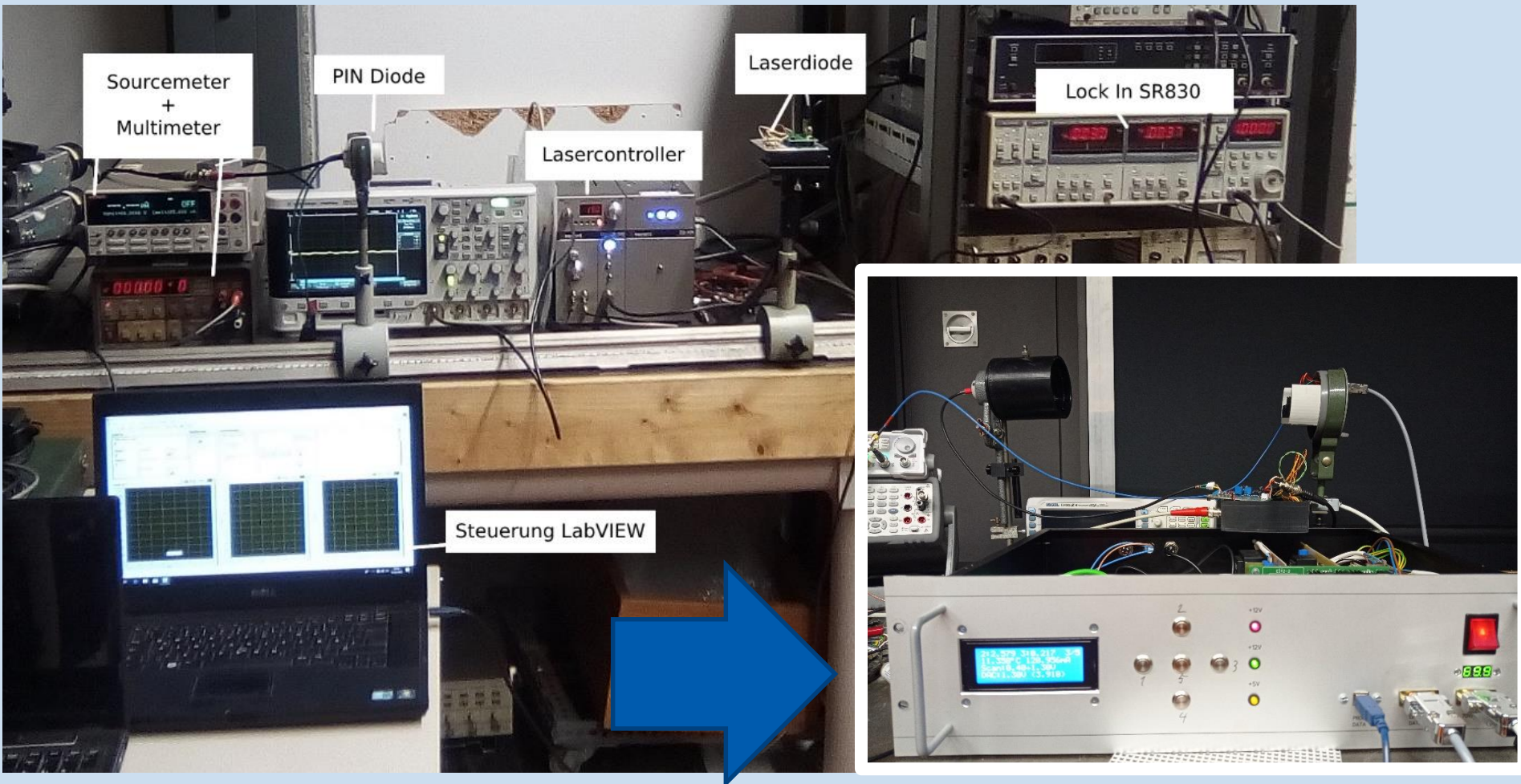
- Einzelne Linien befinden sich in relativ überlappungsfreien Bereichen



Technische
Hochschule
Wildau
*Technical University
of Applied Sciences*

Fazit

- Geeignete Spektralbereiche für die Messungen konnten bestimmt werden
- Messungen bei O₂-Konzentrationen < 1% möglich
- Messungen entsprechen der Simulation auch bei höheren Temperaturen



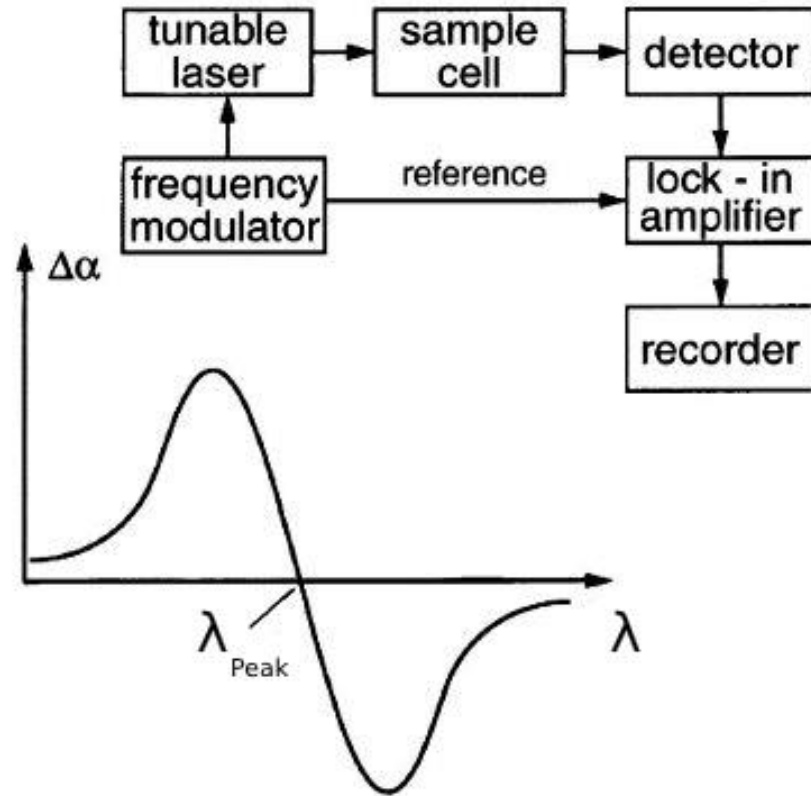
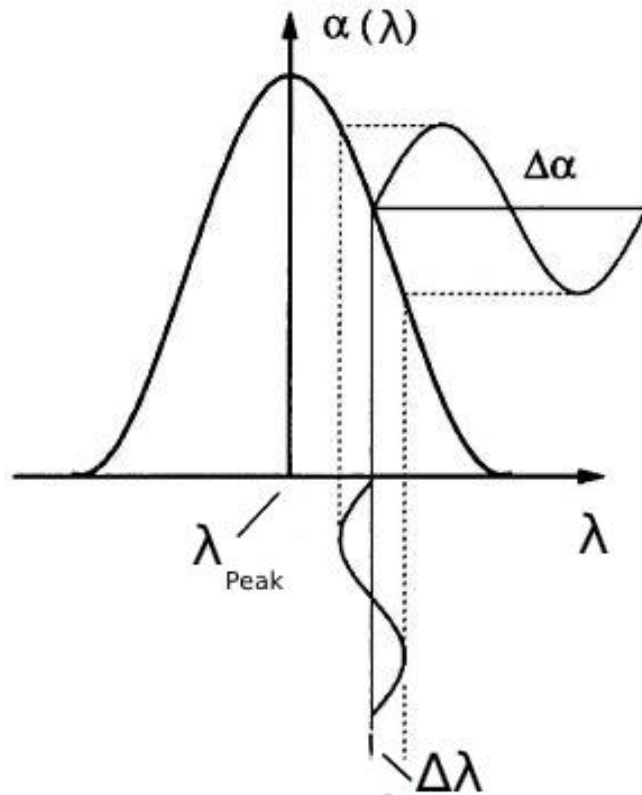
- Praktischer Test an Glasschmelzanlage ist in Kürze geplant

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Joscha Haefke

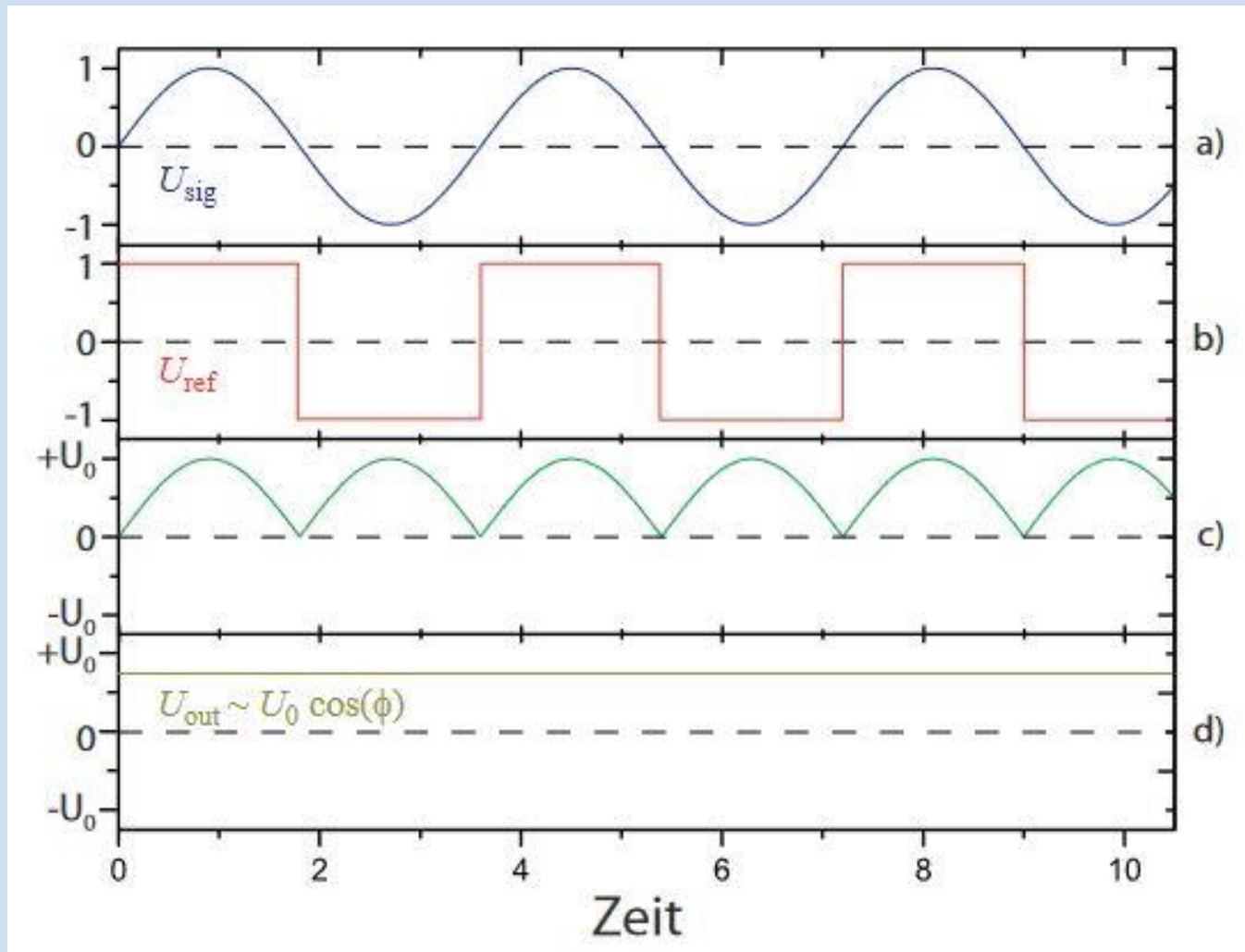
Messung

Lock-In-Signal



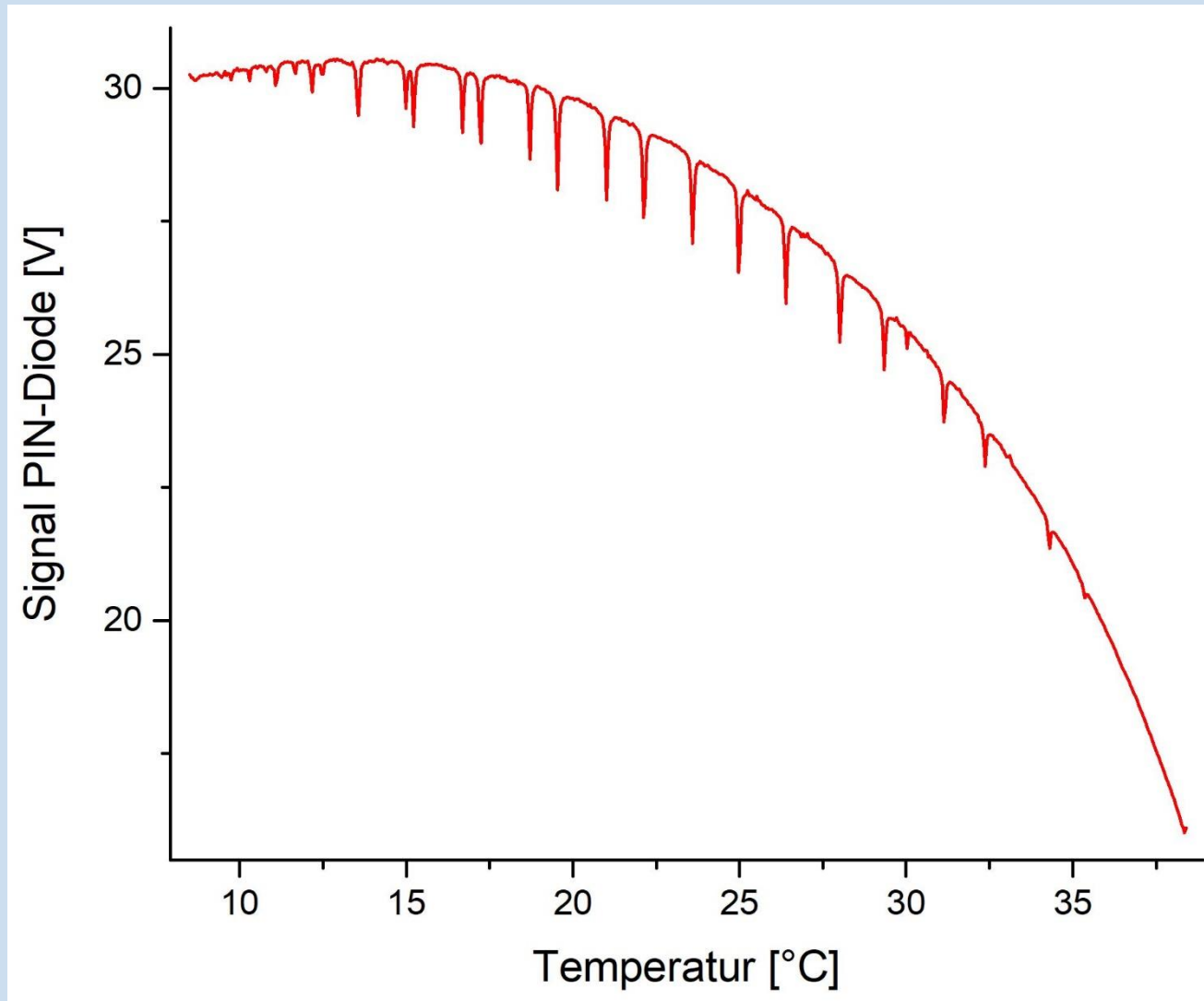
Messung

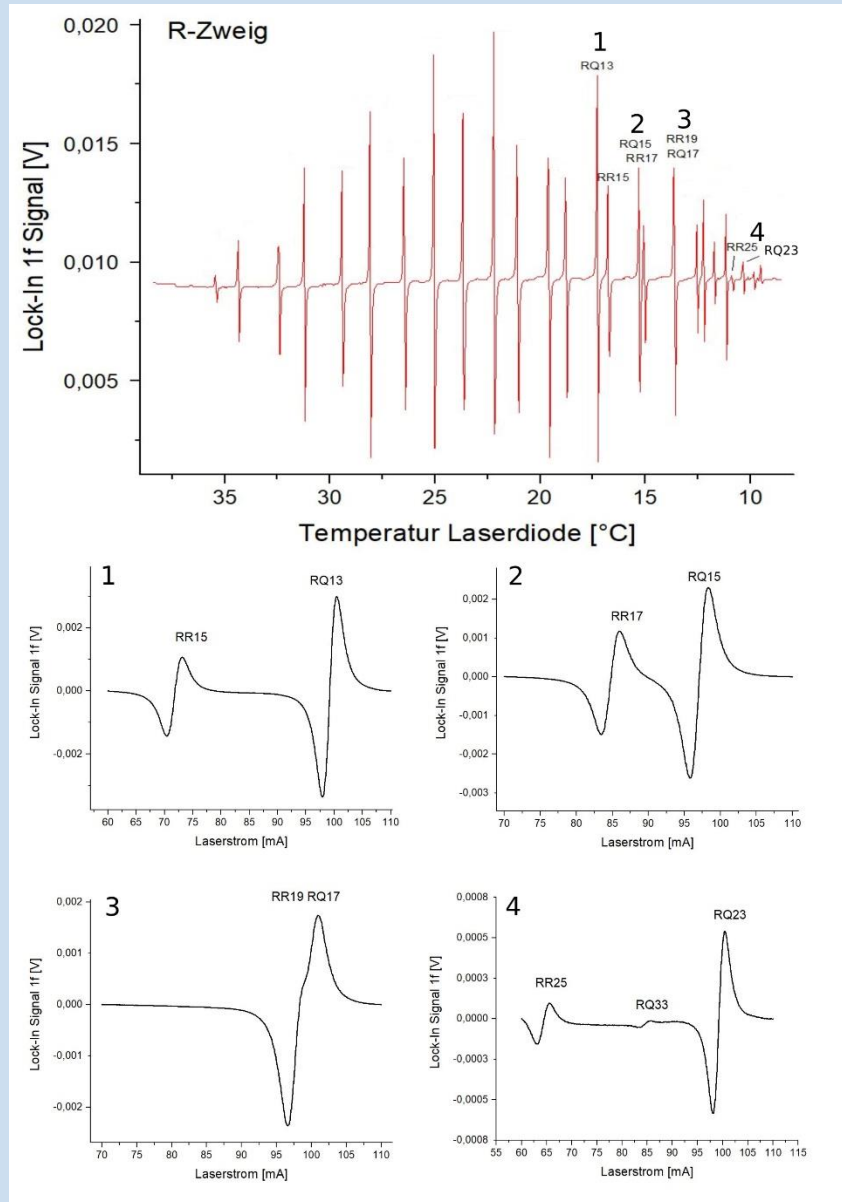
Lock-In-Signal



Messung

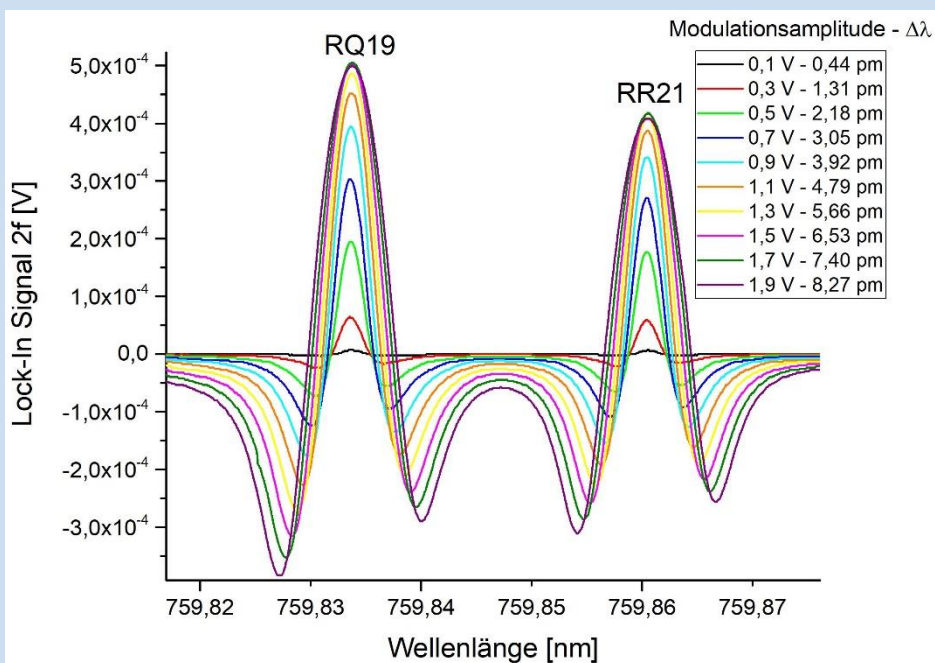
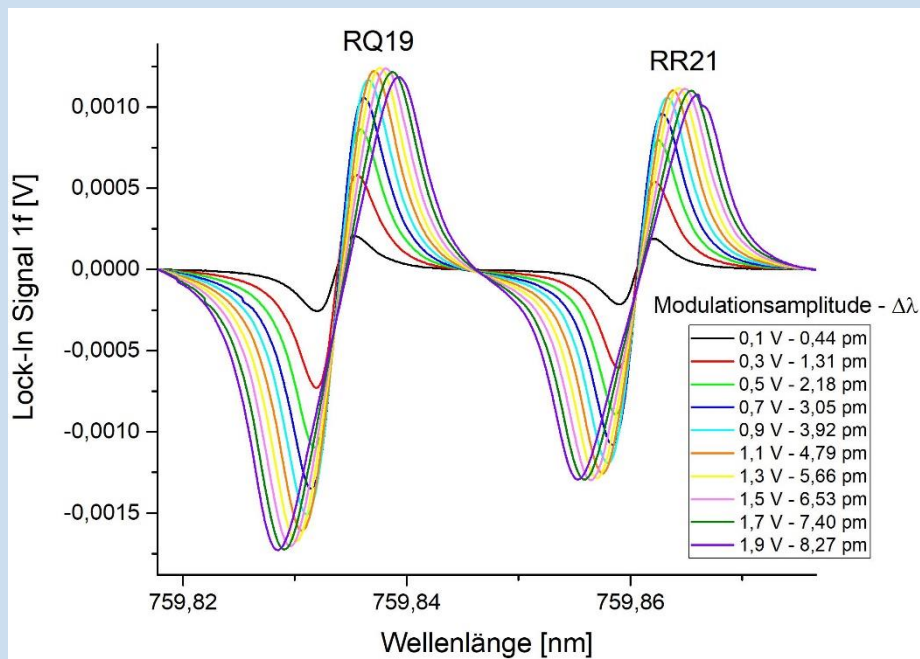
Direktes Diodensignal (Temperaturscan)





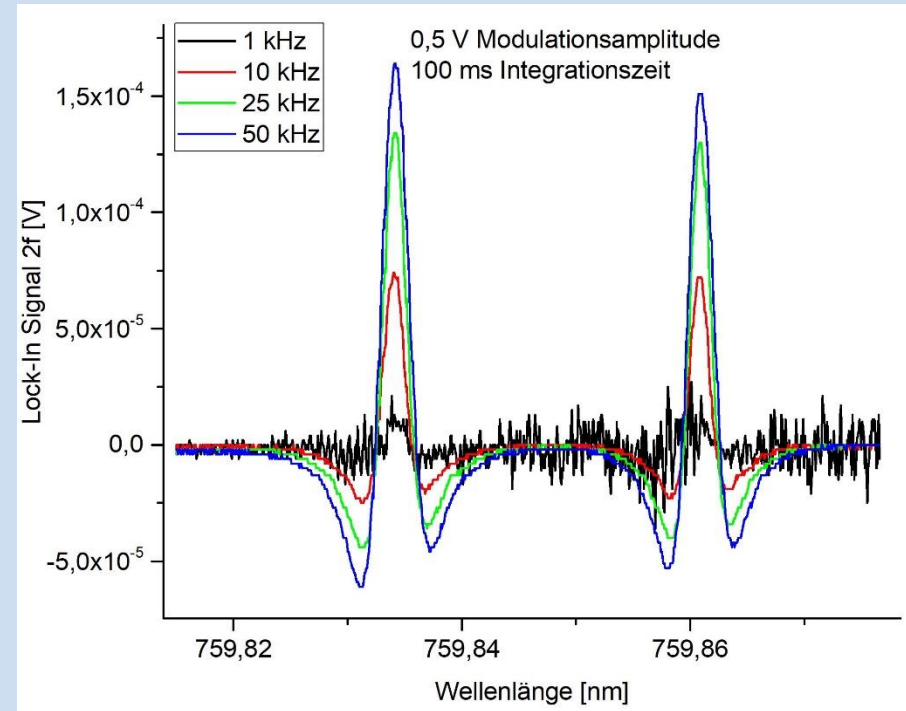
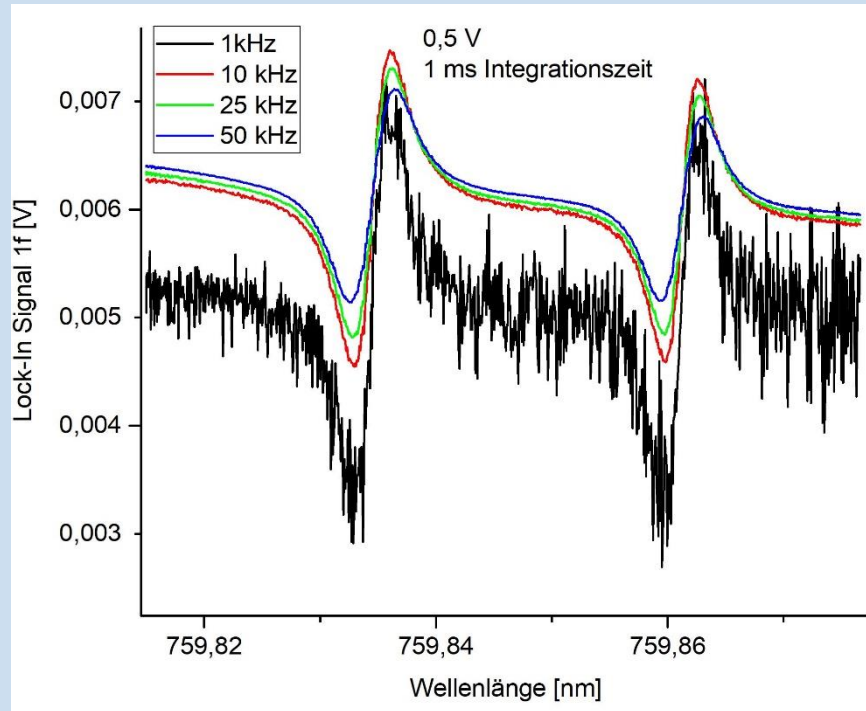
Messung

Modulationsamplitude



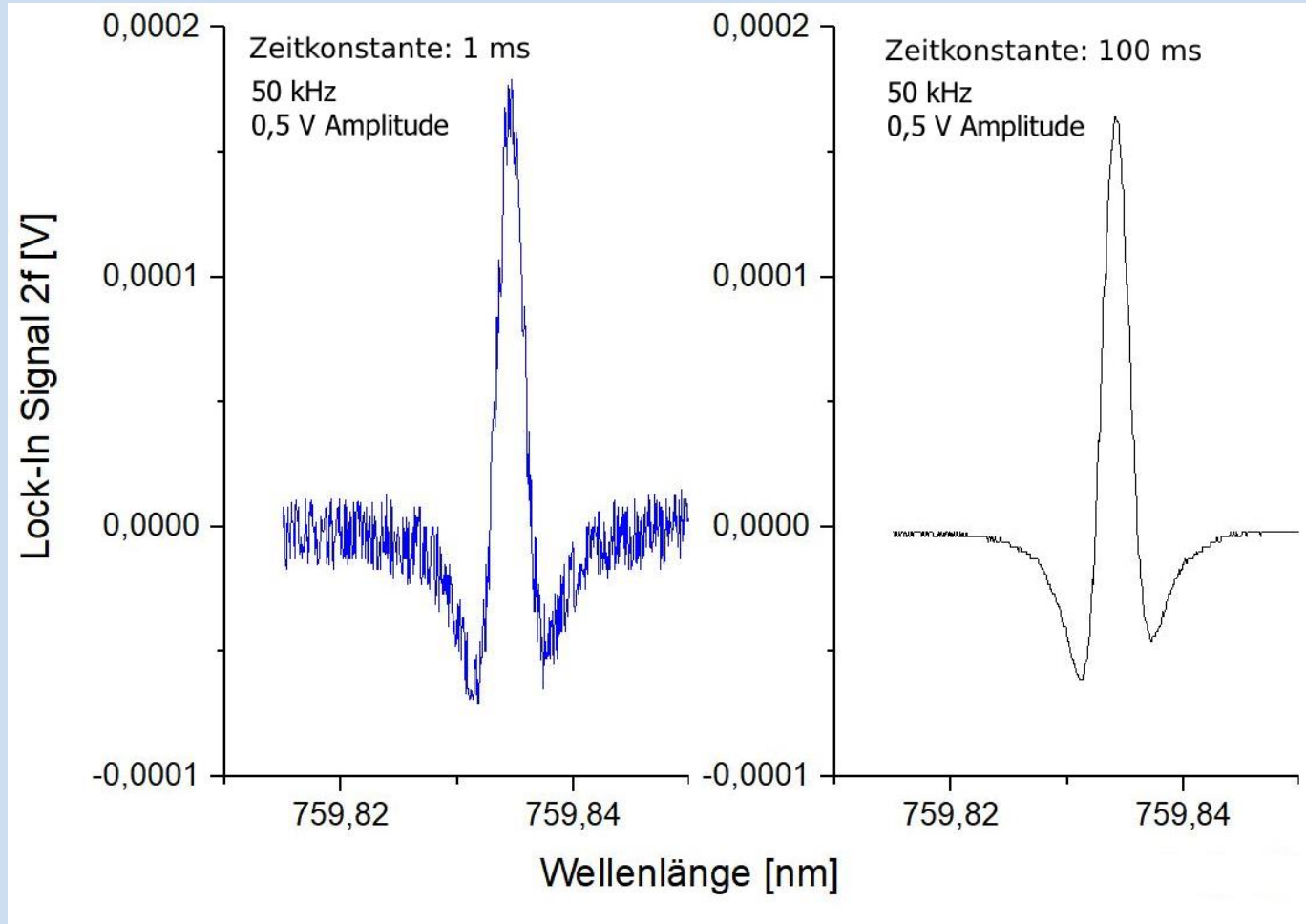
Messung

Frequenz



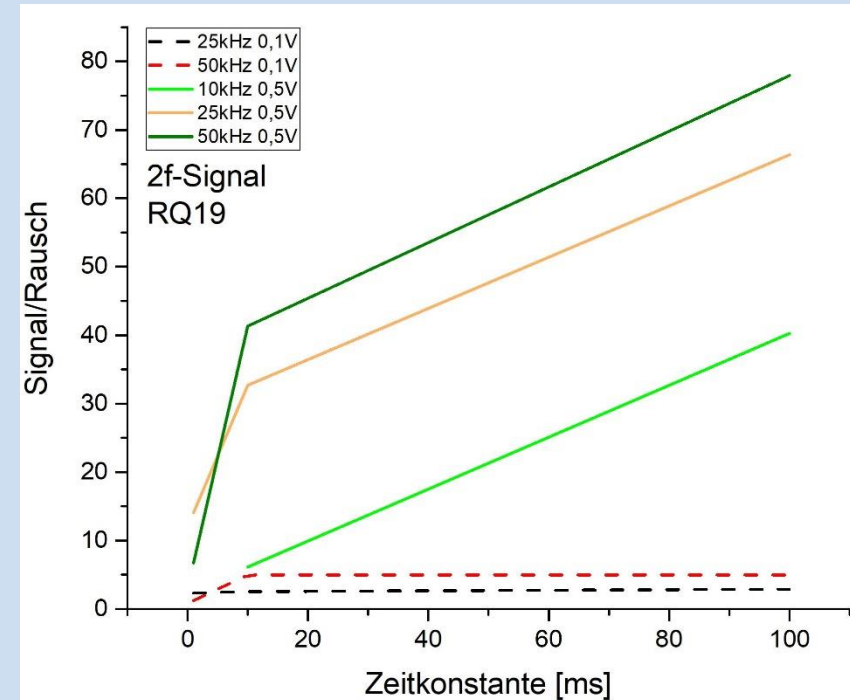
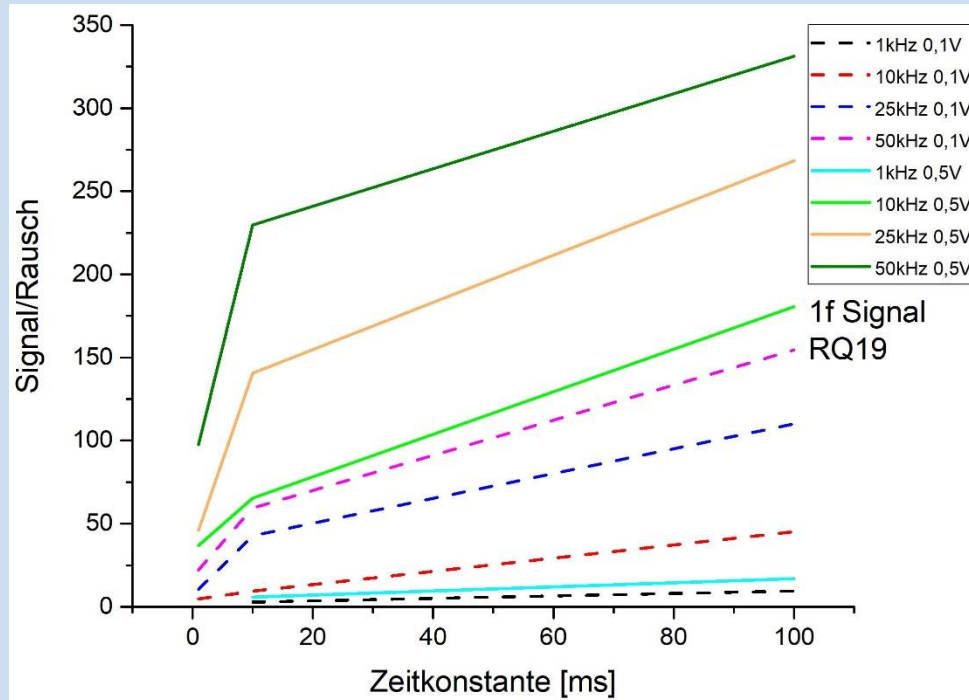
Messung

Integrationszeit



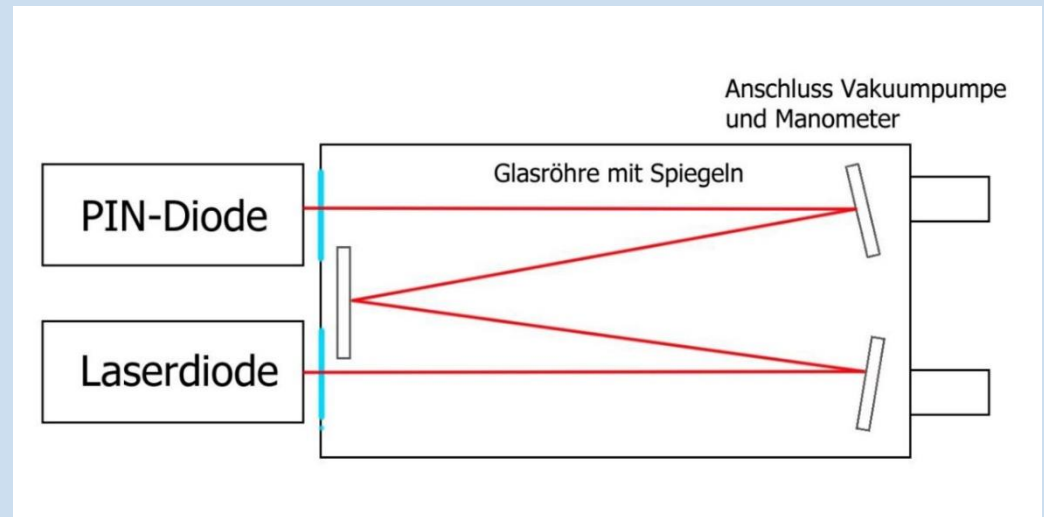
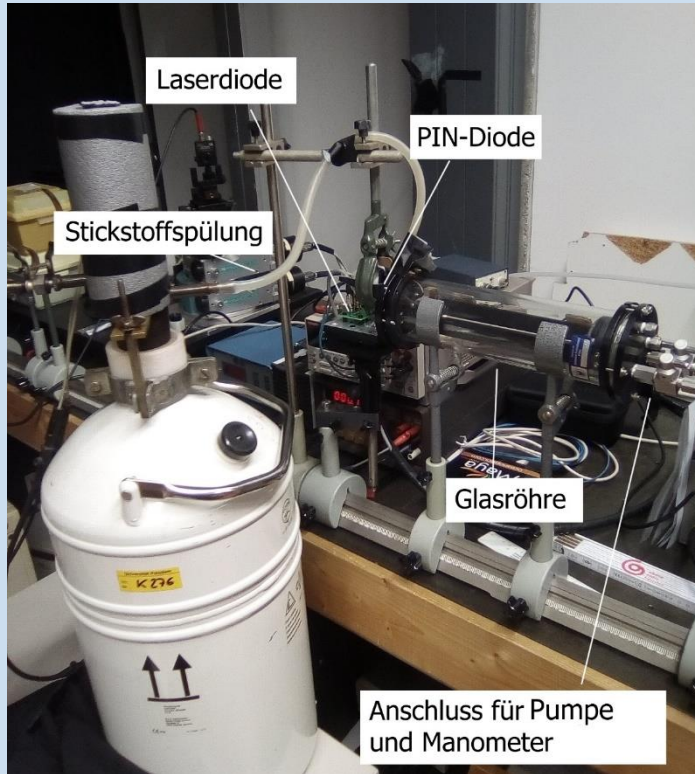
Messung

Signal-Rausch Verhältniss 1f- und 2f-Signal



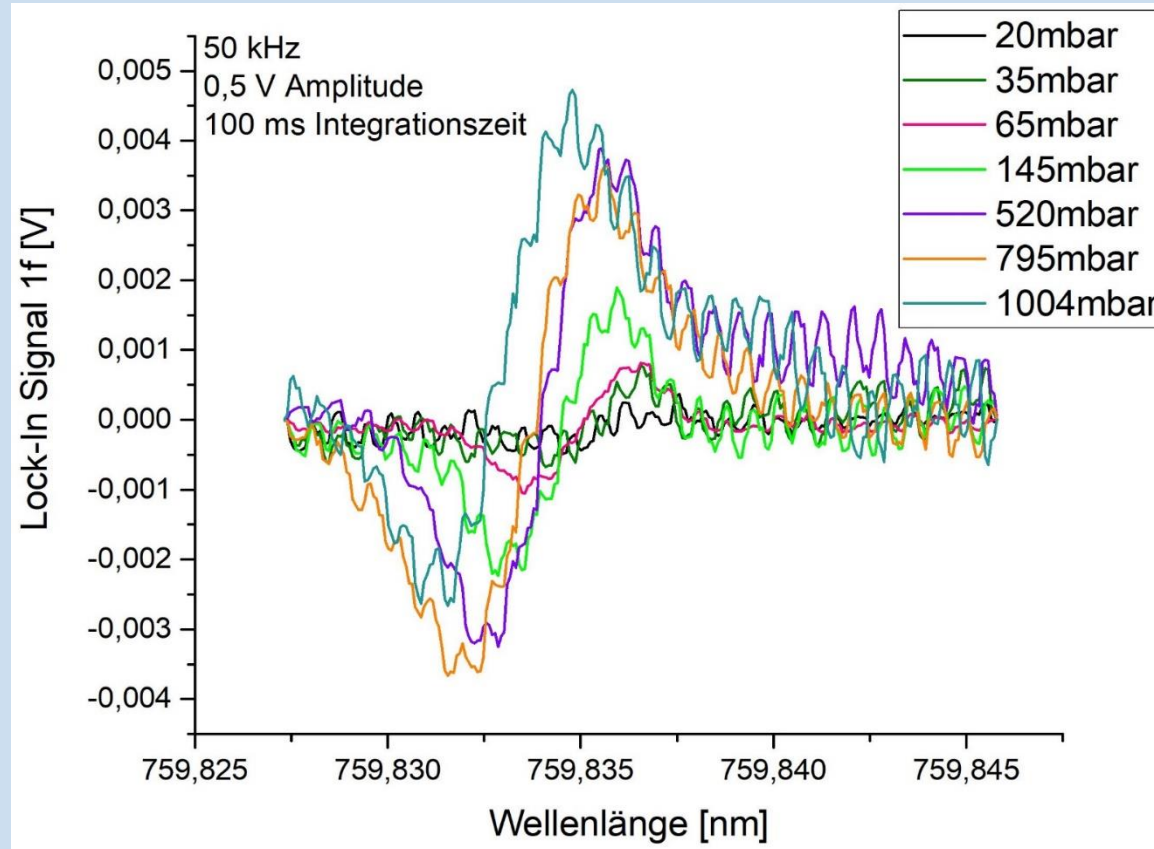
Messung

Versuchsaufbau – Variation des Drucks



O₂-Absorptionsmessung

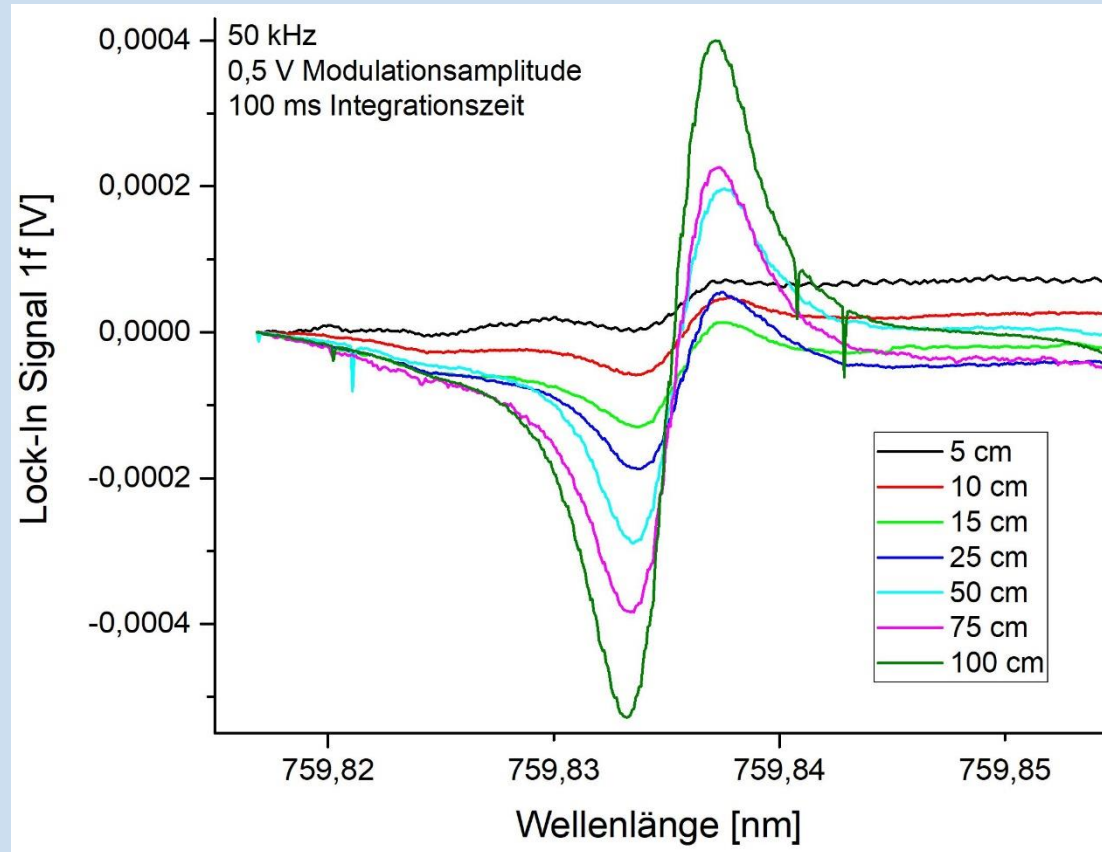
Abschätzen der Nachweisgrenze – Reduzierung des Drucks



- 35 mbar $\hat{=}$ ca. 0,7 % O₂-Konzentration

O₂-Absorptionsmessung

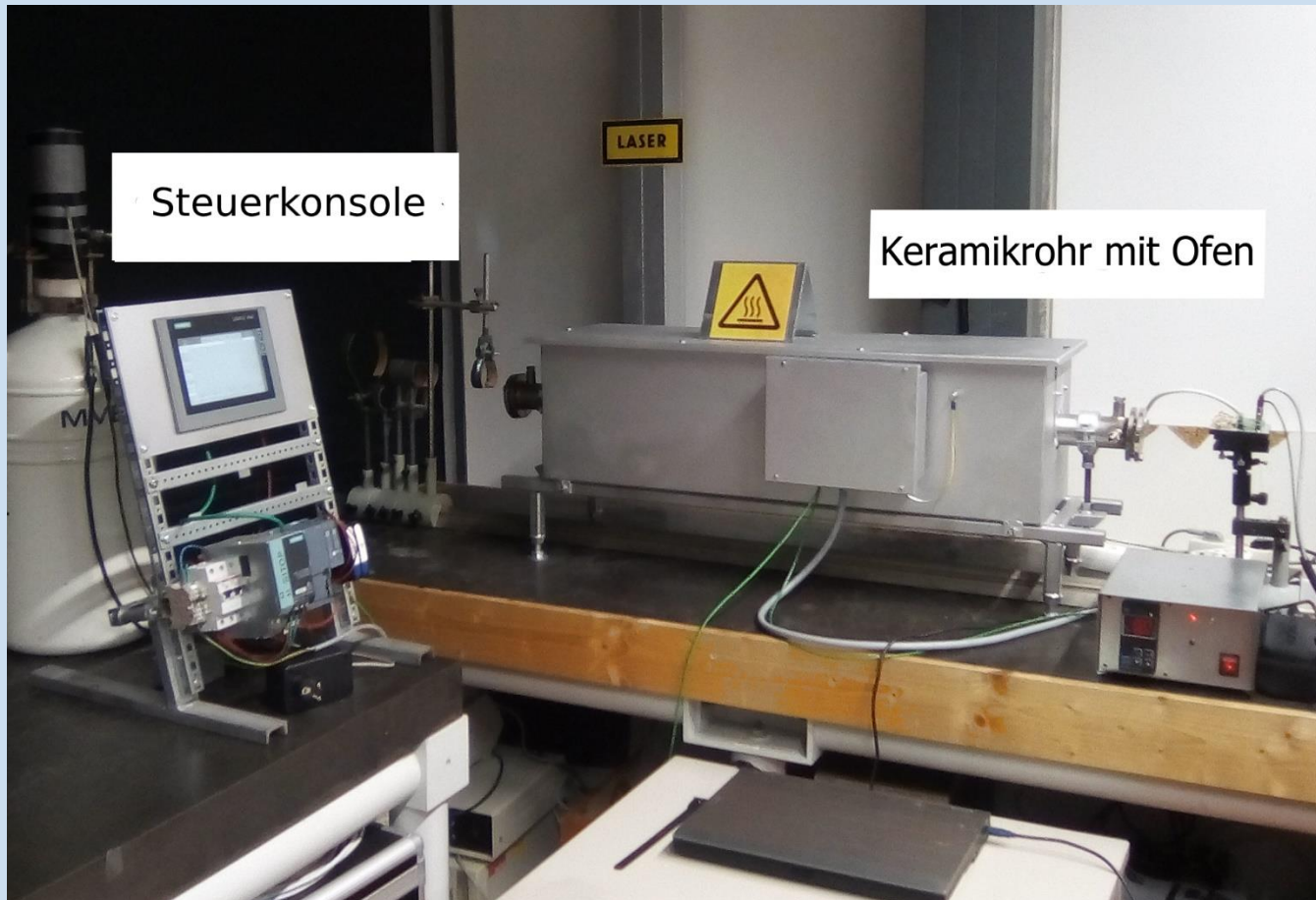
Abschätzen der Nachweisgrenze – Reduzierung des Abstands



- 5 cm \triangleq ca. 1 % O₂-Konzentration

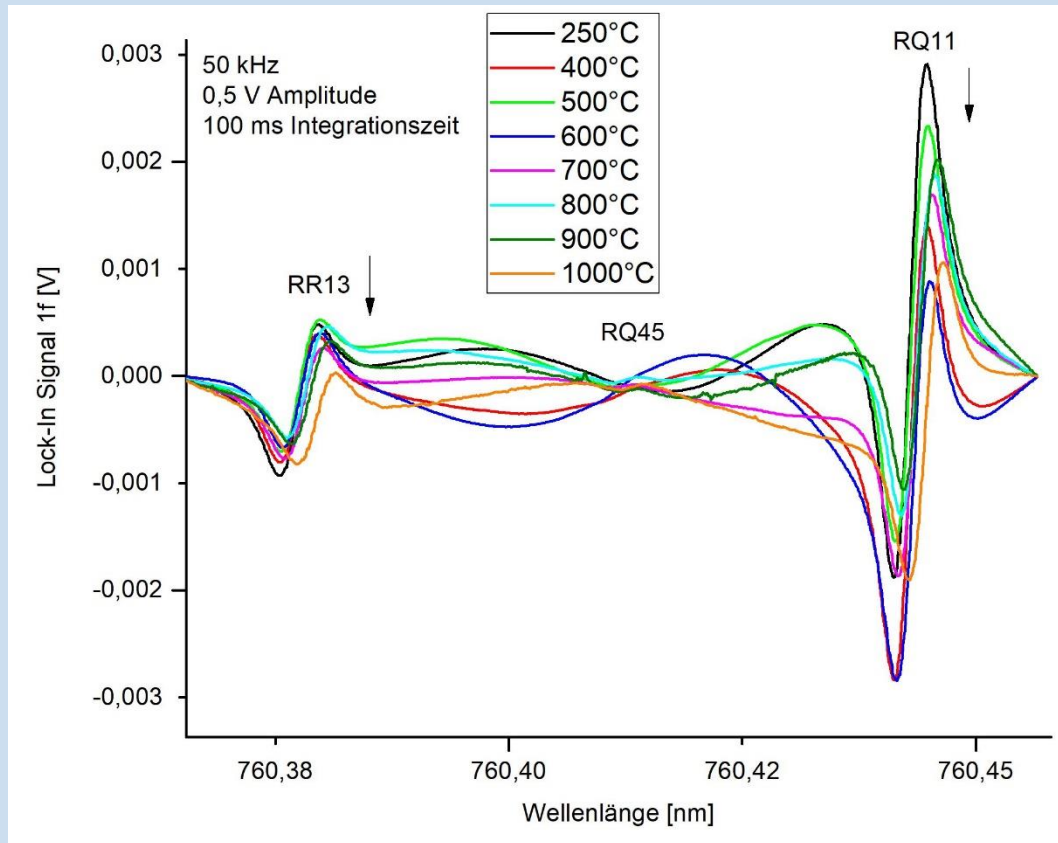
Messung

Versuchsaufbau – Messung bei höheren Temperaturen



O₂-Absorptionsmessung

Messung bei höheren Temperaturen



- Linien mit höheren J-Werten erst bei höheren Temperaturen sichtbar
- Intensität nimmt mit der Teilchendichte ab



Technische
Hochschule
Wildau
*Technical University
of Applied Sciences*

Anhang Theorie

- Trägheitsmoment I

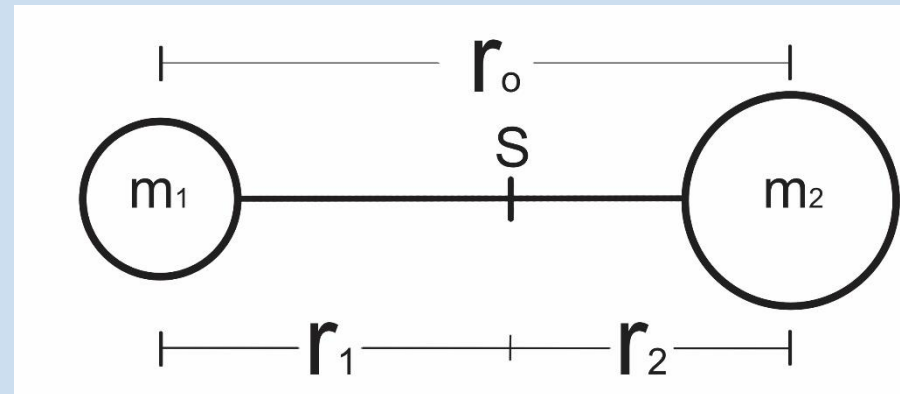
$$I = \mu * r_0^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- Rotationsenergie E_{rot}

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1)$$

$$F(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc_0} = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I} J(J + 1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I}$$



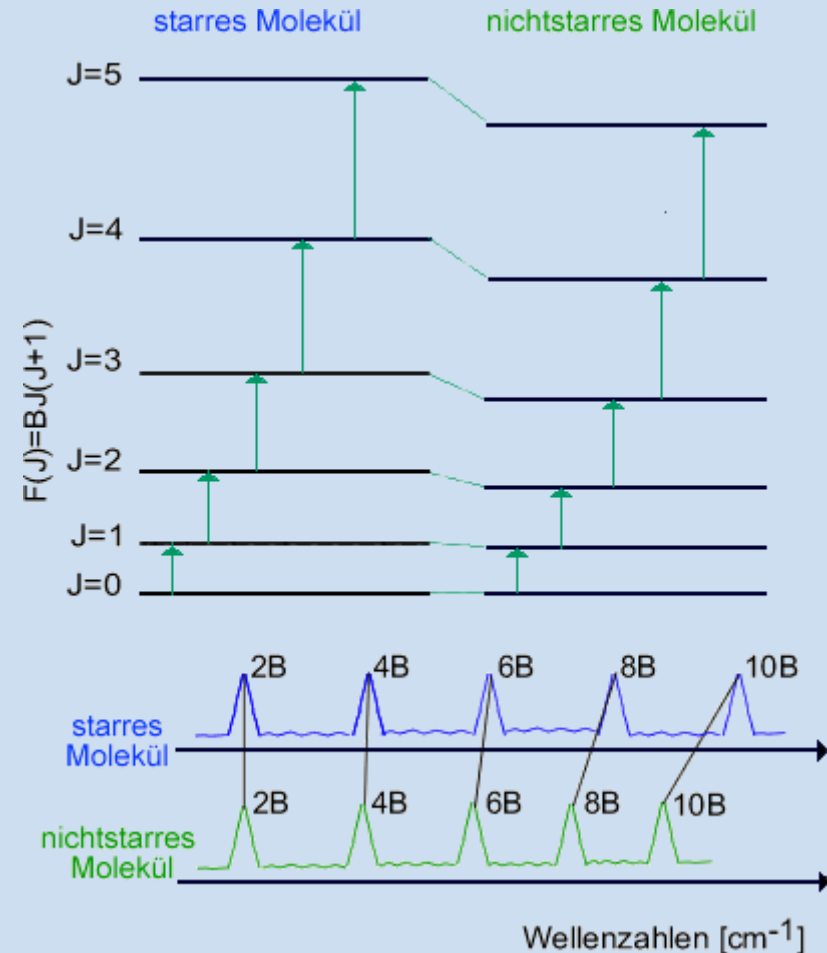
Simulation der Spektren

B und D

- $\nu_j \rightarrow \nu_{j+1} = 2B(J + 1)$
- B wird mit zunehmendem J kleiner

$$E_{\text{rot}} = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2$$

- D – Zentrifugalverzerrungskonstante



http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/rotationsschwingung.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_spektroskopie/rotschwingspektren/ir_7_1_1/starrzwei_m28ht0800.vscml.html

- Rotationsenergie (Triplettzustand O_2)
- PP- und RR-Übergänge:

$$E''_{\text{rot}} = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + HJ^3(J + 1)^3 + \dots = E_0$$

- PQ-Übergänge:

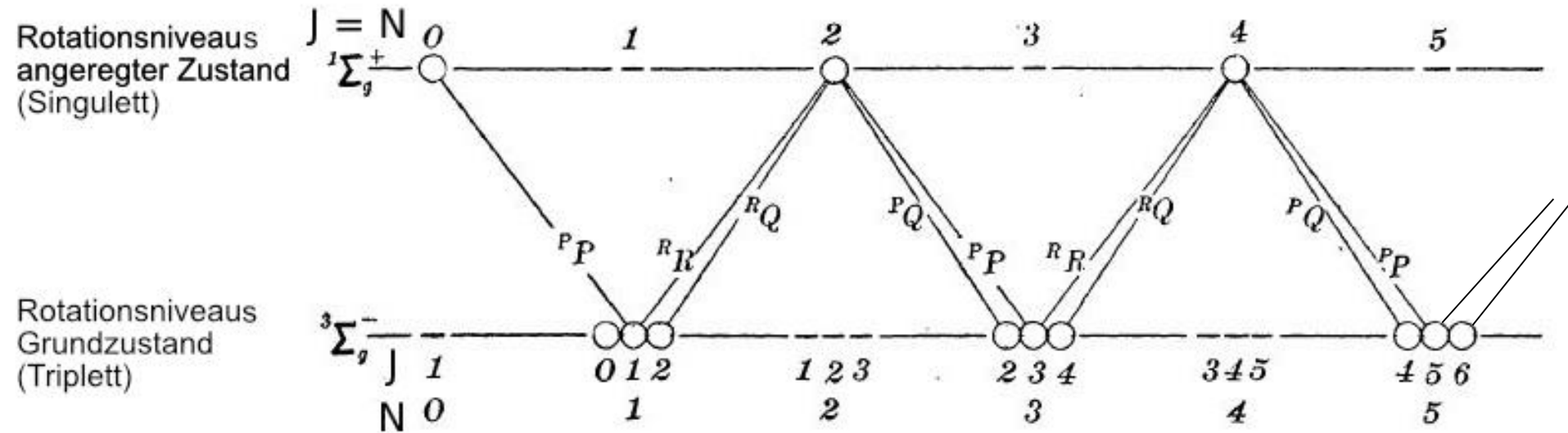
$$E''_{\text{rot}} = E_0 - (2N - 1)B - \lambda_{\text{spin}} + \sqrt{[(2N - 1)^2 B^2 + \lambda_{\text{spin}}^2 - 2\lambda B]} - \gamma_{\text{spin}} N$$

- RQ-Übergänge:

$$E''_{\text{rot}} = E_0 + (2N + 3)B - \lambda_{\text{spin}} - \sqrt{[(2N + 3)^2 B^2 + \lambda_{\text{spin}}^2 - 2\lambda B]} - \gamma_{\text{spin}} (N + 1)$$

Simulation der Spektren

Triplett-Singulett-Übergang O₂



L.Herzberg und G.Herzberg, "Fine Structure of the Infrared Atmospheric Oxygen Bands", The Astrophysical Journal Volume 105, 1947.

$$\mathbf{PP: \Delta J = -1, \Delta N = -1}$$

$$\mathbf{RR: \Delta J = 1, \Delta N = 1}$$

$$\mathbf{PQ: \Delta J = 0, \Delta N = -1}$$

$$\mathbf{RQ: \Delta J = 0, \Delta N = 1}$$

- Formel für die Rotationsenergie muss für PQ und RQ um Korrekturfaktoren für die Spinwechselwirkungen ergänzt werden

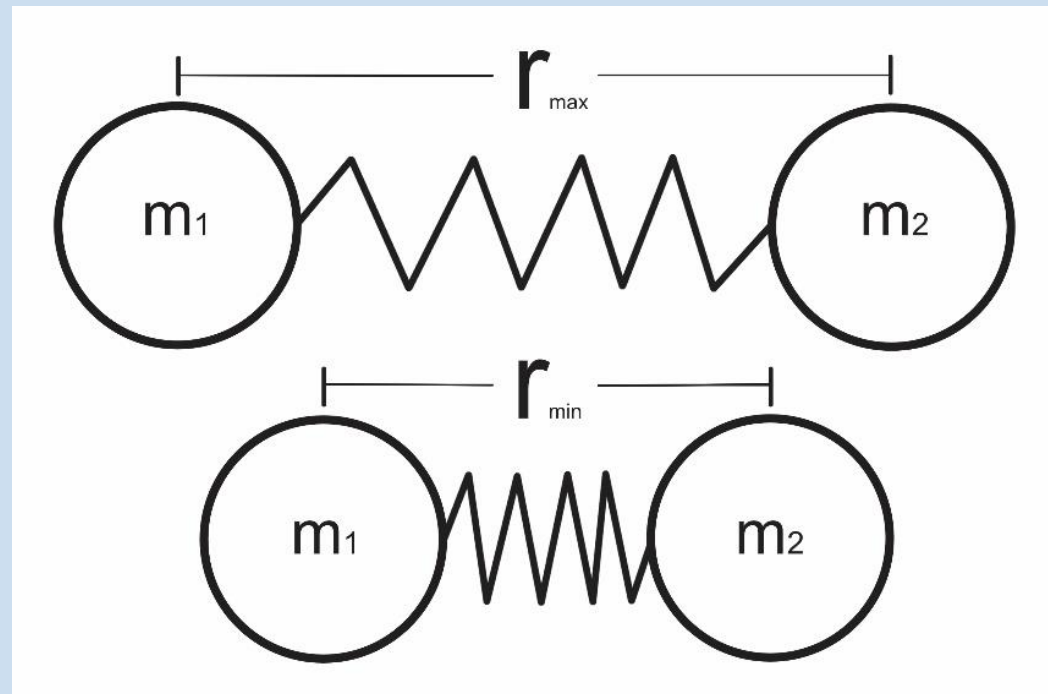
Simulation der Spektren

Vibrationsenergie

$$E_{\text{vib}} [\text{cm}^{-1}] = \frac{E_{\text{vib}}}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2\bar{\omega}_e X_e \dots$$

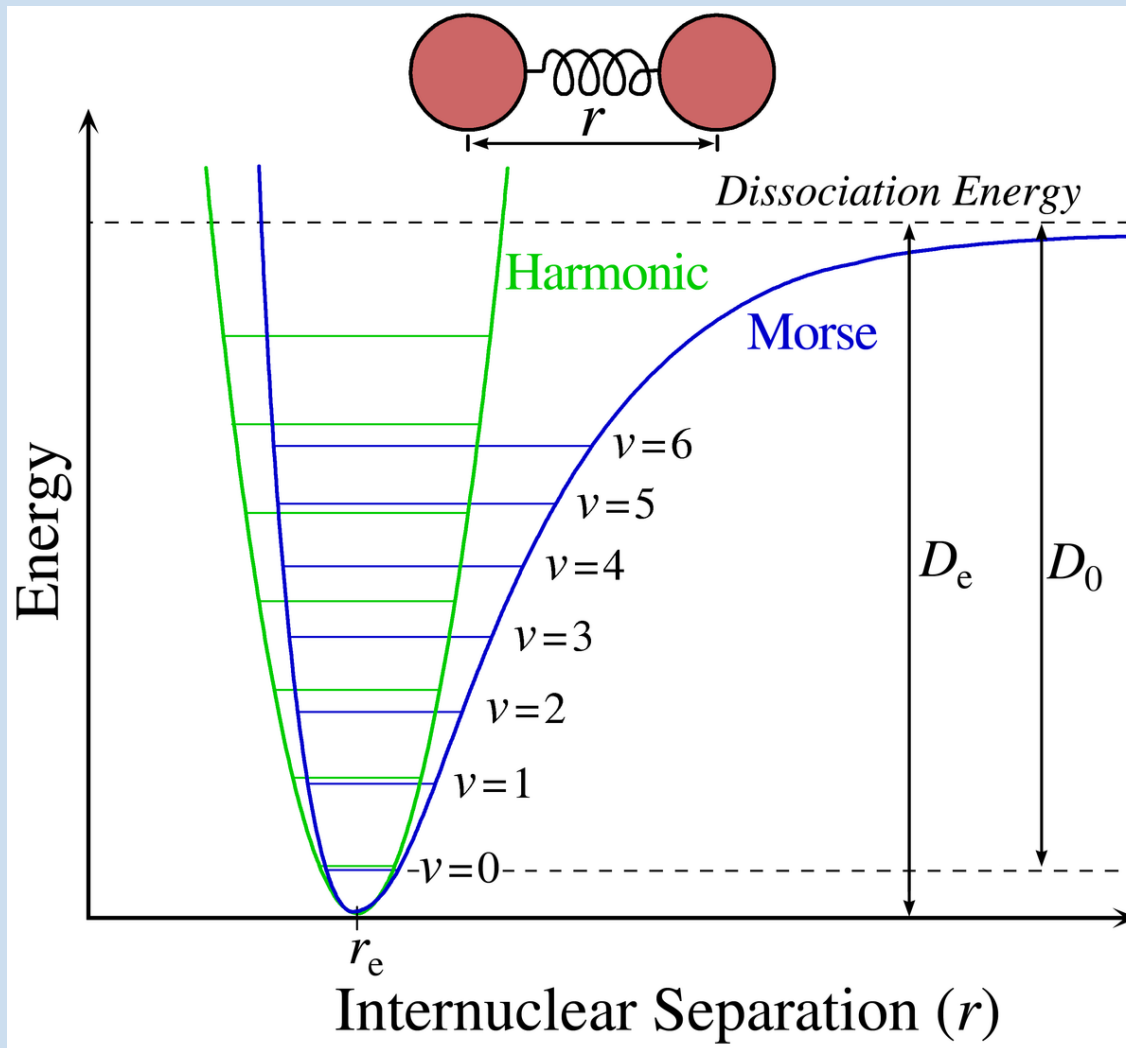
$$F = -k\Delta r$$

$$\bar{\omega}_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



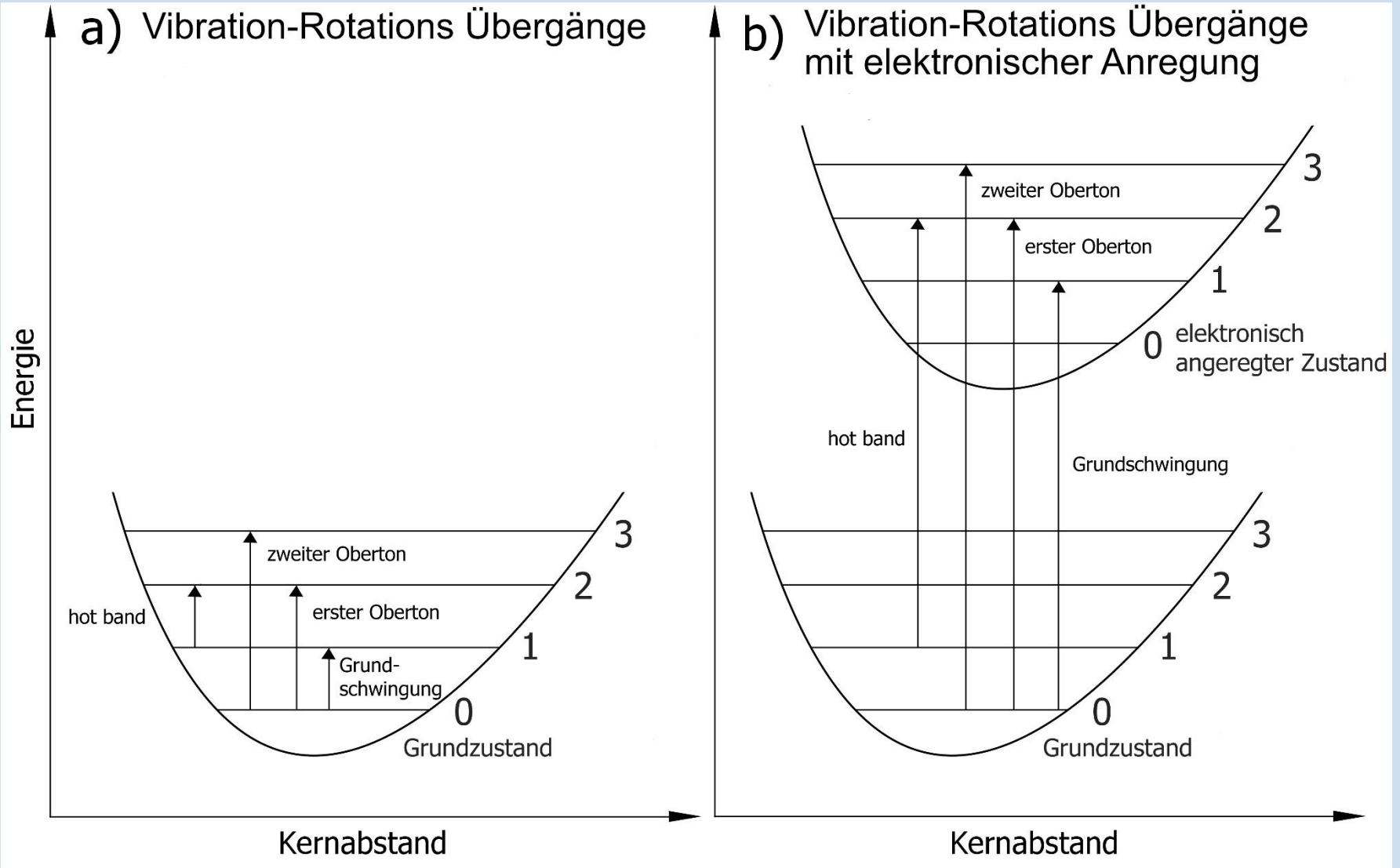
Simulation der Spektren

Morsepotential



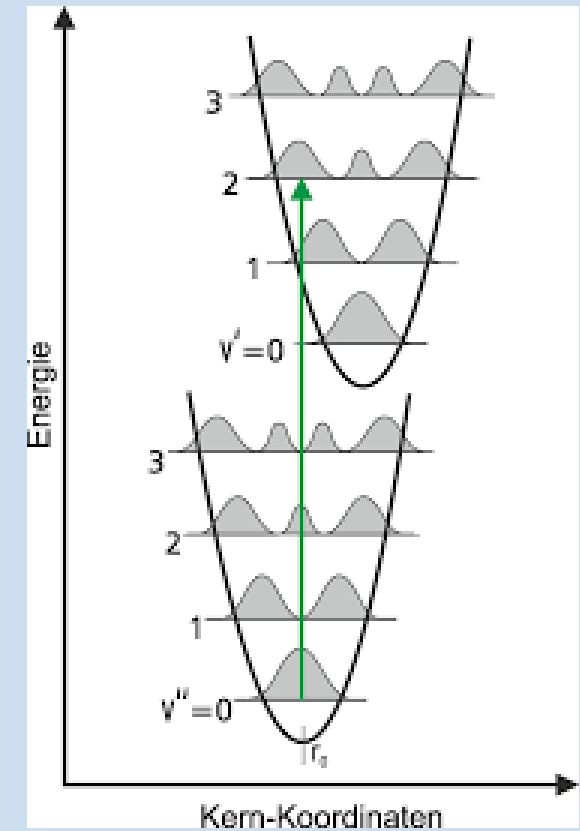
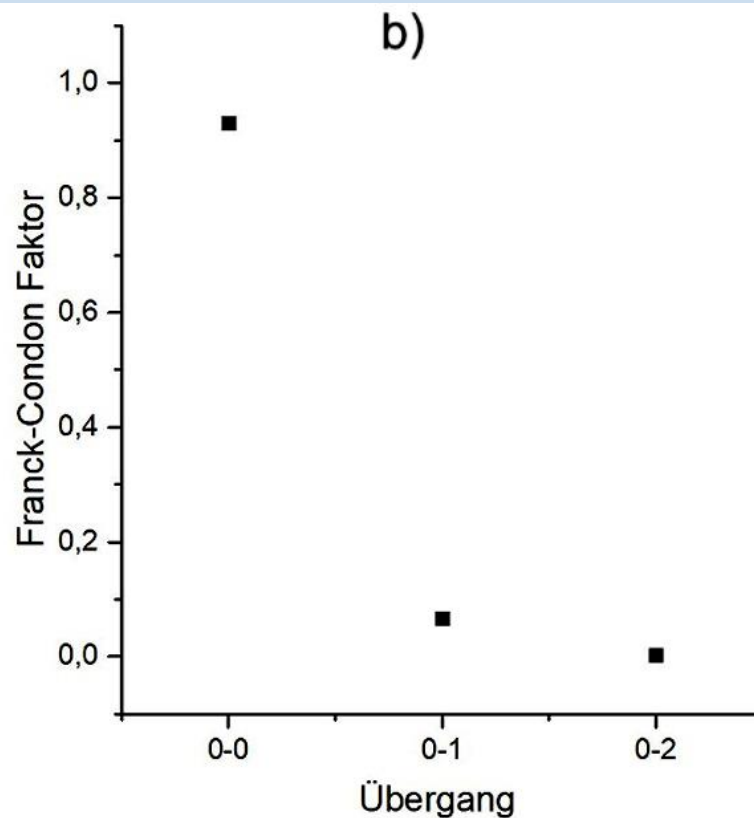
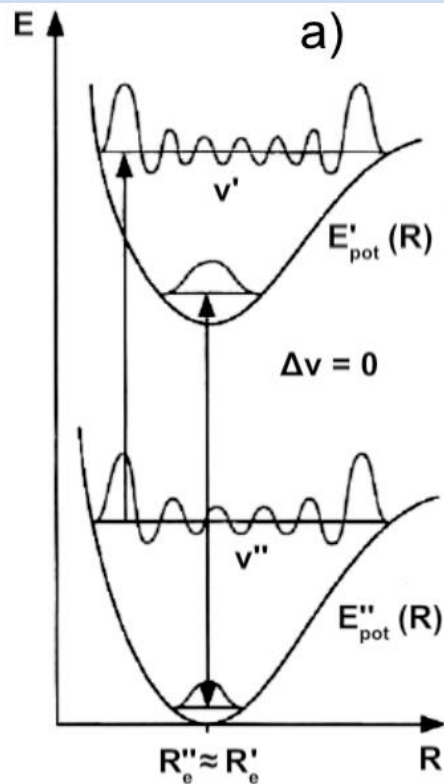
Simulation der Spektren

Morsepotential



Simulation der Spektren

Intensitätsverteilung

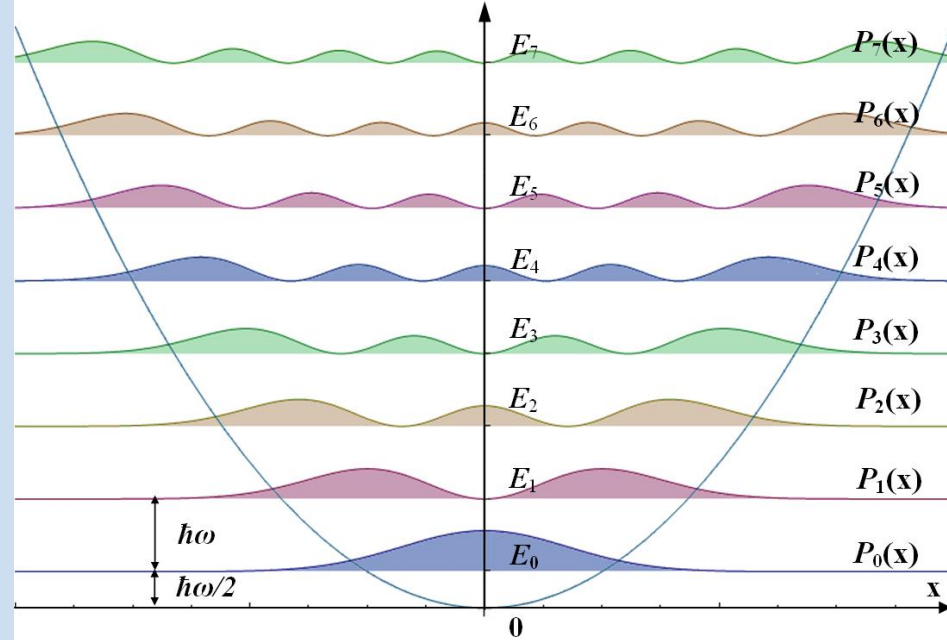
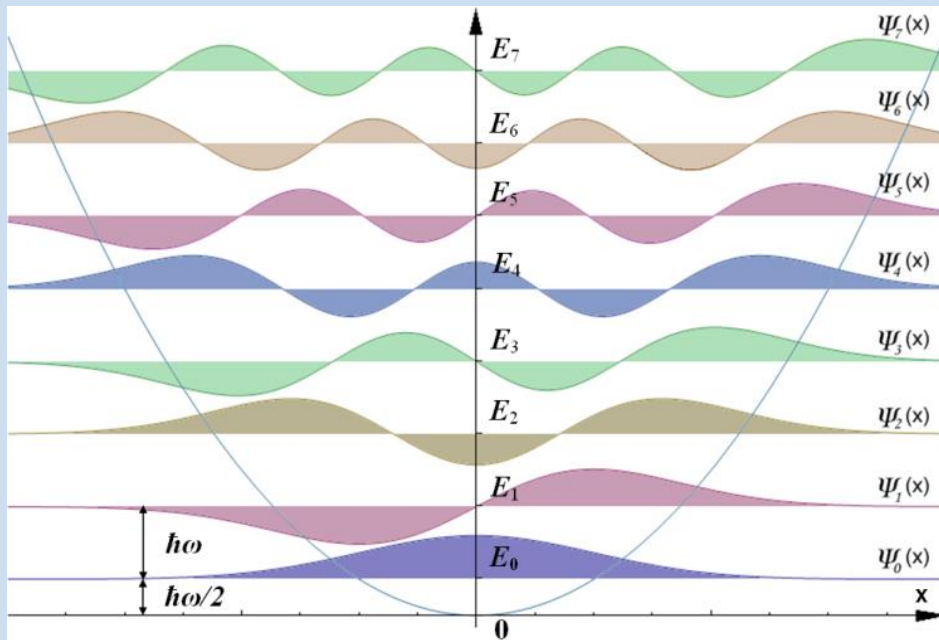


https://publikationsserver.tu-braunschweig.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbs_derivate_00034159/Dissertation_Bieritz.pdf

- Übergangswahrscheinlichkeit abhängig von den Wellenfunktionen der beteiligten Niveaus
- Franck-Condon-Prinzip

Simulation der Spektren

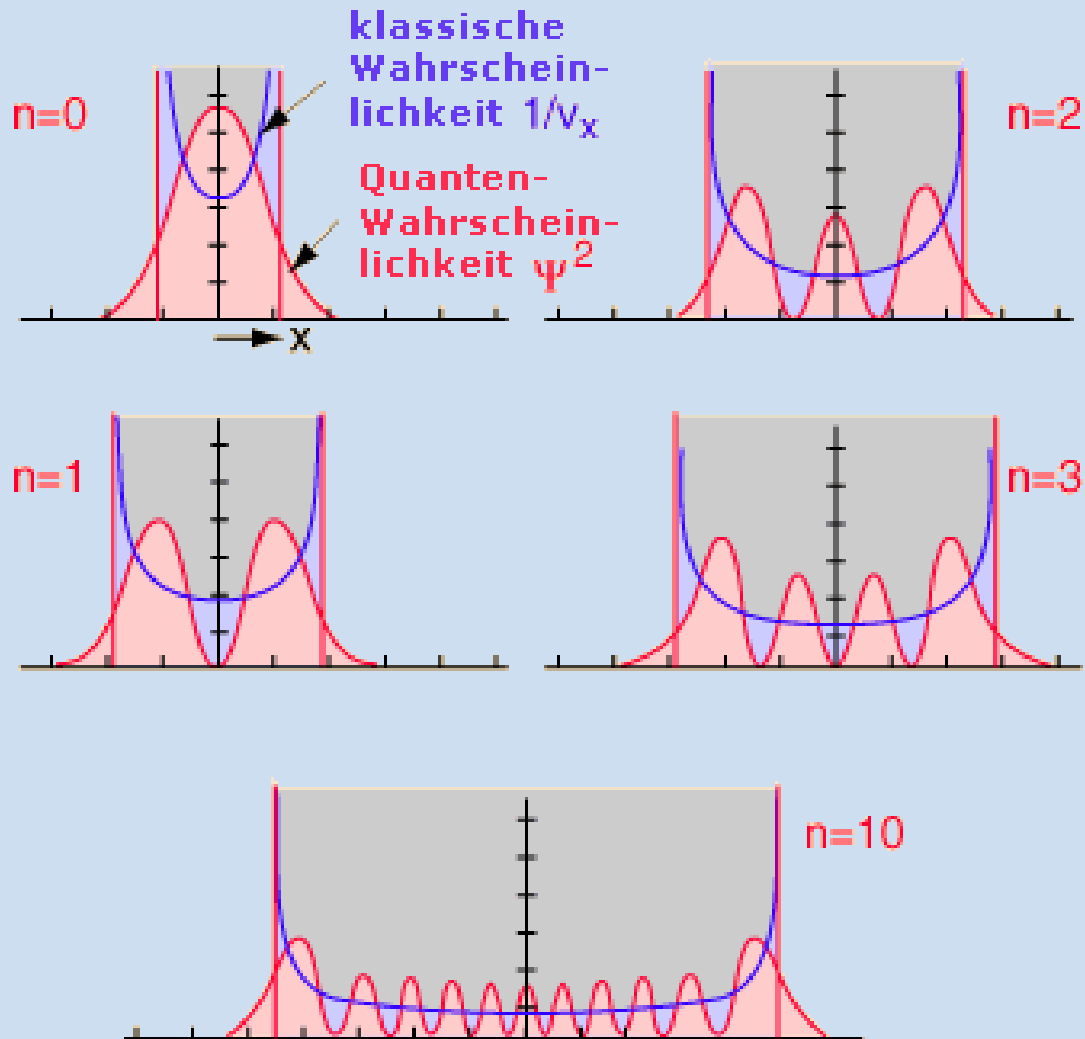
Wellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeit



[https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_\(Quantenmechanik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_(Quantenmechanik))

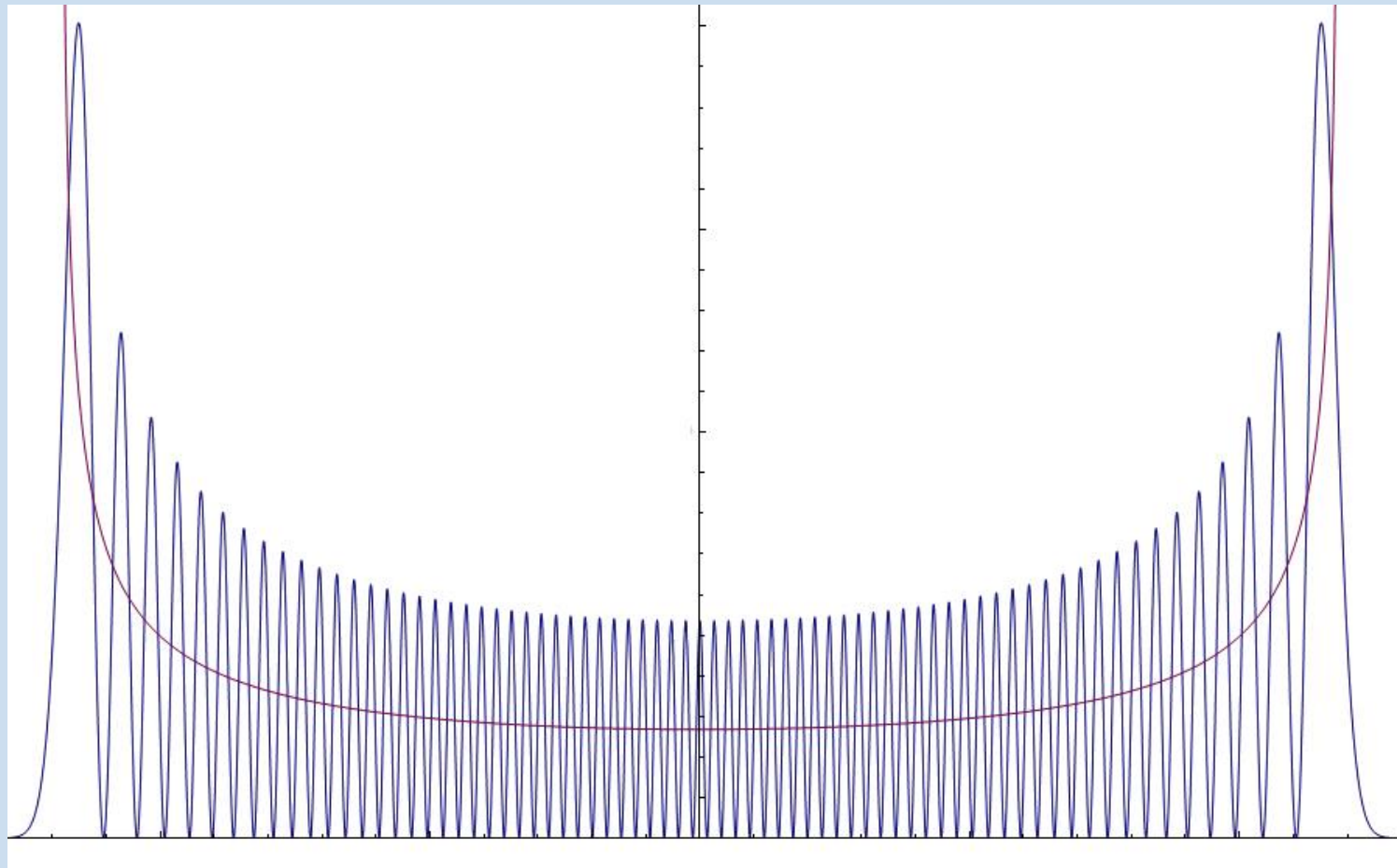
Simulation der Spektren

Wellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeit



Simulation der Spektren

Wellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeit



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c3/Aufenthaltswahrscheinlichkeit_Oszillator.png

Im Grenzfall großer Quantenzahlen geht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit über

Simulation der Spektren

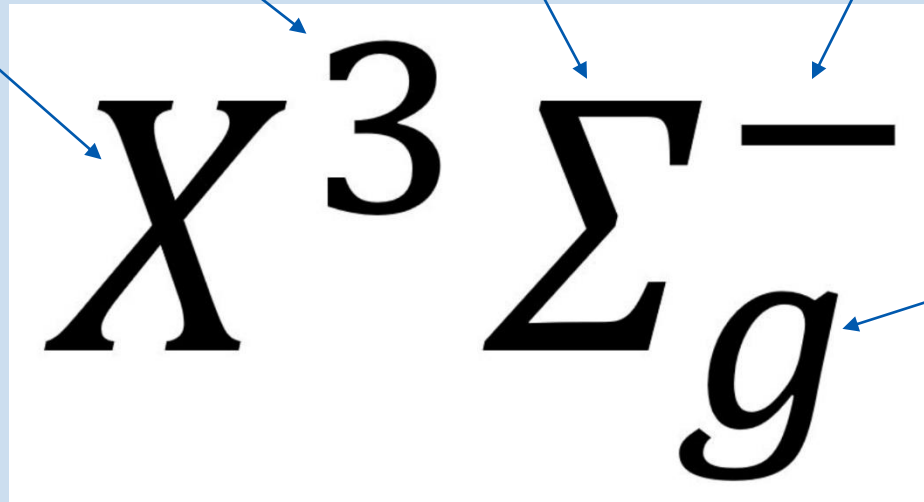
Bezeichnung der Molekülzustände

Spinmultiplizität:
 $2S+1$

Energetische
Reihenfolge:
X, A, B, ...

Projektion des
Gesamtdrehimpulses Λ
Auf die Molekülachse:
0, 1, 2, 4 $\rightarrow \Sigma, \pi, \Delta, \phi$

Verhalten der
Wellenfunktion
Bei Spiegelung an
der Molekülachse
(Vorzeichenänderung)
+, -



Verhalten der
Wellenfunktion
Bei Spiegelung
am Symmetrie-
zentrum
(nur homonukleare
Moleküle)
g, u

■ O_2

- Grundzustand $X^3\Sigma_g^-$
- Angeregter Zustand $b^1\Sigma_g^+$

■ CO

- Grundzustand $X^1\Sigma^+$

$$\Delta v = 1$$

- Gilt für den harmonischen Oszillator
- Für den anharmonischen Oszillator nimmt die Intensität mit $\Delta v > 1$ stark ab

$$\Delta S = 0$$

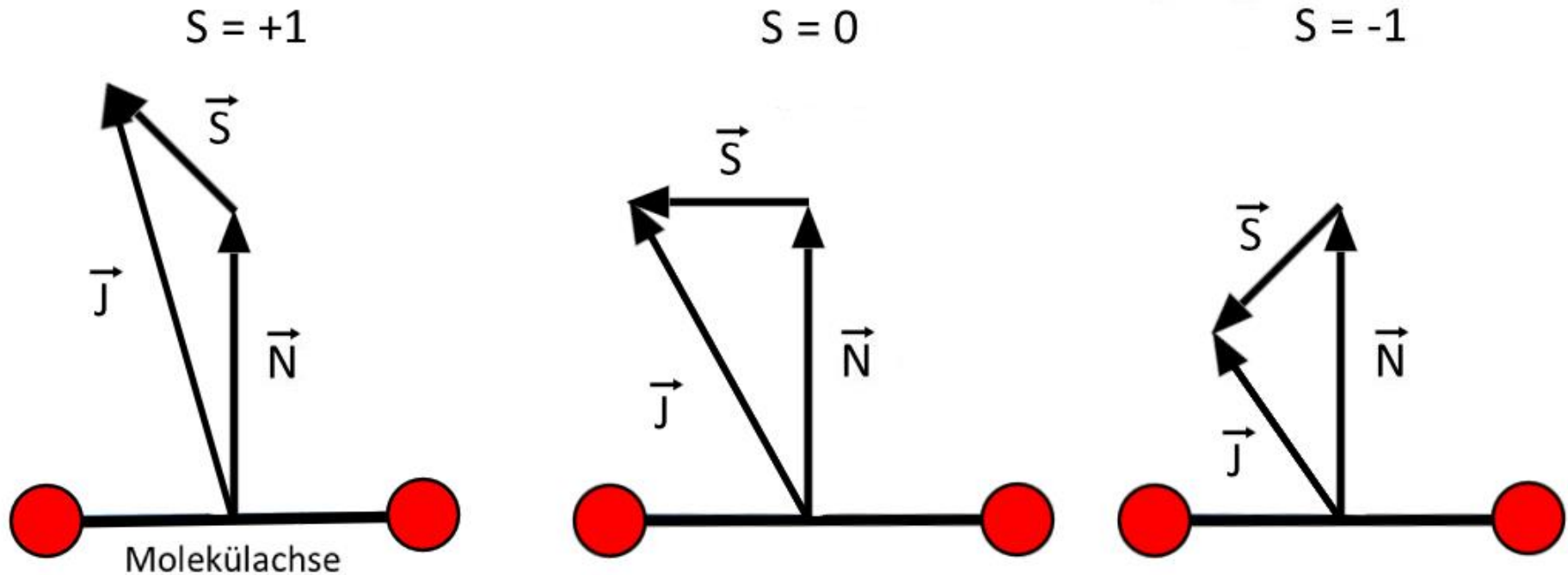
- „Verbot“ von Übergängen die mit einer Änderung des Gesamtelektronenspins verbunden sind

$$\Delta J = \pm 1$$

- Erhaltung des Drehimpulses

Simulation der Spektren

Spinkopplung



Kopplung von Elektronenspin \vec{S} und Moleküldrehimpuls \vec{N} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J}

Die Quantenzahl J kann dabei N , $N+1$ und $N-1$ annehmen

Für leichte Moleküle gilt näherungsweise die L-S Kopplung. Die Spins (S) und Bahndrehimpulse (L) der Elektronen werden zum Gesamtdrehimpuls J zusammengefasst.

Simulation der Spektren

Intensitätsverteilung Triplett-Singulett-Übergang O_2

➤ PP-Übergänge

$$\frac{N_J}{N} = \frac{(J + 1)}{2} \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

➤ PQ-Übergänge

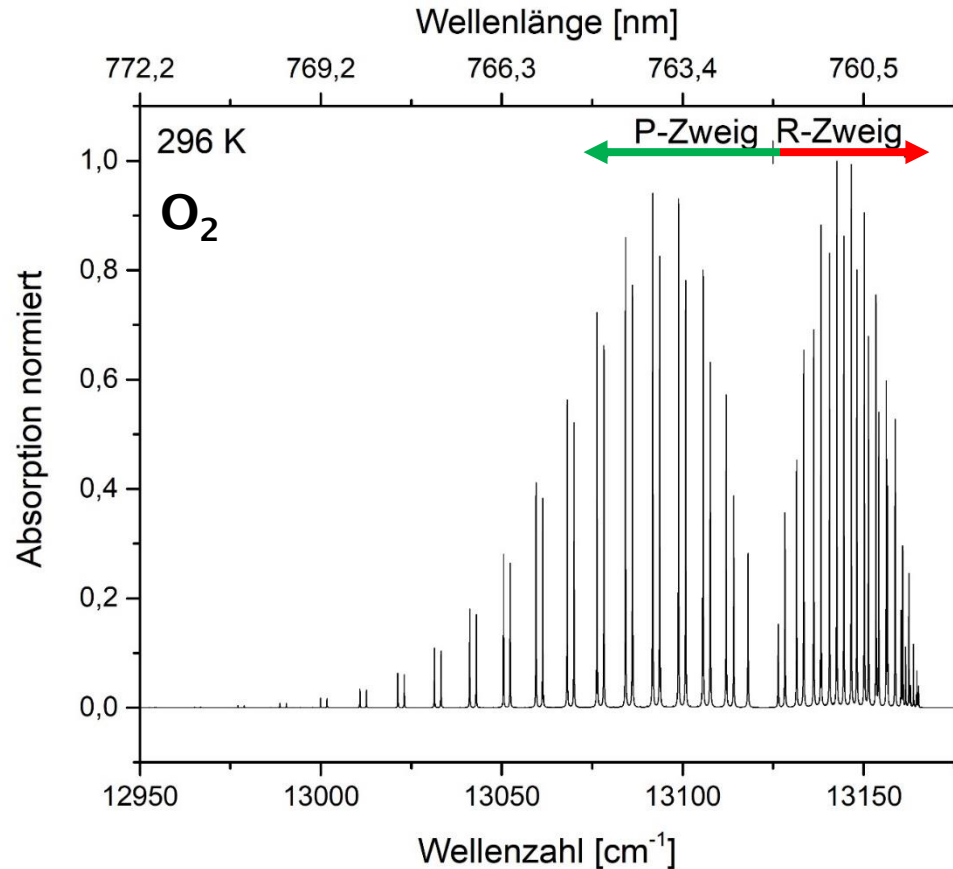
$$\frac{N_J}{N} = \frac{(J + 3/4)}{2} \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

➤ RR-Übergänge

$$\frac{N_J}{N} = \frac{(J)}{2} \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

➤ RQ-Übergänge

$$\frac{N_J}{N} = \frac{(J + 1/4)}{2} \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$



Linienform

- Gaussprofil (Dopplerverbreiterung)

$$I_G(\nu) = I(\nu_0) \exp\left(-\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\delta_D}(\nu - \nu_0)^2\right)$$

- Lorentzprofil (Druckverbreiterung)

$$I_L(\nu) = \left(\frac{\gamma_L}{2\pi}\right) \frac{1}{(\nu - \nu_0 - \delta)^2 + \left(\frac{\gamma_L}{2}\right)^2}$$

- Voigtprofil (Näherung)

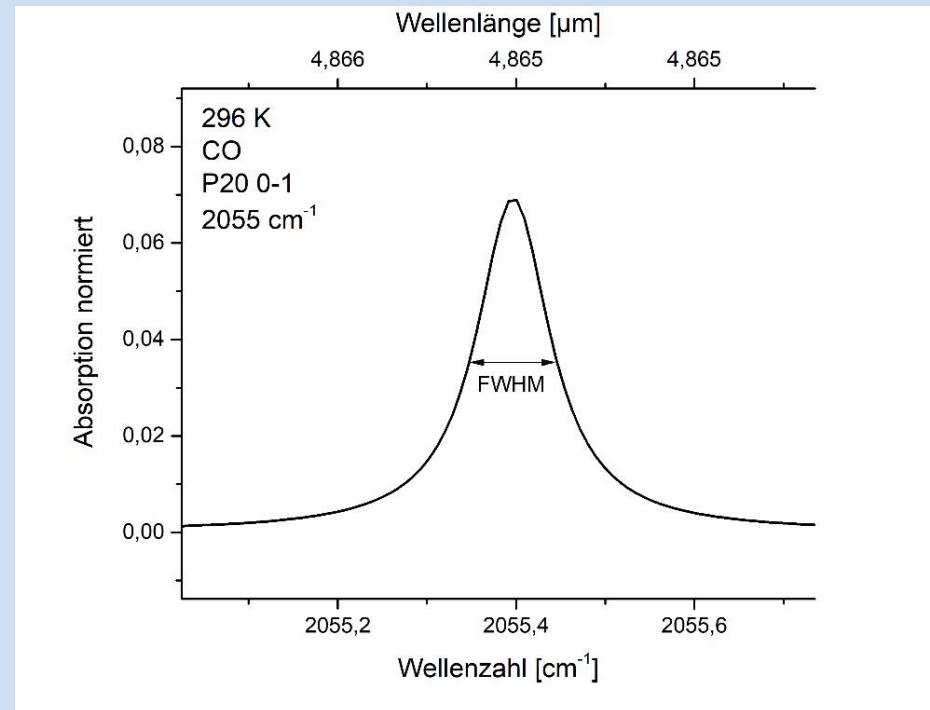
$$f_V \sim \sqrt{f_G^2 + f_L^2} \quad \text{besser: } f_V \sim 0,5346 f_L \sqrt{f_G^2 + 0,2166 f_L^2}$$

- Dopplerverbreiterung aufgrund der Molekülgeschwindigkeiten

$$\delta_D = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{8kT * \ln 2}{m}}$$

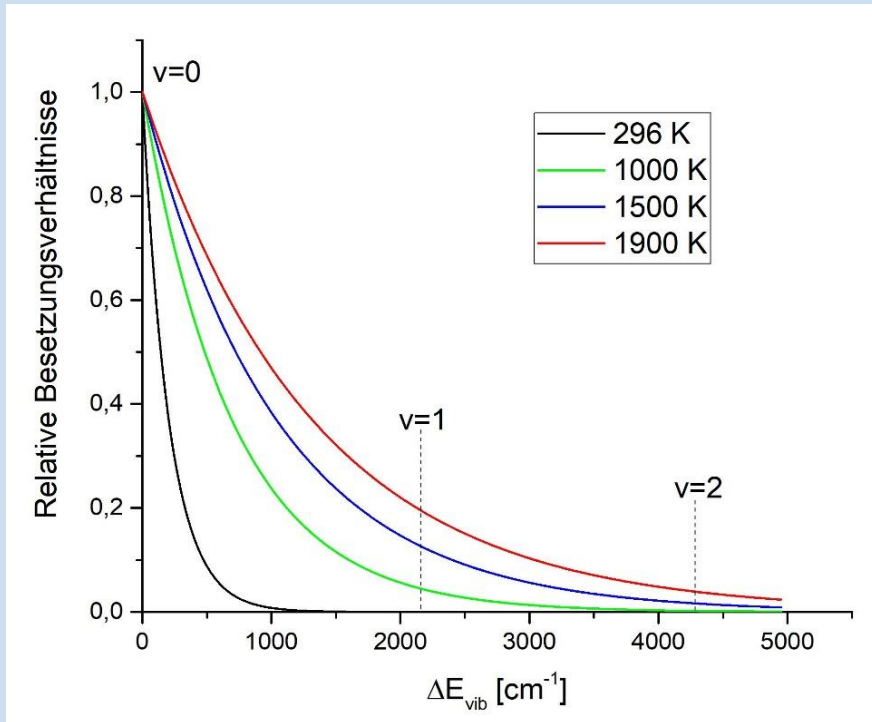
- Druckverbreiterung durch Stoßprozesse

$$\gamma_L = \sum_i \gamma_i p_i$$



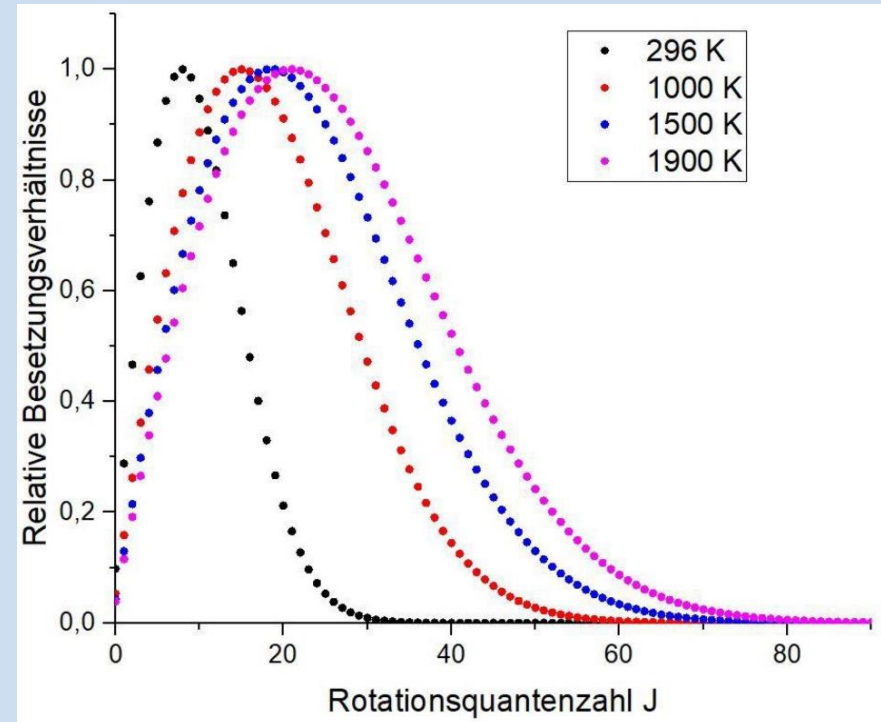
Simulation der Spektren

Intensitätsverteilung



- Relative Besetzungsdichte der Vibrationsniveaus

$$\frac{N_V}{N} = \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right)$$



- Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus

$$\frac{N_J}{N} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

Besetzungsdichte Rotationsniveaus

$$N_i = N \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

Rotationszustände mit $(2J+1)$ entartet

$$\frac{N_J}{N} = \frac{(2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}{\sum_J (2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}$$

Annäherung der Zustandssumme durch ein Integral

$$\frac{N_J}{N} = \frac{hcB}{kT} (2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

$hcB/kT = 1$ weil keine absoluten Intensitäten betrachtet werden

- Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = NkT$$

- Besetzung der Rotationszustände nimmt mit der Temperatur ab

$$N_J \propto \frac{1}{T^2} 2(J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

- Das Beersche Gesetz

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x}$$

Transmission $\frac{I}{I_0}$

Absorption $1 - \frac{I}{I_0}$

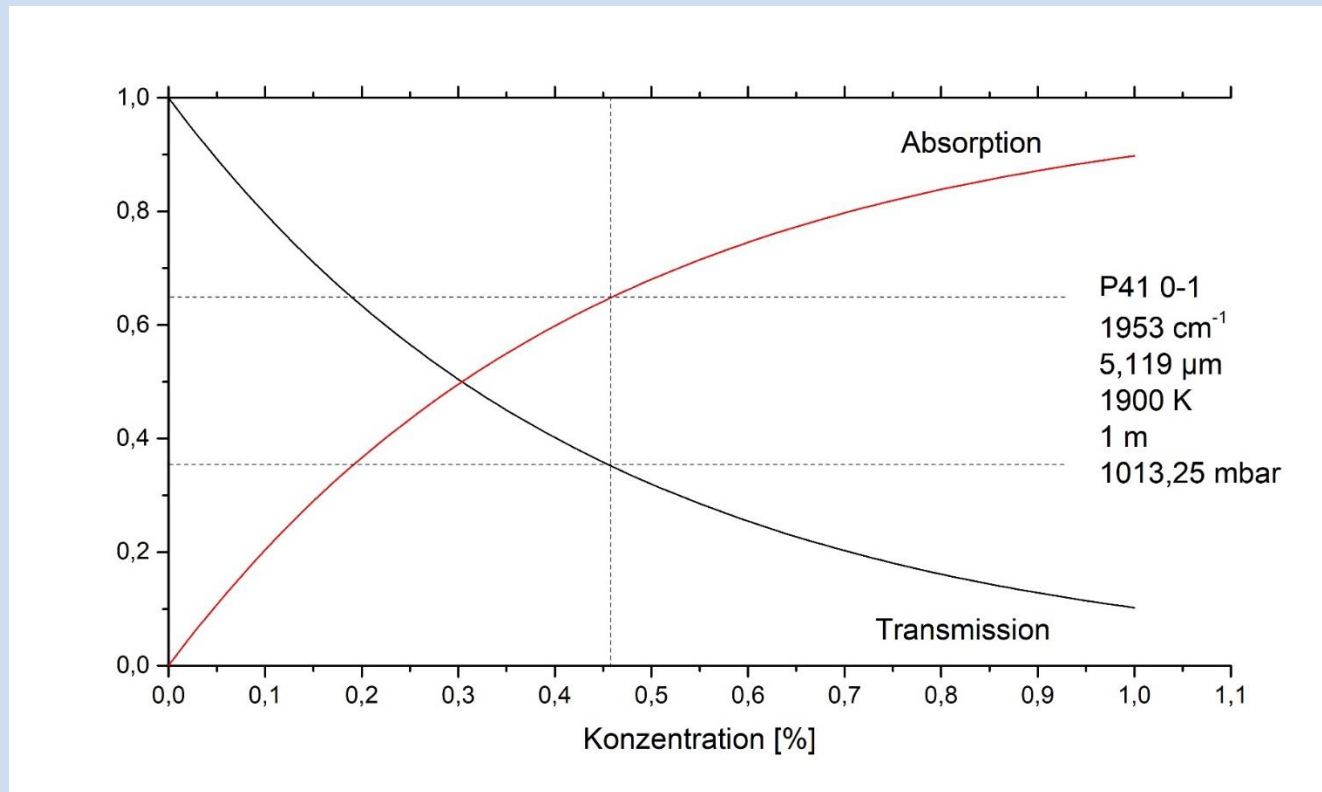
$$\alpha = \sigma n$$

σ - Wirkungsquerschnitt n - Teilchenkonzentration

- Bei den durchgeführten Messungen war $\alpha x \ll 1$ dadurch konnte näherungsweise die Exponentialfunktion durch eine lineare Funktion angenähert werden

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \alpha x$$

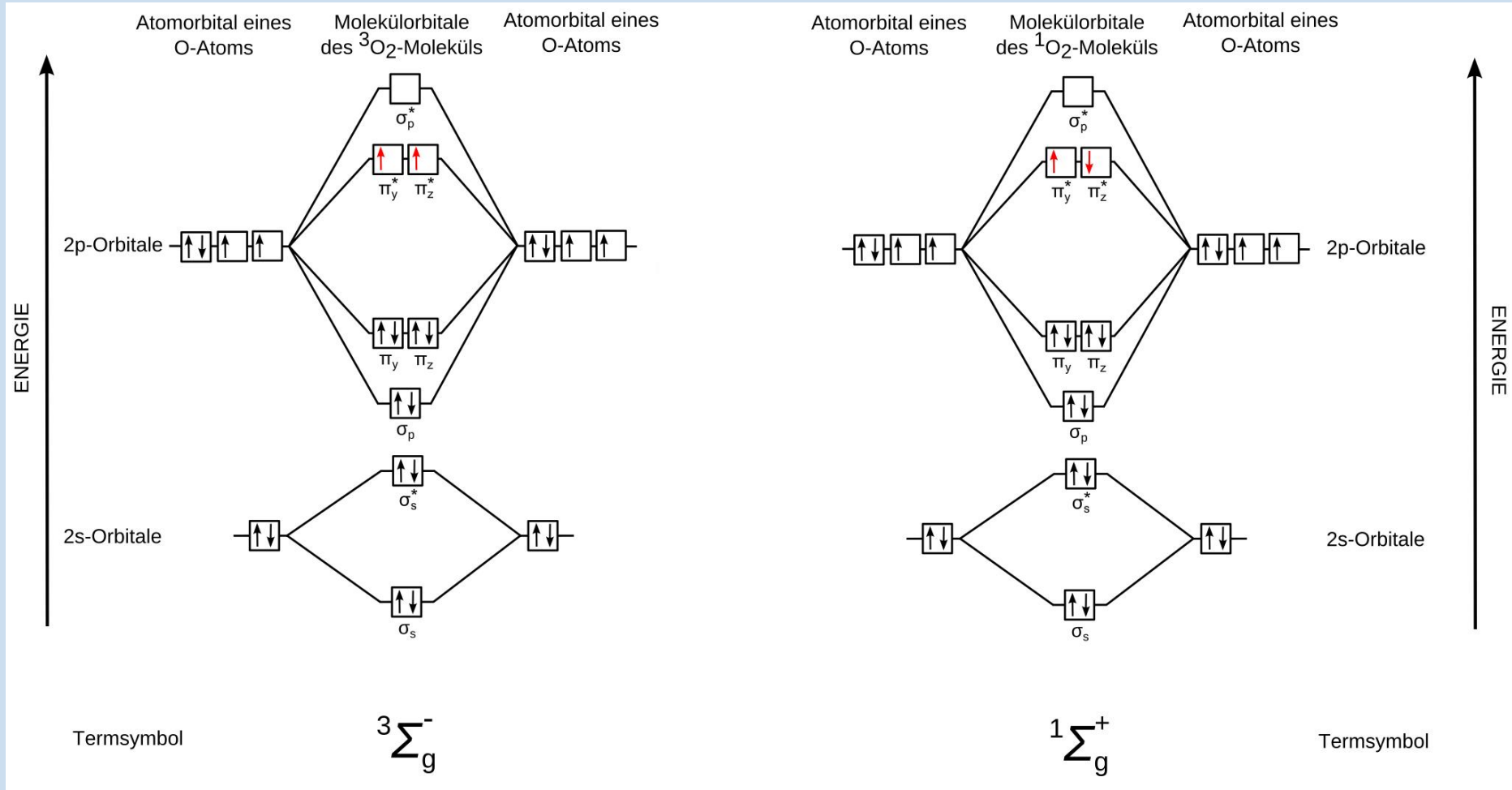
Eine Verringerung der Laufstrecke führt zur gleichen Signalreduktion wie eine Verringerung der Konzentration um den gleichen Faktor f .



- Transmission und Absorption in Abhängigkeit von der Konzentration
- Absorption steigt mit der Konzentration stark an

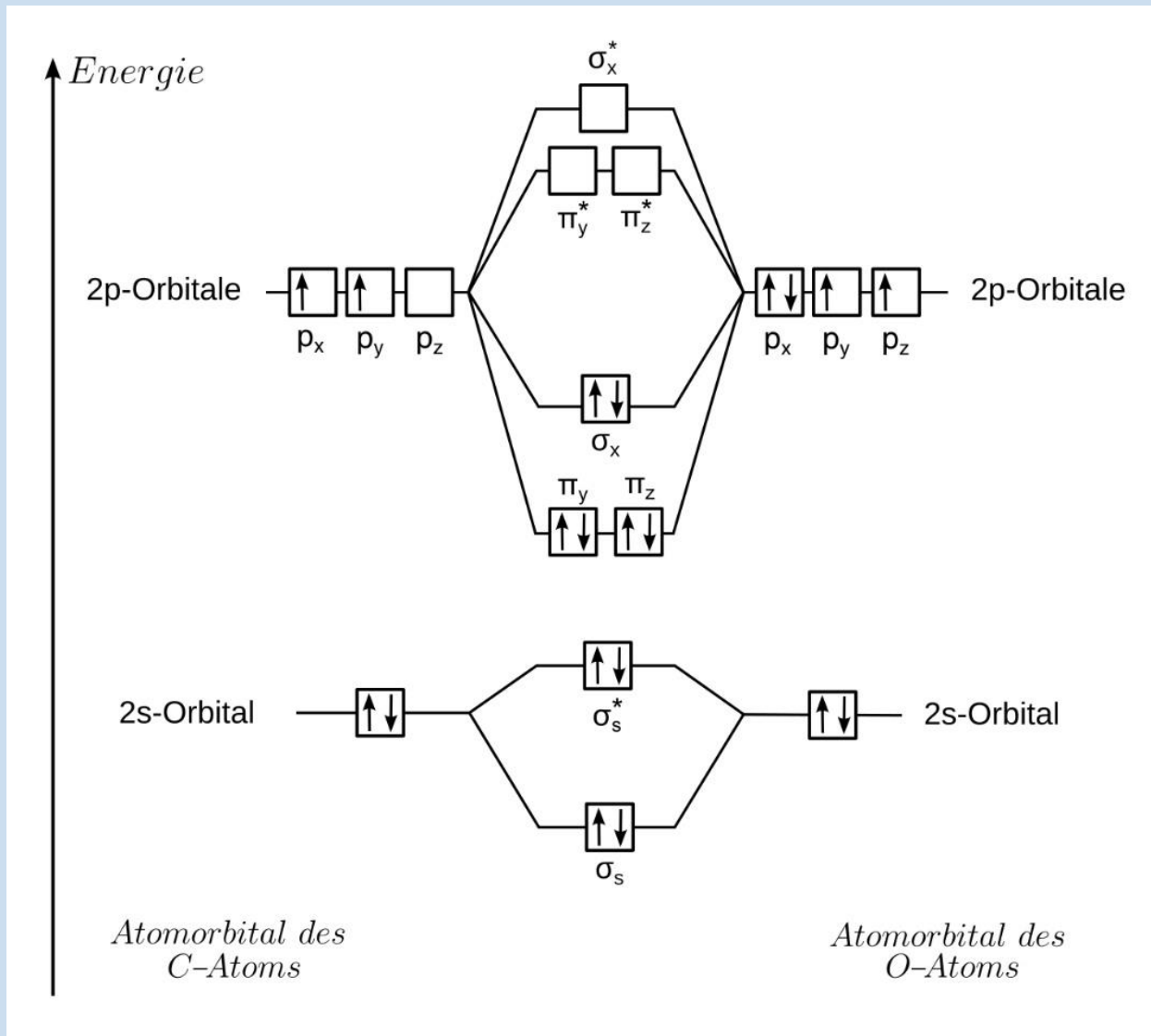
Simulation der Spektren

Molekülorbitale



Simulation der Spektren

Molekülorbitale



- **Gesamtwellenfunktion nach Born-Oppenheimer-Näherung:**

$$\psi = \psi_{el} \psi_{vib} \psi_{rot} \psi_{KS}$$

Produkt aus elektronischem, Schwingungs-, Rotations und Kernspinanteil

- Die Wellenfunktion homonuklearer zweiatomiger Moleküle kann symmetrisch (g) oder antisymmetrisch (u) sein wenn die Kerne vertauscht werden.

Bei Kernen mit **halbzahligem Kernspin** $I = (n+1/2)h$

-> **antisymmetrisch**

Bei Kernen mit **ganzzahligem Kernspin** $I = nh$

-> **symmetrisch**

Simulation der Spektren

Einfluss des Kernspins



ψ_{el} und ψ_{vib} sind symmetrisch gegen Kernvertauschung

- -> **Produkt aus ψ_{rot} und ψ_{KS}**

Antisymmetrisch bei Kernen mit halbzahligem Spin

Symmetrisch bei Kernen mit ganzzahligem Spin

- **Zweiatomige homonukleare Kerne mit Spin I haben:**

$(2I+1)(I+1)$ symmetrische

$(2I+1)I$ antisymmetrische

Kernspinnwellenfunktionen

- Das Verhältnis der beiden statistischen Gewichte ist deshalb:

$$\frac{g_{ks}(sym)}{g_{ks}(antisym)} = \frac{I + 1}{I}$$

-> daraus ergibt sich für das Besetzungsverhältnis der Rotationsniveaus:

$$\frac{N(gerade)}{N(ungerade)} = \frac{I+1}{I} \text{ für symmetrische Zustände (z.B. } b^1\Sigma_g^+)$$

$$\frac{N(ungerade)}{N(gerade)} = \frac{I+1}{I} \text{ für antisymmetrische Zustände (z.B. } X^3\Sigma_g^-)$$

- für O_2 sind die beiden Kernspins $I = 0$

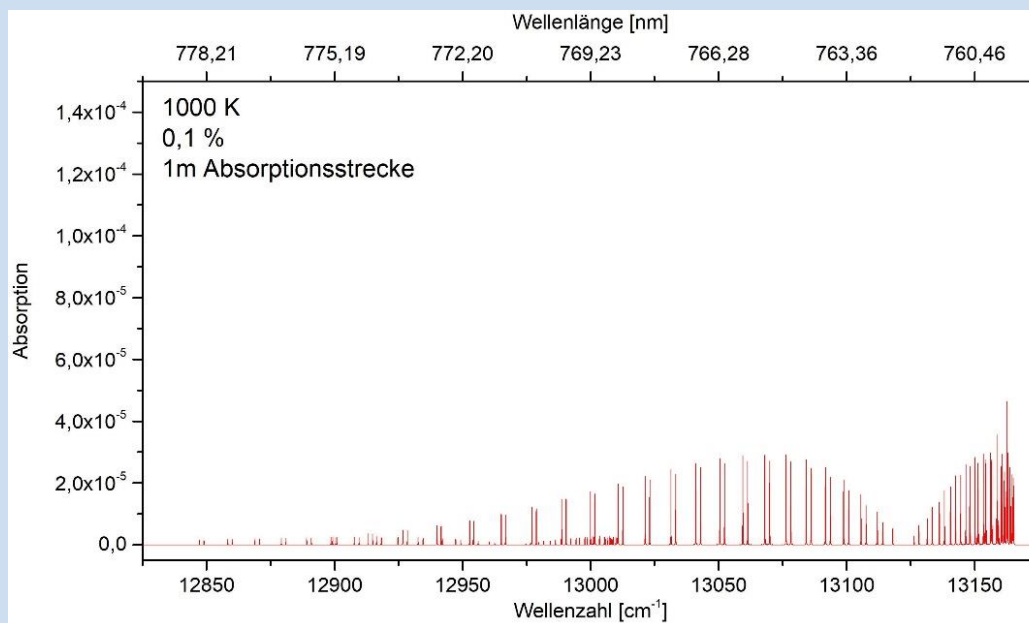
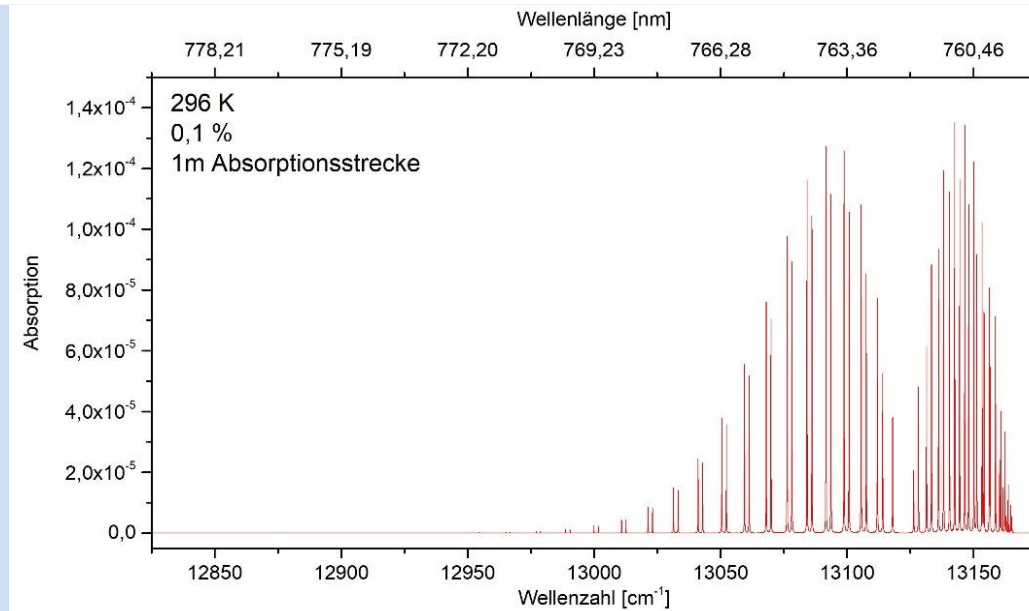


Technische
Hochschule
Wildau
*Technical University
of Applied Sciences*

Anhang Simulation

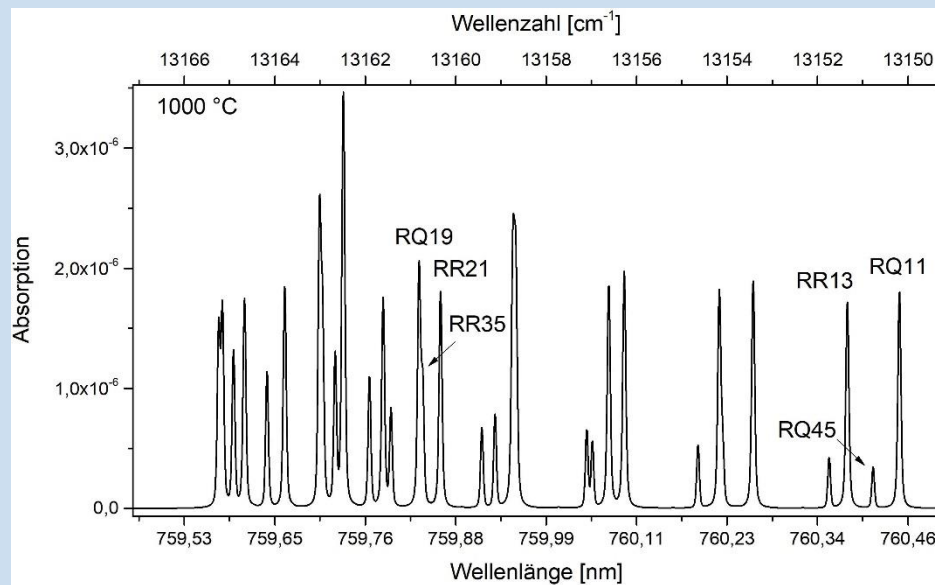
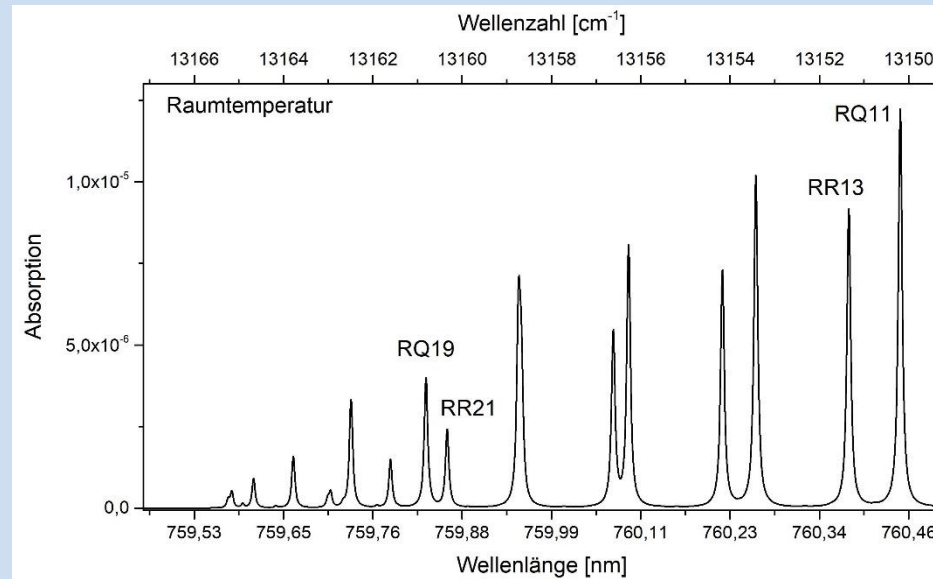
Simulation der Spektren

Simulationsergebnisse – Beispiel O₂



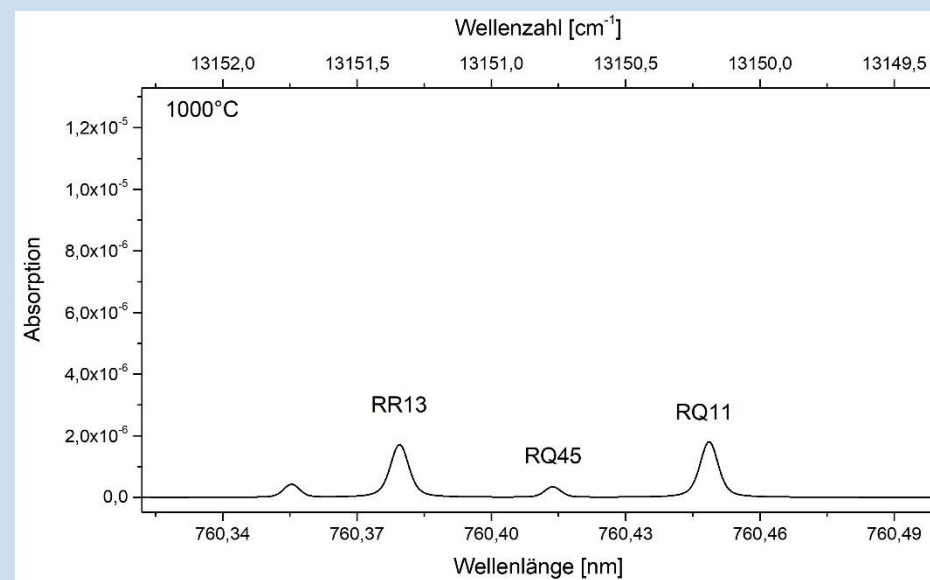
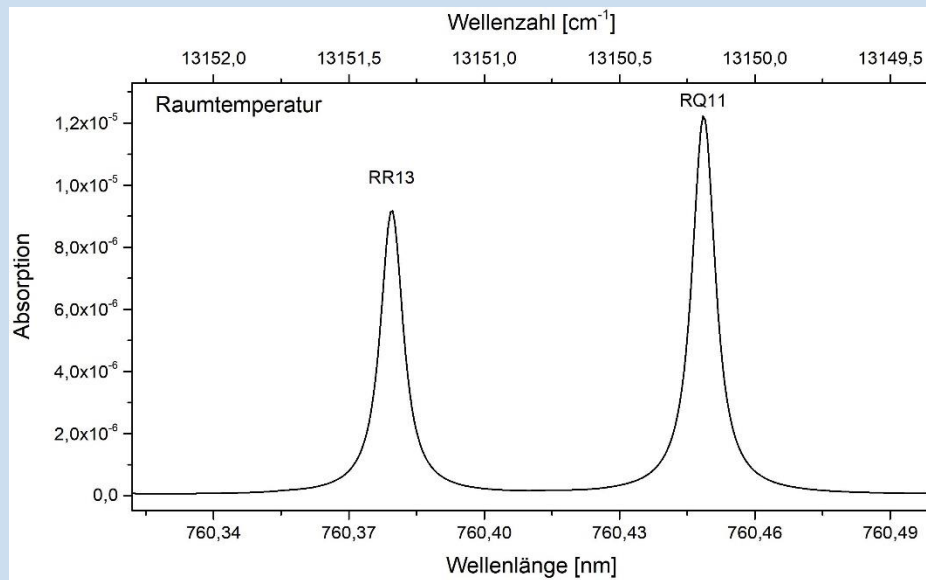
Simulation der Spektren

Intensitätsverhältnisse bei unterschiedlichen Temperaturen



Simulation der Spektren

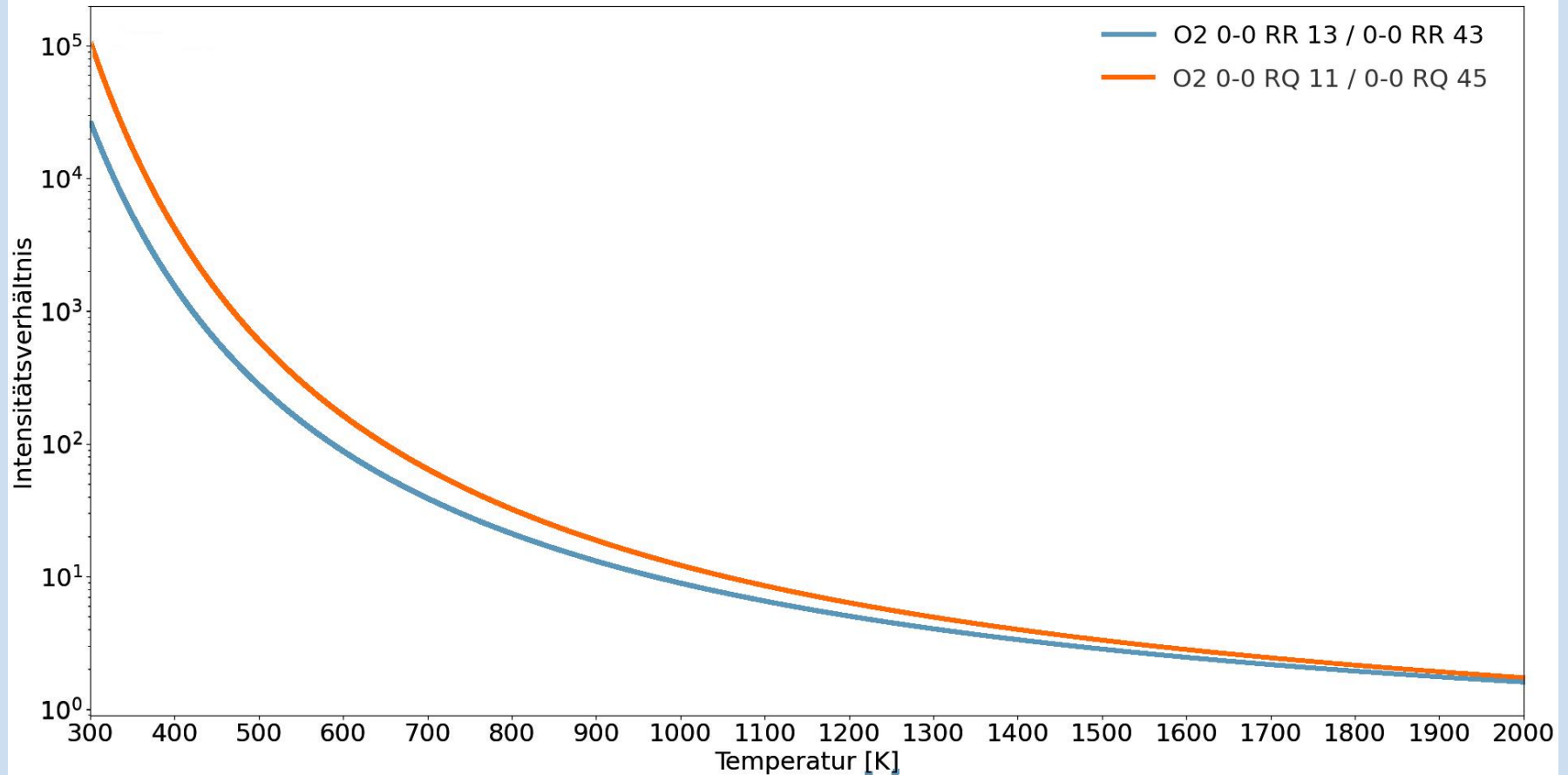
Simulationsergebnisse



Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur

Simulation der Spektren

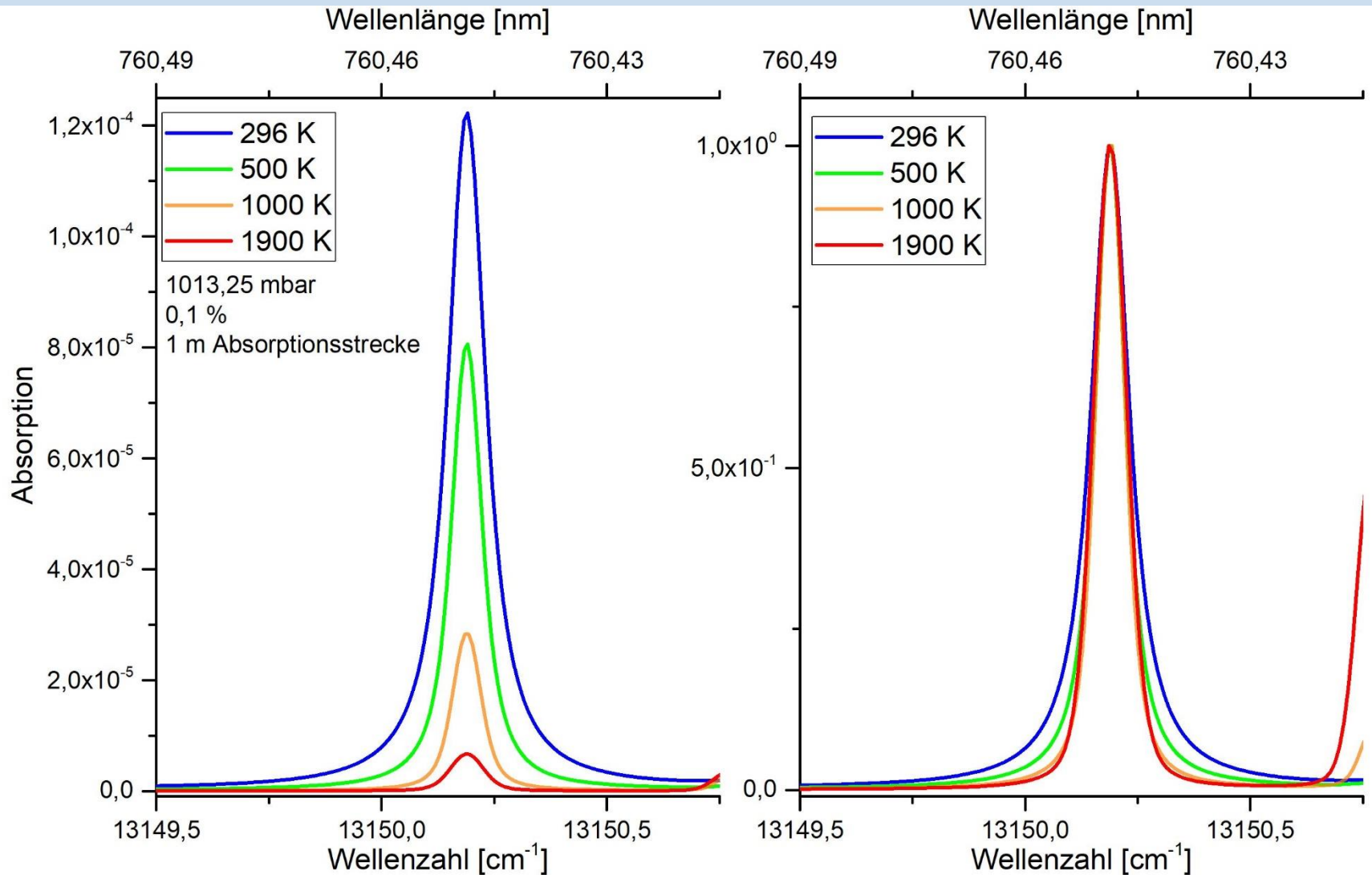
Simulationsergebnisse



Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur

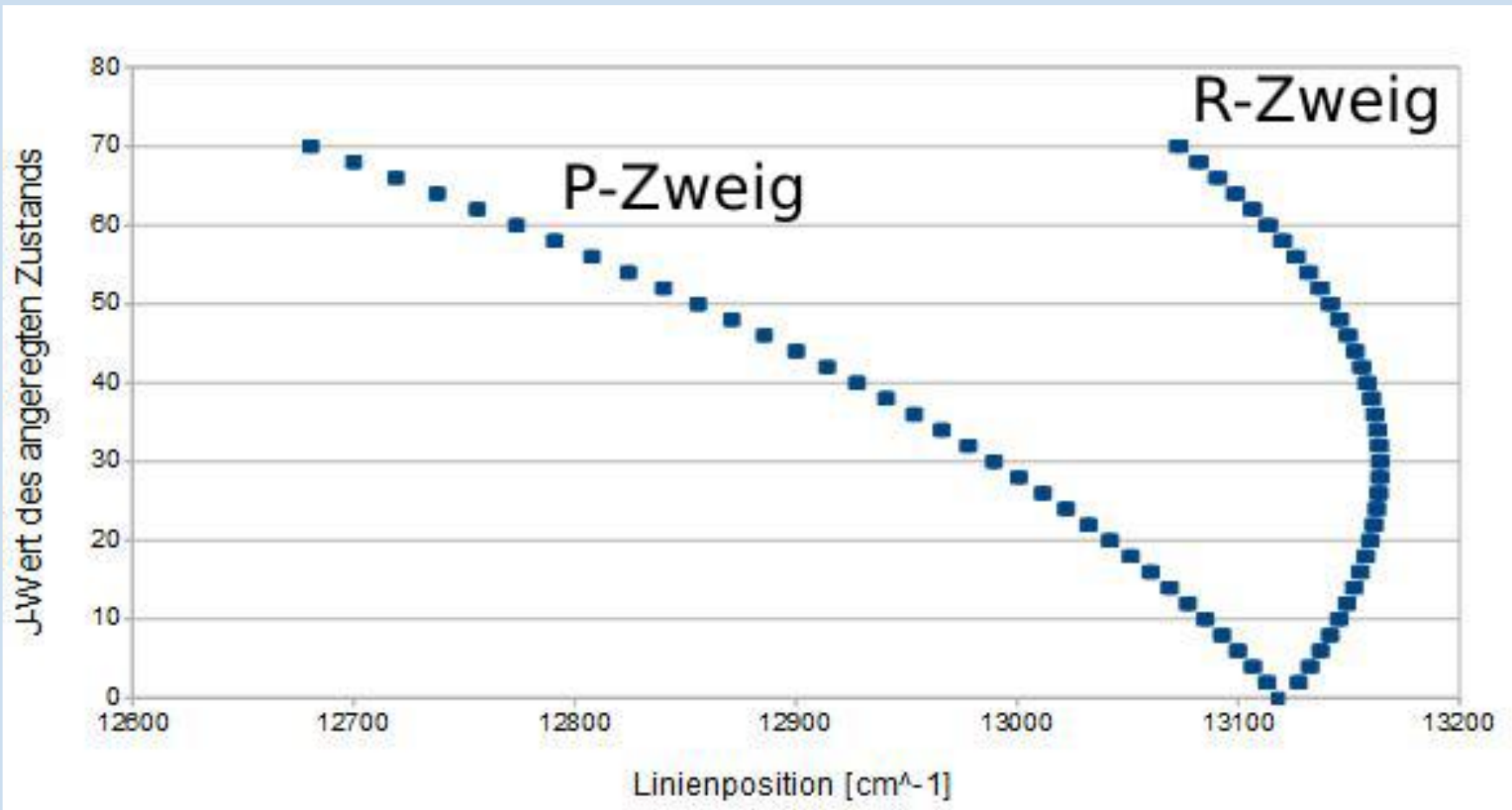
Simulation der Spektren

Linienbreite Vergleich bei verschiedenen Temperaturen



Simulation der Spektren

Fortrat - Diagramm



$B' > B''$ - Bandenkopf im P-Zweig

$B' < B''$ - Bandenkopf im R-Zweig

Simulation der Spektren

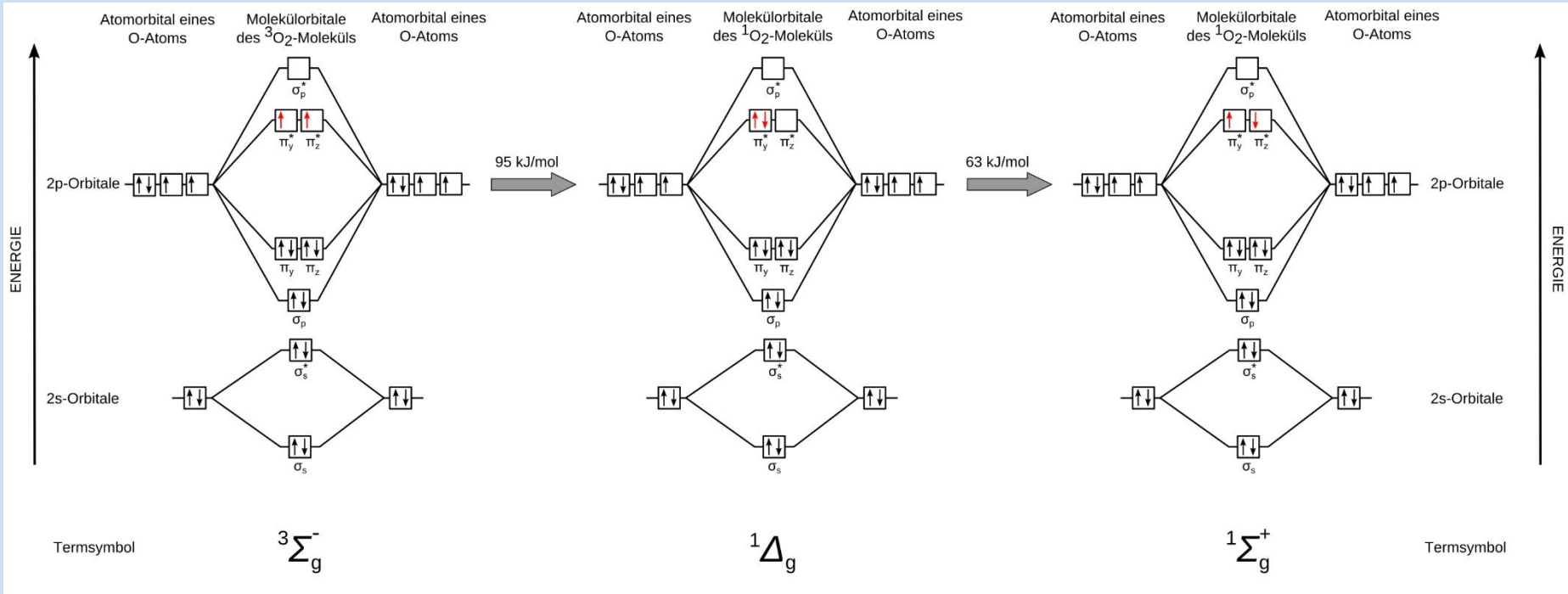
Umrechnung der Energien



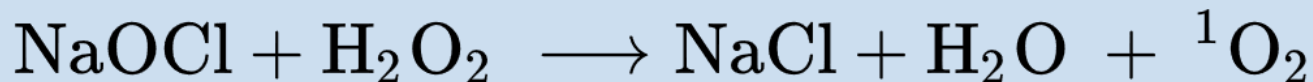
- $1 \text{ eV} \triangleq 8065,47 \text{ cm}^{-1}$
- $1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \triangleq 349,75 \text{ cm}^{-1}$
- $1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \triangleq 83,5935 \text{ cm}^{-1}$
- $1 \text{ cm}^{-1} \triangleq 29,979 \text{ GHz}$
- $10^4 \text{ cm}^{-1} \triangleq 1 \mu\text{m}$
- $kT_{300\text{K}} = 25 \text{ meV} \triangleq 200 \text{ cm}^{-1}$ ($k = \text{Boltzmannkonstante} = 1,380649 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$)
- *Wellenzahl* $= \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$
- $\left| \frac{d\tilde{\nu}}{d\lambda} \right| = \frac{1}{\lambda^2} = \tilde{\nu}^2 \rightarrow d\lambda = \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^2} \rightarrow \text{Beispiel Umrechnung: } d\lambda = \frac{0,0024 \text{ cm}^{-1}}{(13195 \text{ cm}^{-1})^2} \simeq 0,14 \text{ pm}$

Theorie

Triplett- und Singulett-Sauerstoff



- Triplettzustand reagiert mit Singulettzuständen erst bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart eines Katalysators
- Dadurch Leben in einer O₂-Atmosphäre möglich
- Erster angeregter Singulett-Sauerstoffzustand $a^1\Delta_g^+$ ist metastabil. (10^{-4}) und geht z.B. über Stöße in den Triplett-Grundzustand über.
- Zweiter angeregter Singulett-Sauerstoffzustand $b^1\Sigma_g^+$ geht sehr schnell durch Stöße in den ersten angeregten Zustand über ($<10^{-9}$) (Übergang nicht Spin-Verboten)
- Singulett-Sauerstoff kann chemisch erzeugt werden z.B.:



- Singulett-Sauerstoff ($a^1\Delta_g^+$) ist sehr reaktiv und wird z.B. in Bleich- oder Desinfektionsprozessen und anderen chemischen Prozessen genutzt.
- Wird für die photodynamische Therapie (PDT) von Tumoren eingesetzt. Dabei wird ein Photosensibilisator verabreicht der sich im Tumorgewebe verzögert abbaut. Durch Aktivierung mittels Laser wird Singulett-Sauerstoff erzeugt der den Tumor schädigt.

Simulation der Spektren

Molekülkonstanten (gerundet)

	$X^3\Sigma_g^-$	$b^1\Sigma_g^+$	$X^1\Sigma^+$
B (v=0)	1,438	1,391	1,99
D (v=0)	4,84E-6	5,37E-6	6,12E-6
H (v=0)	9,66E-14	4,50E-12	

Einheit: cm^{-1}

$B' > B''$ – Bandenkopf im P-Zweig

$B' < B''$ – Bandenkopf im R-Zweig