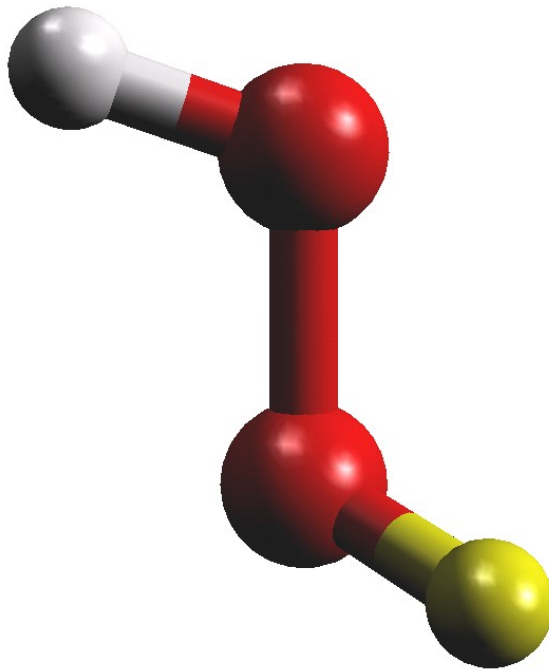


Vibrationsangeregte Zustände
des einfach deuterierten Wasserstoffperoxids
HOOD



Bachelorarbeit von Henriette Terpe

Ausgeführt am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln

Köln 2011

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	3
2. Rotationsspektroskopie	4
2.1. Rotation starrer Körper	4
2.2. Symmetrische Kreisel	5
2.3. Asymmetrische Kreisel	6
2.4. Tunnelaufspaltung	7
3. Das Experiment	9
4. Das Rotations-Torsions-Spektrum von HOOD	11
5. Auswertung der Messungen	16
5.1. Rotationskonstanten	17
5.2. Positionen der Q-Zweige	18
5.3. Temperatur, Linienbreiten, Innere Struktur der Q-Zweige	19
6. Zusammenfassung und Ausblick	23
Literaturverzeichnis	25

1. EINLEITUNG

Wasserstoffperoxid - im Alltag in verdünnter Form als Bleich- und Desinfektionsmittel bekannt - ist sehr wichtig für die chemischen Vorgänge in der Ozonschicht der Erde. Seine Bedeutung für die chemischen Prozesse im interstellaren Raum gilt es nach seiner Entdeckung im Jahre 2011 noch zu erforschen. Darüber hinaus gehört H_2O_2 zu den einfachsten Molekülen, die eine interne Rotation aufweisen und ist aufgrund dessen für die Rotationsspektroskopie von besonderem Interesse. Umso verwunderlicher ist es, dass bisher keine rein empirisch bestimmte Substitutionsstruktur von H_2O_2 bekannt ist. Der Grund hierfür ist der Mangel an rotationsspektroskopischen Daten des Isotopologs HOOD.

Für Moleküle mit der Möglichkeit zu internen Rotationen gibt es bis jetzt keine zufriedenstellenden theoretischen Modelle. Um diese zu entwickeln und die bereits durchgeführten *ab initio* Rechnungen zu überprüfen [2], ist es nötig, die Modellbildung durch präzise Messdaten zu stützen. Es ist naheliegend, zunächst Untersuchungen an der einfachsten Form interner Rotoren - den vieratomigen Molekülen wie z.B. HOOD - durchzuführen, um die Modelle möglichst einfach halten zu können. Im Grundzustand verhält sich HOOD noch wie ein starrer Rotor. Der Übergang in vibrationsangeregte Zustände macht zusätzlich eine teilweise freie interne Rotation möglich. Darum eignet sich HOOD als Objekt einer Fallstudie für Moleküle, die Torsionsschwingungen ausführen.

Zu den niedrigen angeregten Torsionsschwingungen dieser kleinen Moleküle existieren bis jetzt kaum experimentelle Daten, da diese im schwer erschließbaren THz- und FIR-Bereich liegen. Es mangelt insbesondere an passenden Synchrotronstrahlungsquellen im Bereich von 30 bis 300 cm^{-1} , was einer Frequenz von 1 bis 10 THz entspricht. Weltweit lassen sich lediglich am SOLEIL (*Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE*) in Frankreich und am CLS (*Canadian Light Source*) in Kanada entsprechende Messungen durchführen.

Ein befriedigendes Modell der internen Rotoren müsste unter anderem die beobachtete K - Abhängigkeit der Tunnelaufspaltung in HOOH, HSSH und HSOH beschreiben können. Da HOOD die gleiche Symmetrie wie HSOH aufweist, sollte sich an HOOD das für HSOH entwickelte Modell überprüfen lassen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem ersten torsionsangeregten Zustand von HOOD und versucht Aufschluss über die Struktur des im Juni 2010 am SOLEIL gemessenen Spektrums im Bereich zwischen 300 und 450 cm^{-1} zu geben. Nach einem Überblick über die theoretischen Grundlagen der Rotationsspektroskopie und der Erläuterung des Experiments folgt die Beschreibung des speziell für HOOD zu erwartenden Spektrums und darauf aufbauend die Interpretation der Messungen. Abschließend werden die Ergebnisse diskutiert und ein Ausblick auf mögliche Entwicklungen gegeben.

2. ROTATIONSSPEKTROSKOPIE

Der folgende Abschnitt stützt sich hauptsächlich auf das Lehrbuch von Bernath [1].

2.1. Rotation starrer Körper. Der schnellste Weg zu Verständnis und Beschreibung rotierender Körper dürfte von den intuitiv verständlichen Begriffen der Translationsbewegung (Masse, Geschwindigkeit, Impuls,...) hinüber zu den abstrakteren Größen der Rotationsbewegung wie Trägheitsmoment, Winkelgeschwindigkeit und Drehmoment führen. Die Entsprechungen sind der Übersichtlichkeit halber in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Translation	Rotation
Strecke, x	Winkel, θ
Geschwindigkeit, $v=dx/dt$	Winkelgeschwindigkeit $\omega=d\theta/dt$
Beschleunigung, $a=d^2x/d^2t$	Winkelbeschleunigung $\alpha = d^2\theta/d^2t$
Masse, m	Trägheitsmoment, $I=mr^2$
Impuls, $p=mv$	Drehimpuls $L=I\omega$
Kraft, $F=ma$	Drehmoment $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$
$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$	$E = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}$

Der Wechsel zwischen den Größen der Translation und Rotation gelingt durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{x}{r} \\ \vec{\omega} \times \vec{r} &= \vec{v} \\ a &= \frac{v^2}{r} \\ \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ \vec{M} &= \vec{r} \times \vec{F}\end{aligned}$$

Für ausgedehnte Körper ist es nicht mehr gewährleistet, dass $\vec{\omega}$ und \vec{L} in die gleiche Richtung zeigen, so dass das Trägheitsmoment I durch eine 3×3 Matrix, den Trägheitstensor, dargestellt wird. Dieser ist eine reelle symmetrische Matrix für die eine Diagonalisierung immer möglich ist. Das Koordinatensystem, in dem der Trägheitstensor Diagonalfom bekommt, nennt man das Hauptträgheitssystem, die zugehörigen Koordinatenachsen die Hauptträgheitsachsen. In diesem System schreibt man:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

Für die Achsen eines Moleküls gibt es jedoch die Konvention, sie gemäß der Größe des jeweiligen Trägheitsmoments zu bezeichnen. Die Achsen werden mit a, b, c in der Weise bezeichnet, dass gilt:

$$I_A \leq I_B \leq I_C$$

Das heißt die c -Achse ist immer jene Achse, bezüglich derer das Molekül das größte Trägheitsmoment besitzt. Anhand der Größe der Trägheitsmomente bezüglich der verschiedenen Achsen werden Moleküle in die folgenden fünf Gruppen unterteilt:

1. Lineare Moleküle, $I_B = I_C$, $I_A = 0$
2. Sphärische Kreisel, $I_A = I_B = I_C$
3. Prolate symmetrische Kreisel, $I_A < I_B = I_C$
4. Oblate symmetrische Kreisel, $I_A = I_B < I_C$
5. Asymmetrische Kreisel, $I_A < I_B < I_C$

2.2. Symmetrische Kreisel. Die beinahe prolate Form des HOOD Moleküls rechtfertigt es an dieser Stelle nur auf den prolaten symmetrischen Kreisel einzugehen. Der klassische Ausdruck für die Energie eines prolaten, starren symmetrischen Kreisels ist

$$(1) \quad \begin{aligned} E &= \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{J_b^2}{2I_B} + \frac{J_c^2}{2I_C} \\ &= \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{1}{2I_B}(J_b^2 + J_c^2) \end{aligned}$$

Mit

$$J_a^2 + J_b^2 + J_c^2 = J^2$$

ergibt sich

$$E = \frac{1}{2I_b} J^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) J_a^2,$$

so dass der Hamiltonoperator des prolaten symmetrischen Kreisels lautet:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_b} \hat{J}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{J}_a^2.$$

Das explizite Lösen der Schrödingergleichung führte hier zu weit, es sei jedoch erwähnt, dass sich J und K als "gute" Quantenzahlen zur Beschreibung der Energieniveaus herausstellen. Dabei ist J die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses und K die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die a -Achse, woraus direkt folgt $J \geq K$. Die Energieniveaus des prolaten Kreisels sind durch

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

bestimmt, wobei die Rotationskonstanten A , B und C über das Inverse des Trägheitsmoments definiert sind:

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A} [\text{Joule}] \quad (B \text{ und } C \text{ analog})$$

Man kann nun die Energieniveaus über K klassifizieren, wobei man feststellt, dass die Energien für gleiches J mit steigendem K größer werden, da $A > B$ für einen prolaten Kresel. Die Auswahlregeln für Übergänge des symmetrischen Kreisels sind $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta K = 0$, was die möglichen Übergangsfrequenzen festlegt:

$$\nu_{J+1, K \leftarrow J, K} = 2B(J+1)$$

Während der Rotation wirken Zentrifugalkräfte, die zu einer Verformung des Moleküls führen. Der Einfluss dieser Verformung auf die Energieniveaus wird durch die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J , D_K und D_{JK} beschrieben. Berücksichtigt man diesen Effekt, ergeben sich folgende Korrekturen für die Energieniveaus:

$$E_{J,K} = BJ(J+1) - D_J[J(J+1)]^2 + (A-B)K^2 - D_K K^4 - D_{JK} J(J+1)K^2$$

2.3. Asymmetrische Kreisel. Da der asymmetrische Kresel keine zwei gleichen Trägheitsmomente aufweist, lässt sich (1) nicht weiter vereinfachen und der resultierende Hamiltonoperator lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_A} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_B} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_C}.$$

Für diesen existiert keine allgemeine analytische Lösung. Aber es lassen sich für einzelne J Lösungen über die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix in der Basis der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels finden. Anschaulich ist der asymmetrische Kresel nichts weiter als eine Mischung aus prolatem und oblatem Kresel. Das legt nahe, dass zwei verschiedene K Quantenzahlen - also Projektionen des Gesamtdrehimpulses - für die Beschreibung nötig sind. Dies sind die Projektionen auf die a - und c -Achse, dementsprechend K_a und K_c genannt. Die Energieniveaus des asymmetrischen Kreisels werden als Korrelation von prolaten und oblaten symmetrischen Kresel Niveaus angegeben (Abb. 1).

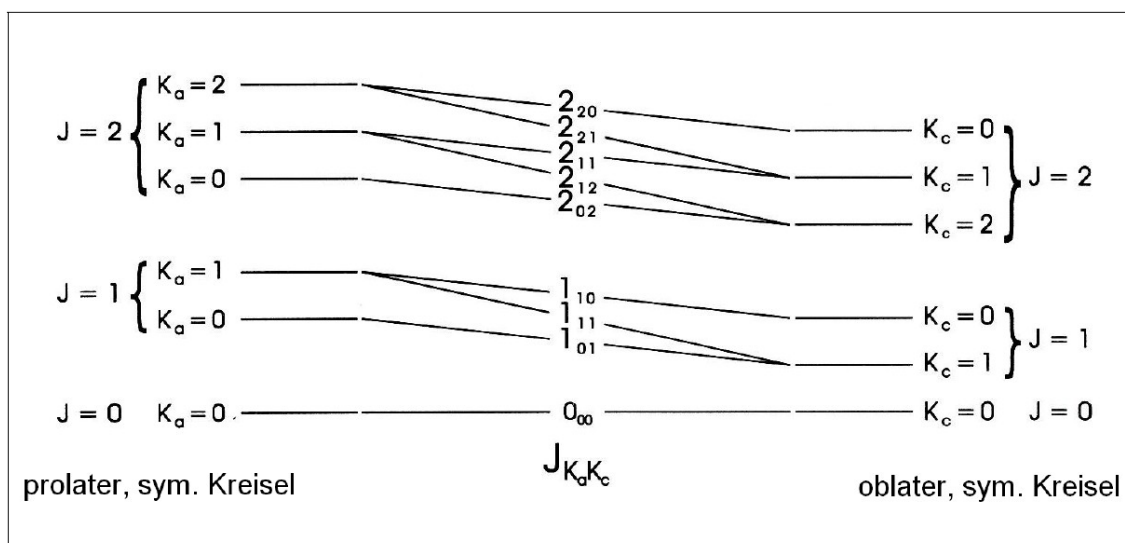


ABBILDUNG 1. Prolat-Oblat Korrelationsdiagramm zur Bezeichnung der Energieniveaus des asymmetrischen Kreisels.

Ein asymmetrischer Kreisel weist entlang aller drei Hauptträgheitsachsen Übergangsdipolmomente auf. Es gibt zusätzlich zur Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ eine Einteilung der möglichen Übergänge:

$$a - \text{Typ} : \Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$$

$$b - \text{Typ} : \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$$

$$c - \text{Typ} : \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = 0$$

Zur Bezeichnung der Übergänge nimmt man zunächst eine Unterteilung nach der Gesamtdrehimpulsänderung vor: Übergänge mit $\Delta J = -1, 0, 1$ werden P-, Q- und R-Zweig genannt. Hinzu kommen zwei Indizes, einer in Hochstellung der die Änderung von K kennzeichnet (ebenfalls durch p, q und r, aber in Minuskeln) und einer im Subscript, der das K Ausgangsniveau als Ziffer angibt. Unter ${}^r Q_2$ sind zum Beispiel alle Übergänge zusammengefasst, bei denen sich J nicht ändert und K von 2 auf 3 zunimmt. Ob dabei die Änderung von K_a oder K_c angegeben wird hängt davon ab, ob der Kreisel eher prolat oder eher oblat ist.

2.4. Tunnelaufspaltung. Endlich hohe Potentialbarrieren können von quantenmechanischen Teilchen durchtunnelt werden. Das liegt daran, dass die Wellenfunktionen an solchen Barrieren exponentiell abfallen, so dass es endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auch innerhalb der Barriere gibt (vgl. auch Abb. 6). Im Doppelmuldenpotential (Abb. 2) geht man zunächst von zwei getrennten Wellenfunktionen mit fester Energie ψ_L und ψ_R für jede Mulde aus. Da aber beide Wellenfunktionen im Bereich der Barriere nicht verschwinden, kann man sie streng genommen nicht mehr einzeln betrachten und muss zu einer Linearkombination der beiden als Lösung der Schrödingergleichung übergehen. Daraus ergeben sich dann die beiden kombinierten Lösungen ψ^+ und ψ^-

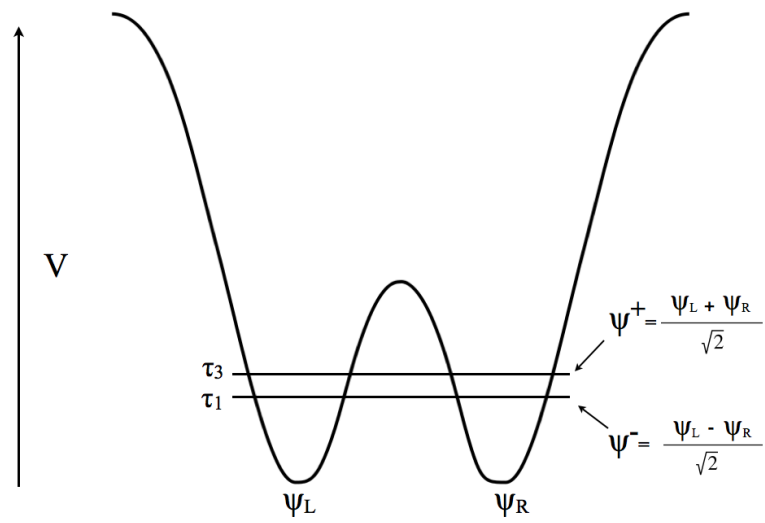


ABBILDUNG 2. Doppelmuldenpotential mit endlich hoher Barriere, die eine Tunnelaufspaltung der Energieniveaus hervorruft.

und eine Aufspaltung des ursprünglichen Energieniveaus. Diese durch den Tunneleffekt aufgespaltenen Niveaus werden im Fall interner Rotationen von Molekülen mit der Quantenzahl τ beschrieben.

3. DAS EXPERIMENT

Die in dieser Arbeit untersuchten Spektren von HOOD wurden im Juni 2010 am französischen Synchrotron SOLEIL an der AILES (*Advanced Infrared Line for Spectroscopy*) Beamline aufgenommen.

Die Herstellung der Probe erfolgte wie von Flaud et al. [7] beschrieben: Zu einer Lösung aus 30% H_2O_2 und 70% H_2O wurde noch einmal das gleiche Volumen an D_2O gegeben, so dass das Verhältnis von H zu D 1:1 war. Der dann einsetzende Austausch führt zu einem Verhältnis 1:2:1 von H_2O_2 , HOOD und D_2O_2 . H_2O , HDO und D_2O sind dann natürlich ebenfalls im Verhältnis 1:2:1 vorhanden. Da H_2O von allen diesen Stoffen den geringsten Siedepunkt hat, kann es abgedampft werden, um so die Konzentration des eigentlich zu untersuchenden Stoffes zu erhöhen. Bei etwa 40°C und unter verringertem Druck wurde etwa ein Drittel der Probe abgedampft. Auch während der Messung lief dieser Prozess weiter, so dass die HOOD Konzentration mit zunehmender Messzeit höher wurde. Für die Messung wurde eine 40 m *white type* Multireflexionszelle aus Glas verwendet - in einer Metallzelle wäre es zu Reaktionen mit H_2O_2 gekommen. Der Druck in der Zelle lag zwischen 0,5 und 2 mbar und die Messungen wurden im Fluss durchgeführt.

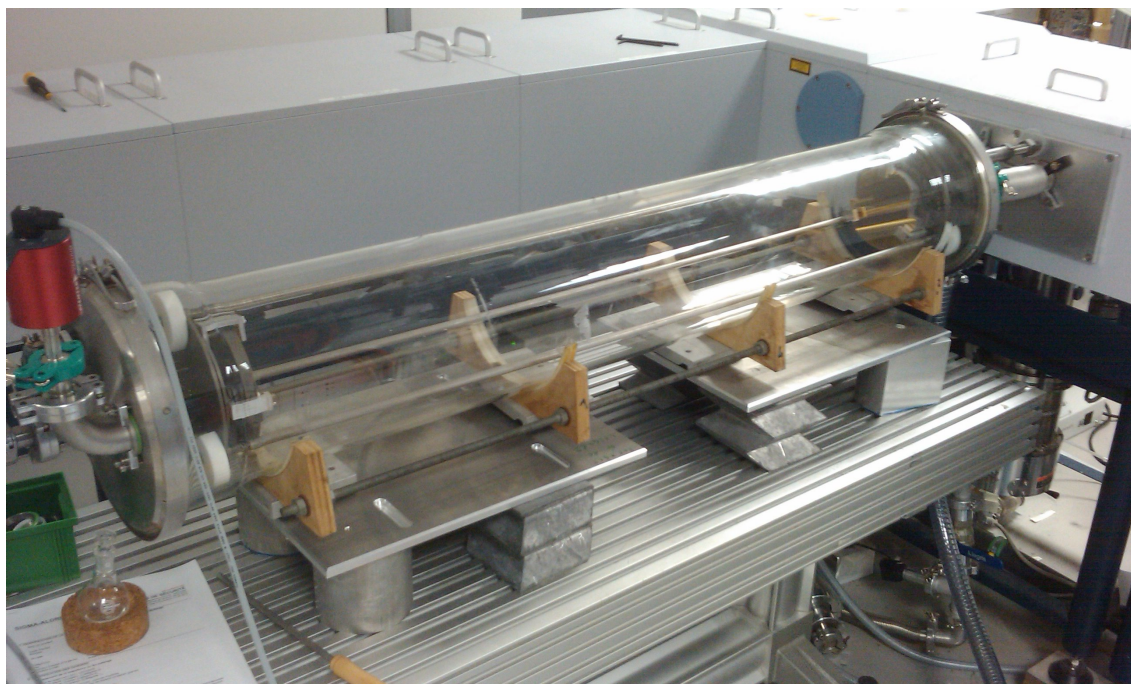


ABBILDUNG 3. Die verwendete 40 m *white type* Multireflexionszelle (Foto: O. Baum).

Bei dem verwendeten Spektrometer handelte es sich um ein Bruker IFS 120-HR mit einem $6\ \mu\text{m}$ Mylar Beamsplitter. Die Verwendung von Fourier-Transformations-Spektrometern ist für die Messung des durch den Tunneleffekt weit aufgespaltenen Spektrums von HOOD essentiell, da nur sie den erforderlichen breiten Frequenzbereich

abdecken können. Als Detektoren kamen zwei verschiedene Bolometer für die Frequenzbereiche von 10 bis 50 cm^{-1} und 50 bis 600 cm^{-1} zum Einsatz. Bolometer detektieren elektromagnetische Strahlung über die bei der Absorption stattfindende Erwärmung, die zu einer messbaren Widerstandsänderung im Sensor führt. Die maximal erreichbare Auflösung dieses Aufbaus betrug $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (30 MHz). Das Spektrum wurde aus 552 Einzelmessungen gemittelt, die reine Messzeit betrug insgesamt 24 Stunden und 52 Minuten.

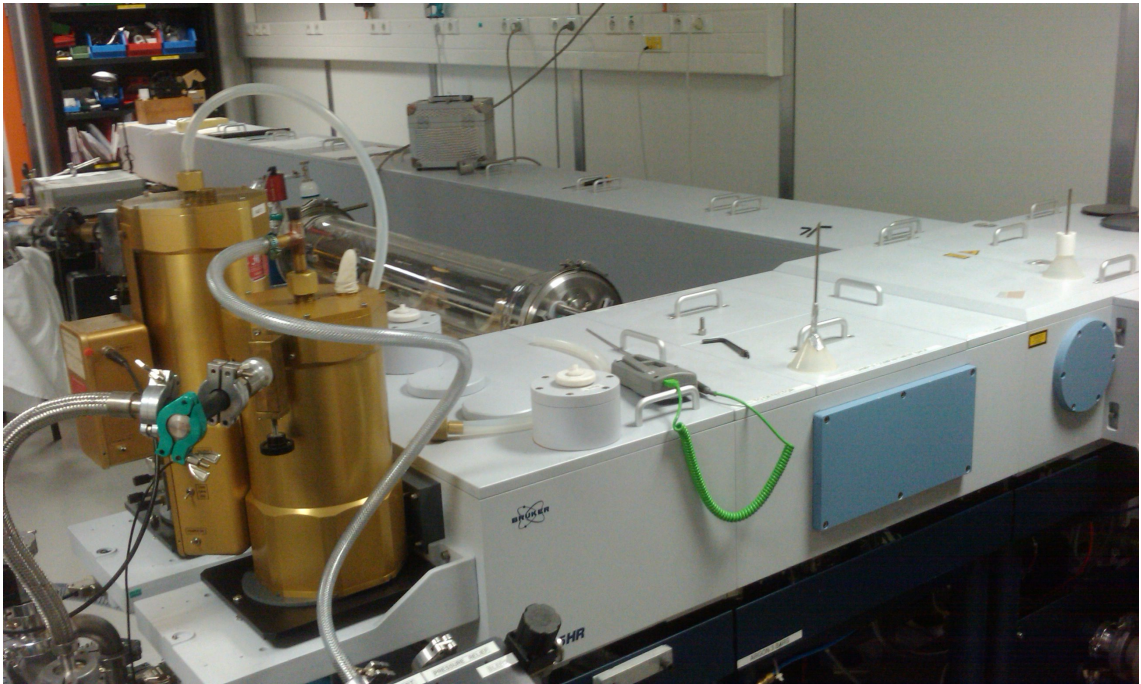


ABBILDUNG 4. Das Bruker IFS 120-HR Spektrometer (Foto: O. Baum).

4. DAS ROTATIONS-TORSIONS-SPEKTRUM VON HOOD

Für das Molekül HOOD erwartet man aufgrund seiner Struktur das Rotationspektrum eines asymmetrischen Kreisels. Der Koordinatenursprung der Hauptträgheitsachsen liegt im Schwerpunkt zwischen den beiden Sauerstoffatomen des Moleküls, die a -Achse, also die Rotationsachse mit dem geringsten Trägheitsmoment, fällt in etwa mit der O-O Bindung zusammen. Die c -Achse verläuft nahezu als Winkelhalbierende des Winkels zwischen O-H und O-D Bindung, die b -Achse dann orthogonal zu a - und c -Achse. Die Übergangsdipolmomente bezüglich der drei Hauptträgheitsachsen sind $\mu_a = 0,05$ D, $\mu_b = 0,56$ D, $\mu_c = 1,72$ D. Man erwartet also starke c -typ Übergänge und um einen Faktor 10 schwächere b -typ Übergänge, da die Intensität eines Übergangs proportional zu μ^2 ist.

Der Ray'sche Asymmetrieparameter ist ein Maß für die Asymmetrie des Kreisels und über

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

definiert, so dass er von -1 für einen prolaten bis +1 für einen oblaten Kreisel läuft. Es ergibt sich $\kappa = -0,986$, HOOD ist also ein fast prolater asymmetrischer Kreisel.

Zusätzlich zur Rotation des Moleküls um die Hauptträgheitsachsen besteht jedoch auch die Möglichkeit der inneren Rotation bzw. Torsion, d.h. die Möglichkeit des H- respektive D-Atoms um die a -Achse zu rotieren. Diese Bewegung ist nicht frei, da sich für die Bewegung in die sogenannten *cis*- und *trans*-Positionen ein Doppelmuldenpotential ergibt (Abb. 7). Im Grundzustand beträgt der Winkel zwischen der O-H und der O-D Bindung $113,875^\circ$. Zur *trans*-Position mit 180° zwischen den beiden Bindungen existiert eine Barriere von 378 cm^{-1} , zur *cis*-Position mit 0° zwischen den beiden Bindungen beträgt die Höhe der Barriere 2563 cm^{-1} . Die endliche Höhe dieser Barrieren führt zu einer Tunnelaufspaltung der einzelnen Zustände der Torsion. Die kleinere *trans*-Barriere verursacht dabei im Grundzustand eine große Aufspaltung ($5,8 \text{ cm}^{-1}$), da sie einfacher durchtunnelt werden kann. Die durch die *cis*-Barriere bedingte Aufspaltung von ca. 10^{-3} cm^{-1} ist vernachlässigbar klein. Man erhält zusätzlich zu den Quantenzahlen des asymmetrischen Kreisels (J, K_a, K_c) die Quantenzahlen $n = 0,1,2,\dots$ für den Torsionszustand und $\tau = 1, 2, 3, 4$ für die Tunnelaufspaltung. Da die *cis*-Aufspaltung so gering ist und in unseren Spektren nicht aufgelöst wird, werden nach Konvention nur $\tau = 1$ und $\tau = 3$ für das untere und obere Niveau der *trans*-Aufspaltung verwendet. Für einen Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Torsionszustand erwartet man nun vier Spektralbanden, jeweils zwei davon im Abstand der *trans*-Aufspaltung des Grundzustandes ($5,8 \text{ cm}^{-1}$) und die beiden Paare durch die *trans*-Aufspaltung im ersten angeregten Zustand (vermutlich etwa 75 cm^{-1}) getrennt (Abb. 7). Dabei liegen die Übergänge aus dem Grundzustand in das $n = 1, \tau = 1$ Niveau bei tieferen Frequenzen als die Übergänge in das $n = 1, \tau = 3$ Niveau. Die theoretischen Vorhersagen für die Bandenursprünge sind $239,1 \text{ cm}^{-1}$ für die Übergänge nach $\tau = 1$ und $313,9 \text{ cm}^{-1}$ für die Übergänge nach $\tau = 3$. Ebenso sind die Rotations- und Zentrifugalsverzerrungskonstanten des Grundzustands bekannt [2], [3].

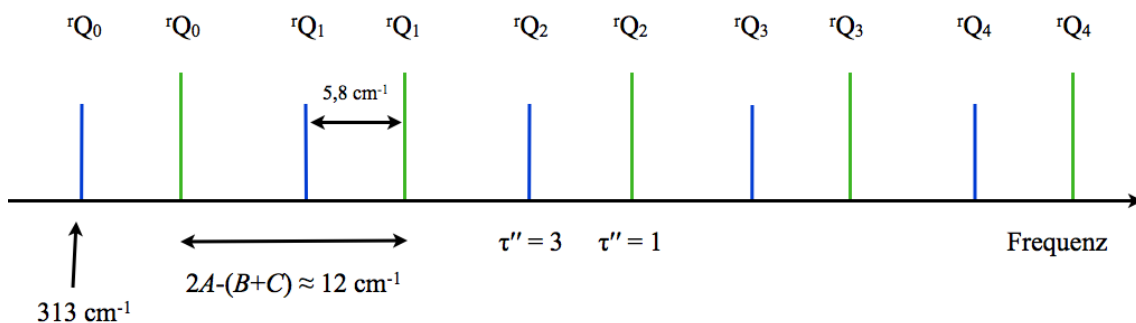


ABBILDUNG 5. Theoretisch erwartetes Bandenmuster für die Übergänge in den ersten angeregten Torsionszustand mit $\tau' = 3$ von HOOD. Für die Übergänge mit $\tau' = 1$ erwartet man das gleiche Muster, jedoch bei um 75 cm^{-1} niedrigeren Frequenzen.

Die relative Position eines Q-Zweiges mit Quantenzahl K_a zum Bandenursprung berechnet sich über

$$(2) \quad \left(A - \frac{B+C}{2}\right)(2K_a'' + 1).$$

Der Abstand der Q-Zweige mit gleichen τ' und τ'' sollte also etwa 12 cm^{-1} betragen. Aus diesen Informationen über das Spektrum erwartet man für die Übergänge mit $\tau' = 3$ ein Bandenmuster wie in Abb. 5 dargestellt ist.

Der erste angeregte Torsionszustand von HOOD liegt bereits über der *trans*-Barriere, so dass hier eine Bewegung um die *trans*-Position möglich ist. Dies macht die klassische Annahme plausibel, dass sich das Molekül in diesem Zustand im zeitlichen Mittel betrachtet in der *trans*-Position befindet. So lassen sich aus den bekannten Strukturdaten des H_2O_2 Moleküls [3] näherungsweise die Trägheitsmomente bezüglich *b*- und *c*-Achse berechnen, um somit einen physikalisch sinnvollen Ausgangspunkt für die Simulation des Spektrums zu erhalten. Legitimiert wird dieses klassische Bild durch Betrachtung der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit (vgl. Abb. 6) für die verschiedenen Konfigurationen des Moleküls. Im Grundzustand ($n = 0$) ist es so gut wie unmöglich, das Molekül in der *trans*-Position vorzufinden, es gibt hier ein deutliches Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Im ersten angeregten Zustand ($n = 1$) zeigt sich für den Aufenthalt in der *trans*-Position ein breites Maximum des Betragsquadrats der Wellenfunktion.

Die Abstände r und s zu *c*- bzw. *b*-Achse (Abb. 8) können durch geometrische Betrachtungen ermittelt werden, so dass sich über den Zusammenhang $I = \sum m_i r_i^2$ die Trägheitsmomente in der Einheit $\text{amu}\text{\AA}^2$ berechnen lassen. Hierbei geht als weitere Näherung ein, dass die Winkel D-O-O und H-O-O gleich groß sind. Aus den Trägheitsmomenten bestimmt man dann die Rotationskonstanten B und C in MHz über

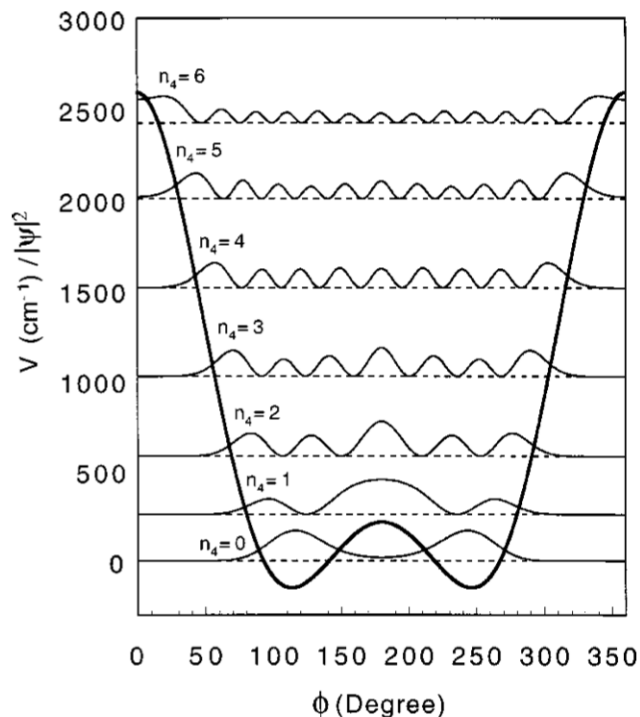


ABBILDUNG 6. Betragsquadrate der Wellenfunktionen der torsionsangeregten Zustände von H_2O_2 dargestellt im Doppelmuldenpotential der Torsionsbewegung. Für $n = 1$ sieht man deutlich das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der *trans*-Position bei $\phi = 180^\circ$ [8].

$$B = \frac{505.379,07}{I_B[\text{amu}\text{\AA}^2]} \text{MHz} \quad (C \text{ analog})$$

Als Anfangswert für die Rotationskonstante A kann man die Konstante des Grundzustands verwenden, da sich das Trägheitsmoment bezüglich der a -Achse durch die Torsionsbewegung nicht signifikant ändern sollte. Auch die übrigen Konstanten wie zum Beispiel jene der Zentrifugalverzerrung wurden zunächst aus dem Grundzustand übernommen.

Die Startwerte der Rotationskonstanten für die Simulation waren also

$$A = 212.666,32 \text{ MHz}$$

$$B = 26.253,64 \text{ MHz}$$

$$C = 23.029,89 \text{ MHz}$$

TABELLE 1. Rotationskonstanten des Grundzustands in MHz [3]

Parameter	$\tau = 1$	$\tau = 3$
A	212827,32	212656,40
B	24793,7	24822,92
C	23453,6	23436,98
D_K	6,5655	6,5247
D_{JK}	0,9322	0,8828
D_J	0,07642	0,08590

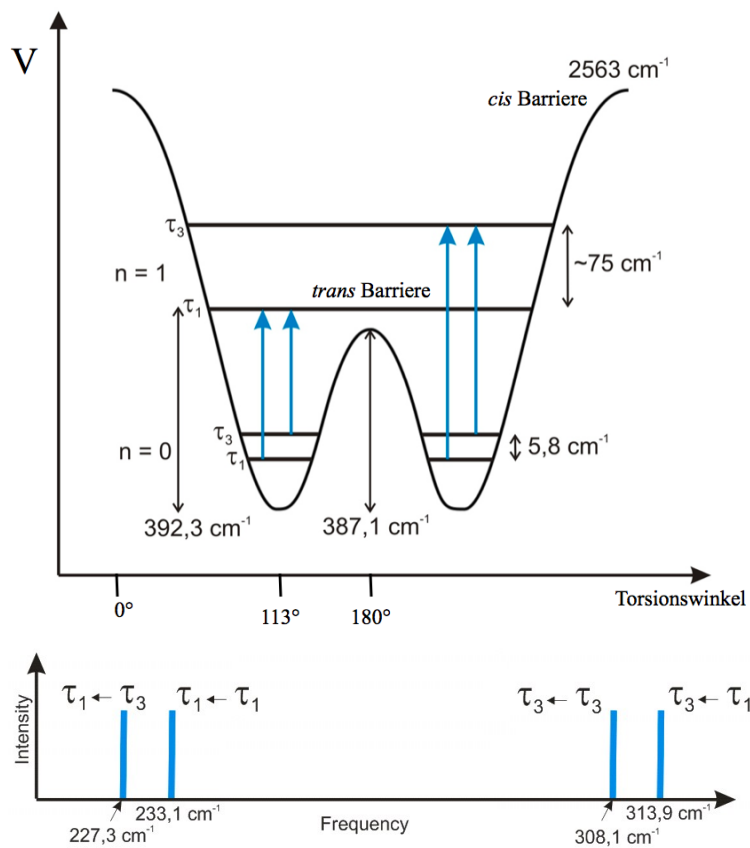


ABBILDUNG 7. Doppelmuldenpotential der Torsionsbewegung von HOOD (oben) und Position der Banden im Spektrum (unten). Mit n ist die Anzahl der Quanten in der Torsionsbewegung bezeichnet, mit τ_1 und τ_3 die aufgrund der *trans*-Barriere aufgespaltenen Unterniveaus.

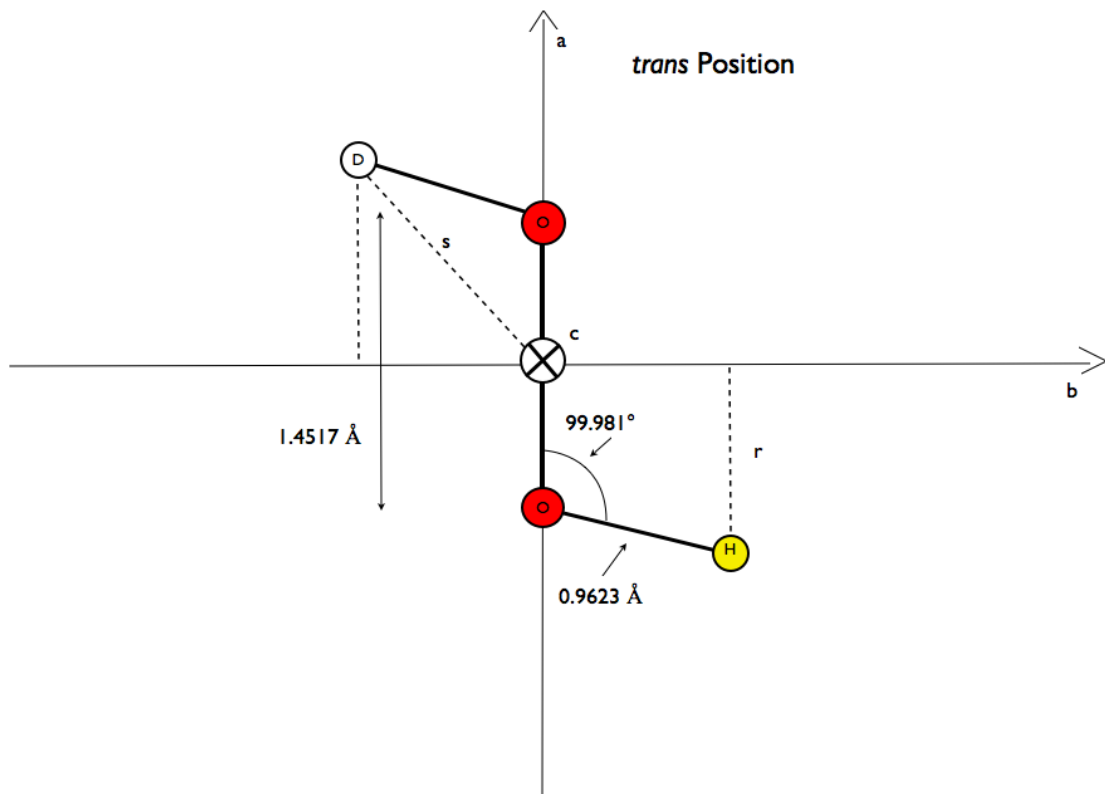


ABBILDUNG 8. Modell der Molekülstruktur von HOOD in der *trans*-Position zur Berechnung der Trägheitsmomente.

5. AUSWERTUNG DER MESSUNGEN

Die Analyse der Daten erfolgte mit der Software PGopher [4], die Spektren wurden mit dem S-reduzierten Hamiltonoperator des asymmetrischen Kreisels berechnet. Diese Art der Reduktion eignet sich besonders für schwach asymmetrische Kreisel wie z.B. HOOD mit seiner beinah prolaten Form. Vorgeschlagen wurde die S-Reduktion von Winnewisser et al. [5] und von van Eijck et al. [6]. Sie wird durch unitäre Transformationen des Hamiltonoperators und eine geschickte Wahl der Randbedingungen erreicht. Der reduzierte Hamiltonian für den Grundzustand lautet

$$\hat{H}_{rot,0} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 - DJJ^4 - D_{JK}J^2J_a^2 - D_KJ_a^4$$

mit A , B , C Rotationskonstanten, D_K , D_J , D_{JK} Zentrifugalverzerrungskonstanten und J Drehimpulsoperator für Gesamtdrehimpuls und dessen Projektionen. Für den ersten angeregten Torsionszustand werden hier mögliche Kopplungen zwischen Rotation und Torsion außer Acht gelassen. Das bedeutet, man verwendet den gleichen Hamiltonian wie für den Grundzustand, addiert nur den Betrag der Vibrationsenergie dazu und passt die Konstanten an.

Zur Überprüfung der Verlässlichkeit der *ab initio* berechneten Bandenursprünge wurden auch Simulationen in Betracht gezogen, bei denen die Ursprünge um einen oder zwei Q-Zweige nach links oder rechts verschoben waren, jedoch wurden hier durchweg schlechtere Übereinstimmungen zwischen Simulation und gemessenem Spektrum vorgefunden. Da messtechnisch bedingt in der Probe auch H_2O_2 in nicht vernachlässigbaren Mengen vorhanden war, war es sinnvoll bei der Zuordnung der Linien ein H_2O_2 Spektrum über das gemessene Spektrum zu legen, um diese Linien ausschließen zu können.

Die Suche nach Strukturen im gemessenen Spektrum (Abb. 9) begann mit dem Ziel, zunächst Q-Zweige ausfindig zu machen, da deren Linien im Gegensatz zu den P- und R-Zweigen nahe beieinander liegen und sich so durch Häufungen von beinah äquidistanten Linien auszeichnen. Eine große Hilfe dabei ist das sogenannte *Fortrat*-Diagramm, in dem der J'' Wert gegen die Frequenz aufgetragen ist. Q-Zweige präsentieren sich hier als säulenartige Strukturen, da Übergänge innerhalb eines Q-Zweigs ähnliche Frequenzen haben, P- und R-Zweige als linear fallende bzw. steigende Bänder. Das Augenmerk lag anfangs auf dem oberen Frequenzbereich (ab etwa 350 cm^{-1}), da dort das Spektrum weniger dicht ist. Hier waren Q-Zweige mit $\tau' = 3$ zu erwarten. Sobald in diesem Bereich Q-Zweige gefunden waren, ließ sich der Bandenursprung fitten. Das Auffinden weiterer Q-Zweige gelang durch Kenntnis der Struktur des Bandenmusters (vergleiche Abb. 7), denn zu einem $\tau_3 \leftarrow \tau_1$ erwartete man den zugehörigen $\tau_3 \leftarrow \tau_3$ Zweig bei einer um $5,8\text{ cm}^{-1}$ tieferen Frequenz. Als nächstes konnten Q-Zweig Linien mit höherem J zugeordnet werden, was es ermöglichte auch A und D_K für die Simulation frei zu geben, wodurch sich die innere Struktur der simulierten Q-Zweige der Messung besser anpasste. Nachdem die Q-Zweige auf diese Weise möglichst genau identifiziert waren, konnte man sich bezüglich der R-Zweig Linienpositionen schon auf die Simulation verlassen und Linien innerhalb der R-Zweige zuordnen. Die Zuordnung von R-Zweig Übergängen

ist zwingend erforderlich, um B und C als Parameter der Simulation unabhängig voneinander freigeben zu können. Als letztes konnten die übrigen beiden Konstanten der Zentrifugalverzerrung (D_J und D_{JK}) freigegeben werden. Für das Gelingen einer solchen Anpassung ist es essentiell, niemals zu viele Parameter gleichzeitig freizugeben, da sie sonst schnell divergiert oder unbemerkt in ein falsches Minimum konvergiert.

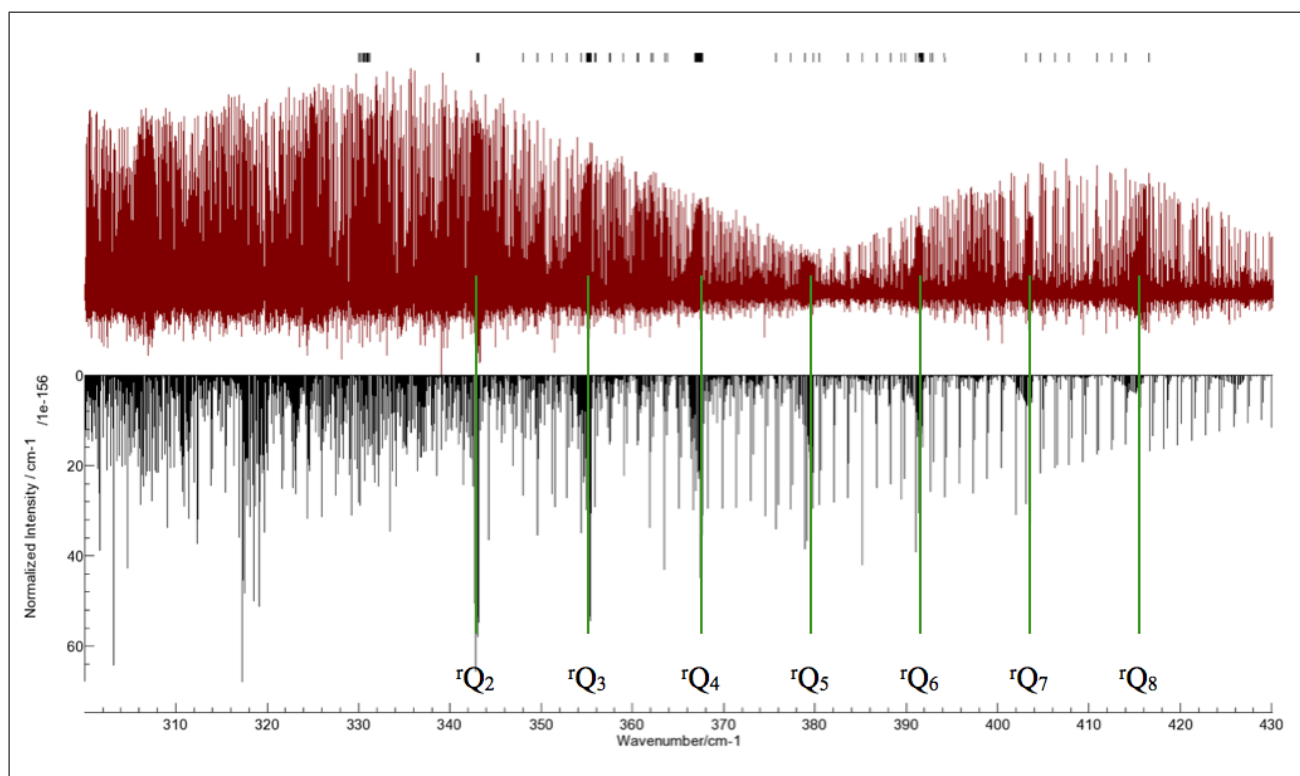


ABBILDUNG 9. Ausschnitt des Spektrums (Messung oben, Simulation unten) zwischen 300 und 430 cm^{-1} . Gekennzeichnet sind die Positionen der identifizierten Q-Zweige mit $\tau' = 3$, $\tau'' = 1$. Die Dichte und Unübersichtlichkeit des gemessenen Spektrums erklärt sich durch die unvermeidbare Fremdatomkonzentration in der Probe (vgl. Abschnitt Experiment).

5.1. Rotationskonstanten. Mit den oben genannten Werten als Startwerten gelang es, für die Simulation ein stabiles Minimum zu finden. Die Ursprünge der Q-Zweige konnten nahezu vollständig in Übereinstimmung gebracht werden und auch die innere Struktur spiegelte sich größtenteils genau in der Simulation wieder. Die über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Rotationskonstanten finden sich in der folgenden Tabelle.

TABELLE 2. Experimentell bestimmte Rotationskonstanten von HOOD des Zustands $n = 1$, $\tau = 3$ in MHz.

Bandenursprung	9408140 (25)
A	211.697,9 (36)
B	24.706 (57)
C	23.428 (59)
D_K	3,9 (14)
D_{JK}	0,540 (47)
D_J	0,055 (11)

Im Vergleich zu den Startwerten zeigen A , B und C starke Abweichungen in Richtung der Werte aus den *ab initio* Rechnungen [2].

5.2. Positionen der Q-Zweige. Es lassen sich nun die beobachteten Positionen der Q-Zweige mit den aufgrund der angefitzten Konstanten berechneten Positionen vergleichen. Erkennbar ist eine systematisch zunehmende Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Werten. Diese ist aber nur teilweise darauf zurückzuführen, dass das verwendete Modell für die Positionen (Gl. 2) nicht berücksichtigt, dass die Konstanten der Zentrifugalverzerrung abhängig von K_a ein Zusammenrücken der Q-Zweige verursachen. Für $K_a = 2$, $\tau'' = 1$ beträgt die Abweichung $0,1741 \text{ cm}^{-1}$, für $K_a = 8$, $\tau'' = 1$ beträgt sie bereits $2,8033 \text{ cm}^{-1}$.

TABELLE 3. Positionen der identifizierten r Q-Zweige des Rotations- Torsionsspektrums.

K_a''	τ''	Exp. [cm^{-1}]	Theo. [cm^{-1}]	Exp - Theo [cm^{-1}]
2	3	337,406	337,559	0,1528
2	1	343,1709	343,345	0,1739
3	3	349,746	350,076	0,3302
3	1	355,4831	355,862	0,3791
4	3	362,0088	362,594	0,5848
4	1	367,707	368,380	0,6726
5	1	379,8383	380,897	1,0587
6	1	391,875	393,414	1,5393
7	1	403,8126	405,932	2,1191
8	1	415,6467	418,450	2,8024

$$n'' = 0, n' = 1, \tau' = 3$$

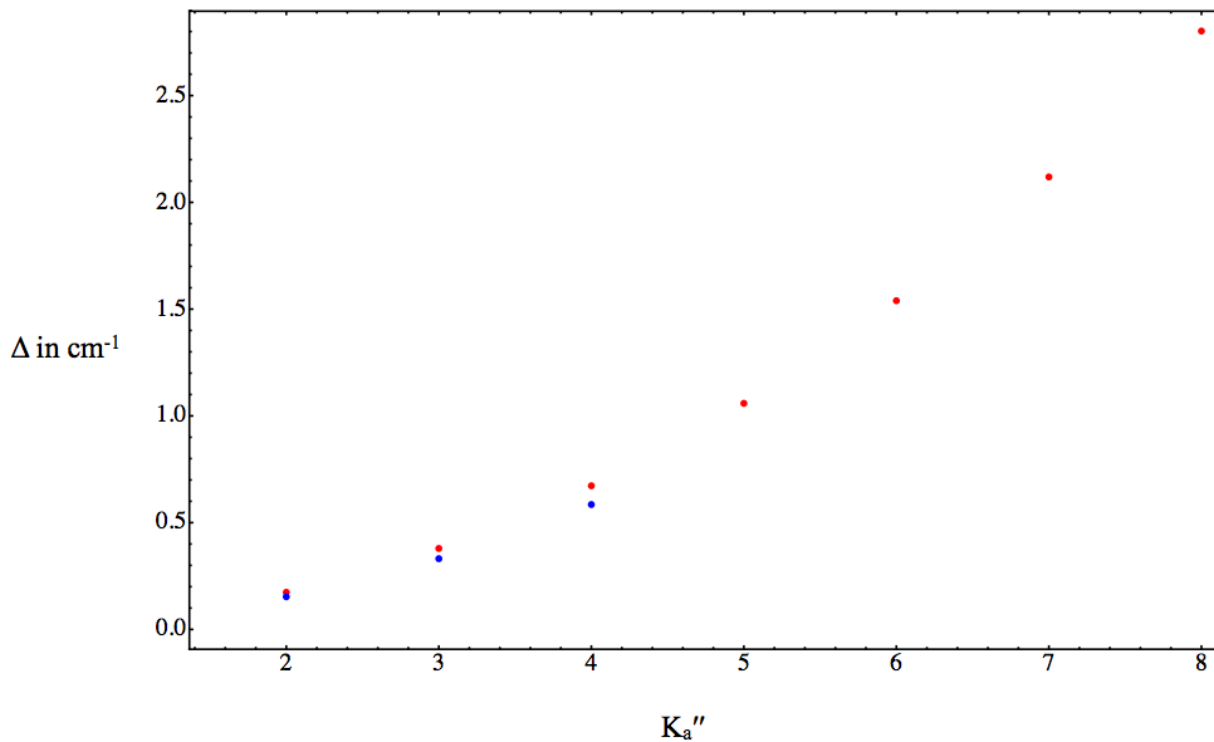


ABBILDUNG 10. Abweichung zwischen experimentell bestimmter und theoretisch erwarteter Position der Q-Zweige in Abhängigkeit von K_a'' ; rot: $\tau'' = 1$, blau: $\tau'' = 3$.

5.3. Temperatur, Linienbreiten, Innere Struktur der Q-Zweige. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Um dies mit Hilfe der gemessenen Spektren zu verifizieren, wurden simulierte Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen von 50 bis 1000 K bezüglich ihrer Intensitätsverteilung mit den Messungen verglichen. Die besten Übereinstimmungen wurden mit den simulierten Spektren im Bereich von 300 K erzielt (Abb. 12 und 13).

Mit dieser Gewissheit können die durch die Dopplerverbreiterung verursachten Linienbreiten (*Full Width at Half Maximum*) für $T = 300$ K ausgerechnet werden. Die Formel dafür findet sich wiederum in [1]:

$$FWHM = 7,1 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

wobei $T = 300$ K, $M = 35$ amu, und ν_0 in cm^{-1} angegeben ist. Die experimentellen Linienbreiten wurden durch Anfitzen einer Gaußkurve an die Messungen bestimmt (Abb. 11). Es ergeben sich folgende theoretische und experimentelle Linienbreiten:

TABELLE 4. Theoretische und experimentelle Linienbreiten ausgewählter Peaks.

Übergang	Position [cm^{-1}]	FWHM exp. [$10^{-3}cm^{-1}$]	FWHM theo. [$10^{-3}cm^{-1}$]
1, 6 _{3,4} \leftarrow 0, 5 _{2,3}	352,758	1,23 (7)	0,733
1, 6 _{3,3} \leftarrow 0, 5 _{2,4}	352,767	1,3(7)	0,733
1, 8 _{8,1} \leftarrow 0, 7 _{7,0}	416,605	1,81(15)	0,866

Die experimentell bestimmten Linienbreiten liegen durchweg höher (ca. Faktor 2) als die theoretisch erwarteten. Dies erklärt sich zum einen über die limitierte Frequenzauflösung der Messapparatur von $1 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$, zum anderen über die frequenzabhängige Druckverbreiterung der Linien.

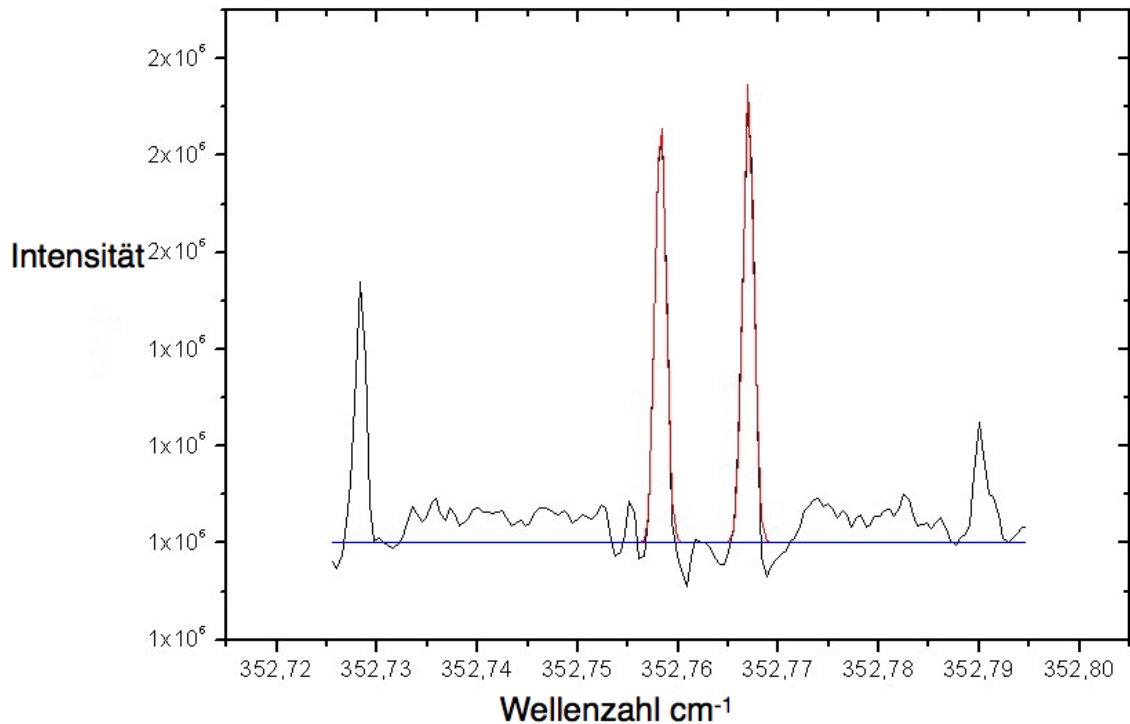


ABBILDUNG 11. Gaußfit des $J = 6 \leftarrow J = 5$, $\tau_3 \leftarrow \tau_1$ Übergangs des rR_2 Zweigs, aufgespalten in $K_c'' = 3$ und $K_c'' = 4$.

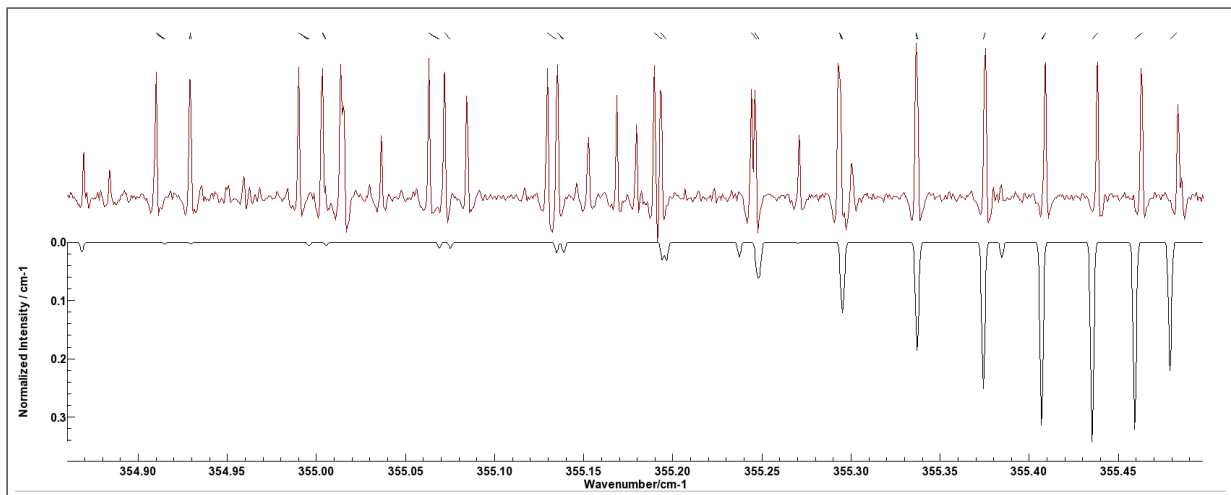


ABBILDUNG 12. rQ_3 , $\tau_3 \leftarrow \tau_1$, Messung (oben), Simulation für 50 K (unten). Die simulierte Intensitätsverteilung entspricht nicht den beobachteten Intensitäten.

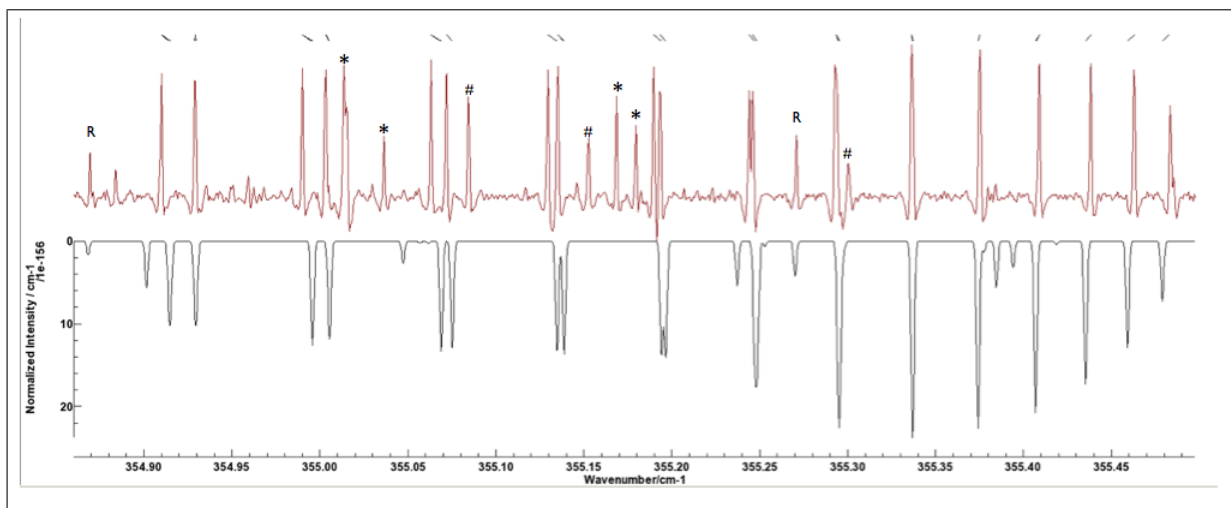


ABBILDUNG 13. rQ_3 , $\tau_3 \leftarrow \tau_1$, Messung (oben), Simulation für 300 K (unten); *: H_2O_2 , R: R-Zweig, #: nicht zugeordnete Übergänge.

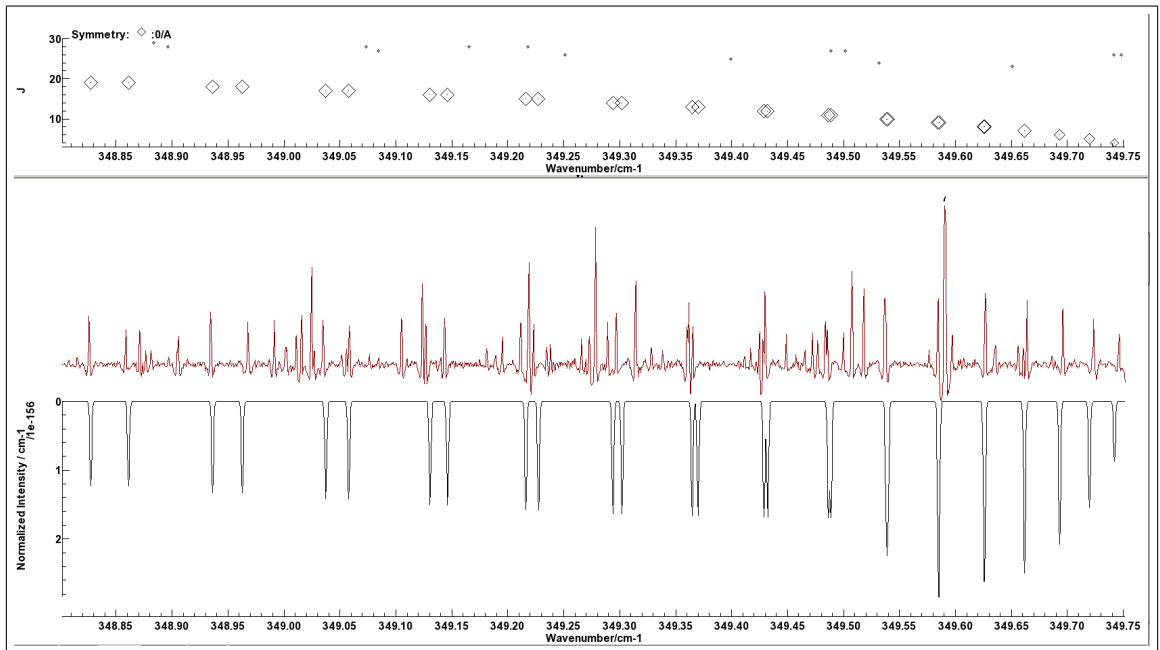


ABBILDUNG 14. ${}^3Q_3, \tau_3 \leftarrow \tau_3$, Fortrat-Diagramm (oben), Messung (Mitte), Simulation für 300 K (unten).

Wie in Abbildung 13 und 14 zu erkennen ist, spiegelt sich auch die innere Struktur der Q-Zweige gut in der Simulation wieder. Besonders erfreulich ist die gute Übereinstimmung der Asymmetrieaufspaltung, die darauf hinweist, dass die Linien korrekt zugeordnet wurden. Die kleinen schwarzen Balken über dem gemessenen Spektrum zeigen die Abweichung zwischen Simulation und Messung an (vgl. Abb. 13).

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal der erste vibrationsangeregte Zustand von HOOD anhand einer Messung des Rotations-Torsionsspektrums untersucht. Dazu wurde das Modell des asymmetrischen Kreisels auf den ersten torsionsangeregten Zustand des Moleküls angewandt. Dieses Modell ist für starre Moleküle gut untersucht und liefert sehr zuverlässige Vorhersagen. Mit den Vorhersagen dieses Modells als Grundlage gelang es, trotz der Unübersichtlichkeit des gemessenen Spektrums, die Struktur des Rotations-Torsionsspektrums von HOOD im Bereich von ca. 300 bis 450 cm^{-1} erfolgreich zu identifizieren und die Bandenzentren zu bestimmen. Die äußere Struktur, das heißt die Positionen der Q-Zweige mit $\tau' = 3$, des gemessenen Spektrums, stimmt tatsächlich mit der des für einen asymmetrischen Kreisel erwarteten Spektrums überein (vgl. Abb. 5 und 9). Darüber hinaus leistet das Modell sogar eine teilweise Aufklärung der inneren Struktur der Q-Zweige, die durch die Asymmetrieaufspaltung der Energieniveaus geprägt ist. Die Untersuchung der Linienbreiten dient hier zur Überprüfung der Messbedingungen, um sicher zu stellen, dass außer Temperatur und Druck keine weiteren äußeren Faktoren Einfluss auf das Spektrum genommen haben.

Es zeigen sich jedoch Abweichungen zwischen Modell und Messungen, die nicht statistischer Art sind (vgl. Abb. 10). Die Systematik dieser Abweichungen lässt darauf schließen, dass hier ein anderes Modell zur präziseren Beschreibung des Moleküls vonnöten ist. HOOD lässt sich nicht vollständig als starres Molekül beschreiben. Es weist, wie das Doppelmuldenpotential der Torsionsbewegung vermuten lässt, schon im ersten vibrationsangeregten Zustand interne Rotationen auf, bei denen das H- und das D-Atom um die Achse der O-O-Bindung schwingen. Diese interne Rotation von HOOD wird aus der Analyse der vorliegenden Daten erstmals klar ersichtlich. Tatsächlich haben diese Daten, aufgrund ihrer Genauigkeit, das Potential, als Grundlage zur Modellbildung für Moleküle mit interner Rotation zu dienen. Diese Modellierung wäre zum Beispiel mit dem Programm TROVE (*Theoretical ROTation-Vibration Energies*) denkbar. Das Augenmerk wäre hier auf die K -Abhängigkeit der Energiezustände zu richten. Die hier beobachteten Abweichungen vom starren Rotor zeigen eine starke K -Abhängigkeit. Zu dem ist bereits von Molekülen mit ähnlicher Symmetrie wie HOOD, zum Beispiel HSSH und HSOH, bekannt, dass die Tunnelaufspaltung stark mit K variiert. Es ist natürlich noch erforderlich, den unteren Frequenzbereich des ersten vibrationsangeregten Zustands von HOOD, in welchem die Übergänge mit $\tau' = 1$ zu finden sein sollten, zu analysieren. Wenn dies geschehen ist, lassen sich anhand von HOOD die bereits gefundenen Modelle zur Tunnelaufspaltung überprüfen.

Die erstmalige experimentelle Bestimmung der Rotationskonstanten für den ersten vibrationsangeregten Zustand von HOOD ist nach der Untersuchung von H_2O_2 und D_2O_2 ein weiterer wichtiger Schritt zur Bestimmung einer empirischen Struktur von H_2O_2 . Zudem bestünde nun die Möglichkeit, durch den Vergleich der hier gewonnenen experimentellen Daten mit den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen Schlüsse für mögliche Verbesserungen zu ziehen.

Mit der Kenntnis des Grundzustands und des ersten vibrationsangeregten Zustands sind Vorhersagen für den niedrigen Frequenzbereich von 300 bis 700 GHz möglich. Diese Vorhersagen sind entscheidend für die astrophysikalische Beobachtung, da sie Grundlage für die Bestimmung der Art und Häufigkeit der Moleküle im interstellaren Raum sind.

Ebenso stellen sie die Grundlage für die Beobachtung von Molekülen sowohl in den äußeren Schichten kalter Sterne als auch in den höheren Schichten der Erdatmosphäre. Weitere spektroskopische Labormessungen, wie auch auf diesen Messungen basierende Simulationen, spielen folglich eine wichtige Rolle für die Erforschung der Erdatmosphäre sowie für die Entwicklung der Astrophysik.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P.F. BERNATH *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1995
- [2] J. KOPUT et al. *Ab initio prediction of the vibrational-rotational energy levels of hydrogen peroxide and its isotopomers*, Journal of Chemical Physics, **115**, 18, 2001
- [3] D. HERBERTH et al., *private communication*
- [4] PGOPHER, Release 7.0.101, 2010, *A Program for Simulating Rotational Structure*, C. M. Western, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>
- [5] G. WINNEWISSER, *Millimeter Wave Rotational Spectrum of HSSH and DSSD. II. Anomalous K Doubling caused by centrifugal Distortion in DSSD*, Journal of Chemical Physics **56**, 2944-2954, 1972
- [6] B.P. VAN EIJCK, *Reformulation of Quartic Centrifugal Distortion Hamiltonian*, Journal of Molecular Spectroscopy **53**, 246-249, 1974
- [7] J.-M. FLAUD et al. *The torsion-rotation spectrum of D₂O₂*, Canadian Journal of Physics, **79**, 367, 2001
- [8] SHI YING LIN and HUA GUO *Exact quantum mechanical calculations of rovibrational energy levels of hydrogen peroxide (HOOH)*, Journal of Chemical Physics, **119**, 12, 2003

Danksagung

Prof. Dr. Thomas Giesen
Dipl. Phys. Doris Herberth
Dr. Oliver Baum
Dr. Juliane Terpe
Frank Henseleit-Lucke

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind, und dass die vorliegende Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Köln, den 8. August 2011