

Hochaufgelöste Untersuchung des Rotationsspektrums von Dichlorcarben mittels Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie

T. Pancur, N. Hansen, H. Mäder, V. Markov und F. Temps

Institut für Physikalische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24098 Kiel



Einführung

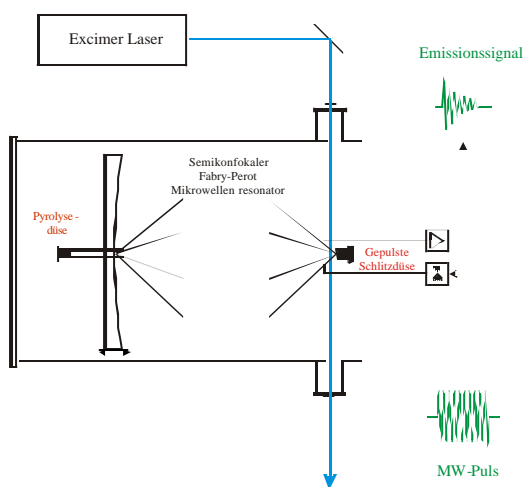
Reaktive freie Radikale sind wegen ihres Auftretens in der Verbrennungs- und Atmosphärenchemie von großem Interesse. Eine besondere Art der Detektion dieser Spezies stellt die Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie dar. Diese Technik erlaubt die Messung extrem hochaufgelöster Spektren, die sehr genaue Strukturinformationen liefern. Zudem können Einsichten in die Hyperfeinwechselwirkungen zwischen der Elektronenhülle und den Atomkernen gewonnen werden.

Wir stellen die Anwendung der Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie zur Untersuchung des Rotationsspektrums von Dichlorcarben (CCl_2) im Frequenzbereich von 8 bis 40 GHz vor. Die Radikale werden in einer gepulsten Molekularstrahl-Expansion im Argonträgergasstrom entweder durch Laserpuls-Photolyse oder durch Pyrolyse verschiedener Vorläufermoleküle erzeugt. Der Vorteil dieser beiden Methoden liegt in der saubereren Erzeugung der Radikale im Vergleich zu eher unspezifischen Radikalquellen wie zum Beispiel die elektrische Entladung.

Experimenteller Aufbau

Der Aufbau besteht aus einem nahezu semikonfokalen Fabry-Perot-Mikrowellenresonator. Der ebene und der sphärische Spiegel (120 cm Krümmungsradius) haben einen Durchmesser von 45 cm und einen Abstand von annähernd 70 cm. Die Anordnung ist in einem Edelstahlvakuumtank befestigt. Durch Verfahren des sphärischen Spiegels kann die Resonanz eingeregelt werden.

Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer:

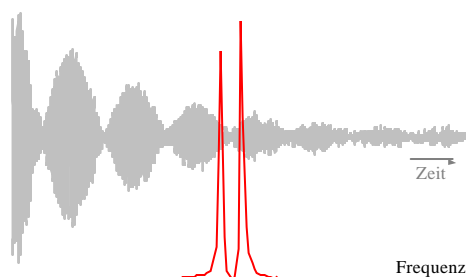


Radikalquellen:

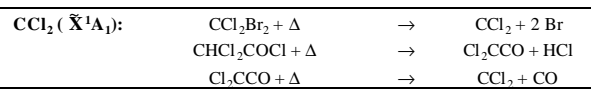
In der Laserphotolyse werden die Radikale durch Kreuzung des Strahls eines ArF-Excimer-Lasers mit dem Molekularstrahl, welcher über eine gepulste Schlitzdüse im Zentrum des ebenen Spiegels kurz über den Mikrowellenantennen in den Resonator expandiert, erzeugt. Die Pyrolysequelle besteht aus einem konventionellen Solenoid-Molekularstrahlventil, an welches über einen Keramikauflauf ein elektrisch heizbares 45 mm langes SiC-Röhrchen (1 mm innerer Durchmesser) befestigt ist. Die Zeeman-Aufspaltung der einzelnen Rotationsniveaus, die durch das Erdmagnetfeld hervorgerufen wird, kann durch Verwendung von Helmholtzspulen kompensiert werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Pyrolyse-Verfahren angewandt.

Zeit- und Frequenzdomäne

Der beobachtete freie Induktionsabfall nach Anregung durch einen Mikrowellenpuls zeigt ein charakteristisches Schwebungsmuster. In der Frequenzdomäne hat jeder Übergang eine zusätzliche Doppler-Aufspaltung.



Pyrolyse

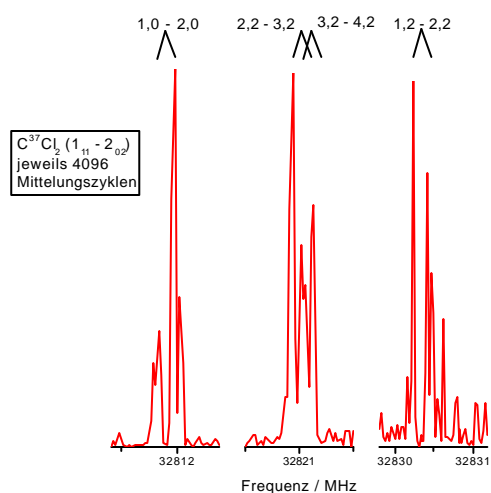
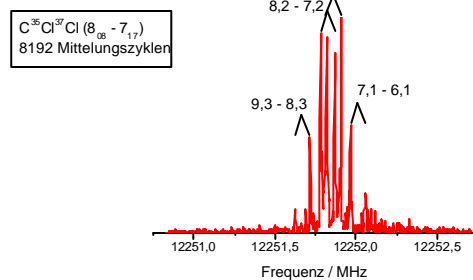
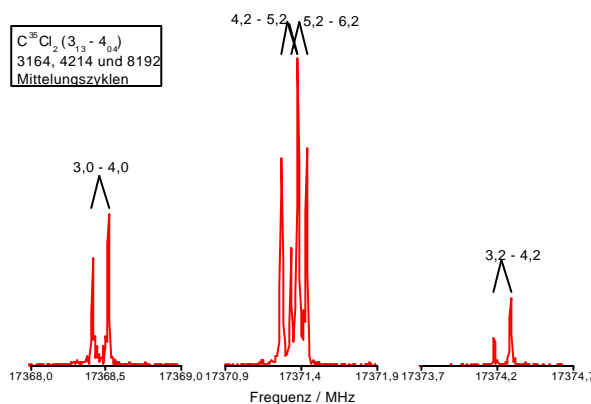


Untersuchungen am CCl_2 (\tilde{X}^1A_1)

Das Dichlorcarben (CCl_2) gehört zur Klasse der Carbene, welche hoch reaktive Zwischenprodukte bei chemischen Reaktionen darstellen. Das Rotationspektrum von CCl_2 (\tilde{X}^1A_1) hat b -Typ-Charakter. Die drei möglichen Isotopomere (C^{35}Cl_2 , $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, C^{37}Cl_2) kommen in einer natürlichen Häufigkeit von 56.25%, 37.5% und 6.25% vor.

Es konnte eine ganze Reihe von Übergängen $J'_{K'_a K'_c} - J''_{K_a K_c}$ mit Rotationsniveaus bis $J' = 9$ detektiert werden, die hauptsächlich dem Hauptisotopomer (C^{35}Cl_2) und gemischten ($\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$)-Isotopomer in ihrem Schwingungsgrundzustand zugeordnet werden konnten. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des C^{37}Cl_2 konnten für dieses Isotopomer lediglich zwei Rotationsübergänge gemessen werden. Die Rotationslinien wurden nicht durch das Erdmagnetfeld beeinflusst, wie es für den Singulett-Grundzustand des CCl_2 erwartet wird. Die Signalintensitäten für die beiden Vorläufermoleküle waren in etwa vergleichbar.

Beobachtete Spektren mit Hyperfeinordnung ($F', F'' - F, J$):



Da für das C^{37}Cl_2 nur zwei Rotationsübergänge aufgelöst werden konnten, wurde als dritte Information zur Berechnung der Rotationskonstanten der Trägheitsdefekt $\Delta I = I_{aa} + I_{bb} - I_{cc} \approx 1/A + 1/B - 1/C$ ausgenutzt. Dieser lieferte für C^{35}Cl_2 und $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ den gleichen Wert und wurde somit ebenso für das C^{37}Cl_2 angenommen. Die Hyperfeinkonstanten für dieses Isotopomer konnten aufgrund mangelnder Linienzahl nicht mitangepaßt werden.

Abschirm-Tensoren

Durch die hohe Auflösung des Spektrometers war es möglich, neben den Kernquadrupol-Konstanten auch die Kernspin-Rotations-Verschiebung in den Rotationspektren mitanzupassen. Aus dieser Information lassen sich die Komponenten der Abschirm-Tensoren S_{gg} der Atome im Molekül ermitteln, welche normalerweise aus typischen NMR-Experimenten erhalten werden und als Vergleich für derartige Messungen dienen. Im Falle des Dichlorcarben sind bisher allerdings keine NMR-Daten in der Literatur bekannt.

Spektroskopische Konstanten

	C^{35}Cl_2	$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	C^{37}Cl_2	
	Ref. (1)	diese Arbeit	diese Arbeit	
A / MHz	50229.524(65)	50229.503(3)	50030.424(7)	49833.604(5) ²⁾
B / MHz	3695.3440(31)	3695.3459(5)	3595.1709(7)	3495.802(5) ²⁾
C / MHz	3438.3633(32)	3438.364(1)	3350.544(2)	3263.009(5) ²⁾
Δ_J / kHz	1.5048(17)	1.505(1)	1.505(1) ³⁾	1.505(1) ³⁾
Δ_{JK} / kHz	-33.324(50)	-33.2(1)	-33.2(1) ³⁾	-33.2(1) ³⁾
Δ_K / MHz	1.5633(56)	1.557(1)	1.557(1) ³⁾	1.557(1) ³⁾
δ_J / kHz	0.15602(18)	0.1558(3)	0.1558(3) ³⁾	0.1558(3) ³⁾
δ_K / kHz	8.852(52)	9.3(3)	9.3(3) ³⁾	9.3(3) ³⁾
$\chi_{nb}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / MHz	17.40(85)	17.319(1)	17.055(14)	
$\chi_{nb}(\text{C}^{37}\text{Cl})$ / MHz			13.845(17)	
$\chi_{cc}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / MHz	5.21(85)	5.540(2)	5.539(24)	
$\chi_{cc}(\text{C}^{37}\text{Cl})$ / MHz			4.392(28)	
$ \chi_{ab}(\text{C}^{35}\text{Cl}) $ / MHz		46.2(5)	47.6(11) ⁴⁾	
$C_{ab}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / kHz		58.2(9)	59.8(19) ⁵⁾	
$C_{bb}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / kHz		2.8(2)	3.4(5) ⁵⁾	
$C_{cc}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / kHz		1.4(3)	1.2(10) ⁵⁾	
$\sigma_{aa}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / ppm		-798(11) ⁶⁾	-860(22) ⁶⁾	
$\sigma_{aa}(\text{C}^{37}\text{Cl})$ / ppm			-861(26) ⁶⁾	
$\sigma_{bb}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / ppm		-128(30) ⁶⁾	-442(77) ⁶⁾	
$\sigma_{bb}(\text{C}^{37}\text{Cl})$ / ppm			-272(85) ⁶⁾	
$\sigma_{cc}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / ppm		456(48) ⁶⁾	540(164) ⁶⁾	
$\sigma_{cc}(\text{C}^{37}\text{Cl})$ / ppm			542(204) ⁶⁾	
$\sigma_{\text{Mittel}}(\text{C}^{35}\text{Cl})$ / ppm		-157(19) ⁶⁾	-254(61) ⁶⁾	
$\sigma_{\text{Mittel}}(\text{C}^{37}\text{Cl})$ / ppm			-197(74) ⁶⁾	
Linienzahl		43	47	7
σ / kHz		1.6	3.0	47.1

• Die Zahlenangaben in den Klammern bezeichnen den dreifachen Standardfehler (3 σ).

- (1) M. Fujitake und E. Hirota, *J. Chem. Phys.* 1989, **91**, 3426.
- (2) Der Standardfehler wurde geschätzt.
- (3) Die Werte wurden von C^{35}Cl_2 übernommen und konstant gehalten.
- (4) Der Wert für den ^{37}Cl -Kern wurde mit einem konstanten Verhältnis $(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 1.2687$ festgehalten.
- (5) Der Wert für den ^{37}Cl -Kern wurde mit einem konstanten Verhältnis $(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 1.2013$ festgehalten.
- (6) Die Zahlenangaben in den Klammern bezeichnen den einfachen Standardfehler (1 σ).

r_0 - Struktur

Unter Verwendung der Rotationskonstanten dreier Isotopomere konnten sehr präzise Strukturergebnisse erzielt werden. Die Werte stimmen mit den neuesten quantenchemischen Rechnungen sehr gut überein.

	experimentell	berechnet	
	Ref. (1)	Ref. (2)	
	(C^{35}Cl_2)	($\text{C}^{35}\text{Cl}_2; \text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}; \text{C}^{37}\text{Cl}_2$)	
r_0 (CCl) / Å	1.716(3)	1.7141(3)	1.727-1.751
θ_0 (Cl-C-Cl) / °	109.2(3)	109.35(1)	109.1-109.5

- (1) M. Fujitake und E. Hirota, *J. Chem. Phys.* 1989, **91**, 3426.
- (2) K. Senth und G. B. Bacskay, *J. Chem. Phys.* 2000, **112**, 2227.

Zusammenfassung

Wir haben gezeigt, daß die Pyrolysemethode sehr gut zur Radikalerzeugung für die FTMW-Spektroskopie geeignet ist. Auf diesem Weg konnten alle drei Isotopomere des Dichlorcarben untersucht und eine präzise Struktur berechnet werden.