

# **Rotationspektroskopie an HOOD**

**Bachelorarbeit**

**von**

**Mirko Schäfer**

Mathematische Naturwissenschaftliche Fakultät  
der Universität zu Köln  
am I. Physikalischen Institut

22. Dezember 2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Mikrowellenspektroskopie . . . . .	3
2.2	Molekülklassifizierung . . . . .	3
2.3	Rotation asymmetrischer Moleküle . . . . .	5
2.3.1	Rotationsenergie . . . . .	5
2.3.2	Auswahlregeln . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Berechnung möglicher HOOD-Übergänge</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Darstellung von HOOD</b>	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>Messung</b>	<b>10</b>
6.1	Scanbereich . . . . .	11
6.2	Messung der HOOD-Lösung . . . . .	11
<b>7</b>	<b>Referenzmessungen</b>	<b>15</b>
7.1	Spektroskopie von $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	15
7.2	Spektroskopie von $\text{D}_2\text{O}$ / $\text{D}_2\text{O}_2$ . . . . .	15
7.2.1	Konditionierung der Zelle . . . . .	15
7.2.2	Messung der Linien . . . . .	17
<b>8</b>	<b>Linienzuordnung</b>	<b>18</b>
8.1	Abgleich mit Datenbanken . . . . .	18
8.2	Zuordnung anhand selbst ermittelter Daten . . . . .	19
8.2.1	Messung an $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	19
8.2.2	Messung an $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}_2$ . . . . .	20
8.3	Ausschlussverfahren . . . . .	22
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>25</b>

## 1 Einleitung

Die Rotationsspektroskopie dient in der Molekülphysik zur Analyse von quantenmechanisch erlaubten Energieübergängen von Molekülen bei Rotation um verschiedene Molekülachsen. Daraus resultierende Messergebnisse liefern Informationen über Struktur und Bindungen der untersuchten Moleküle.

So ließen sich bis jetzt schon viele grundlegende Modellvorstellungen entwickeln und bestätigen. Eine davon ist, dass die Intensitätsverhältnisse verschiedener Übergänge u.a. von den Verhältnissen der zugehörigen Dipolkomponenten abhängig sind.

Nun ist aber Baum *et al.* [1] bei Untersuchungen an dem Molekül HSOH etwas Erstaunliches aufgefallen. Auf Grund seiner Struktur ist das HSOH-Molekül in der Lage zu interner Rotation. Eine solche Rotation ist möglich, wenn die Potentialbarriere zwischen 2 Enantiomeren des Moleküls so niedrig ist, dass es quantenmechanisch möglich wird durch diese Barriere zu tunneln. Dies führt dann zu einem sogenannten Doppelmuldenpotential (siehe Abbildung 1), welches eine weitere Energieaufspaltung bei Übergängen verursacht. Soweit ist der Vorgang

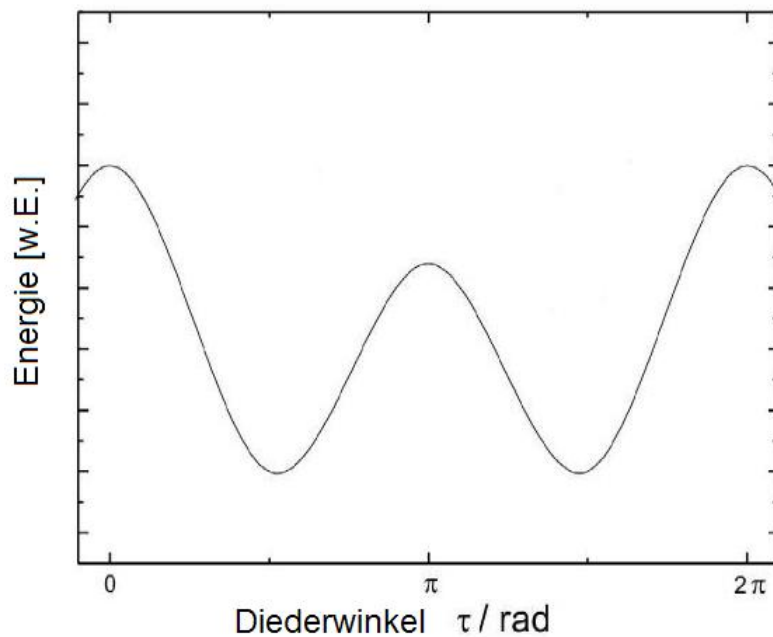


Abbildung 1: Das Doppelmuldenpotential.

bekannt und verstanden.

Was aber noch nicht verstanden ist, ist eine Anomalie, die sich in Messungen

hochangeregter Rotation um die Hauptsymmetrieachse zeigt. Hierbei sind die Intensitätsverhältnisse entgegen der Modellvorstellung nicht mehr mit den Dipolkomponenten beschreibbar (Baum *et al.* [1]).

In der Literatur lässt sich kein vergleichbarer Fall einer solchen Intensitätsanomalie finden, was nun die Frage aufwirft, ob es sich um einen Spezialfall beim HSOH handelt, oder ob sich dieser Effekt allgemein bei asymmetrischen Molekülen mit interner Rotation finden lässt.

Aus diesem Grund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Spektroskopie von einfach deuteriertem Wasserstoffperoxid (HOOD). Dieses Molekül ist wie

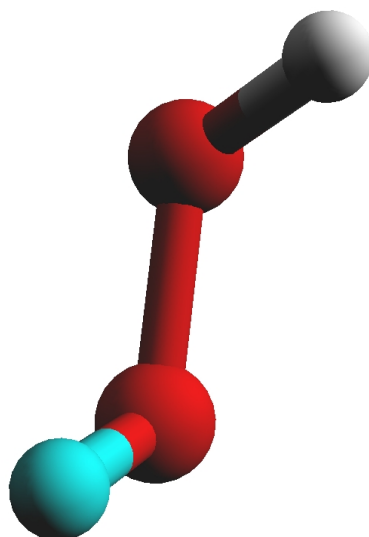


Abbildung 2: Das Molekül HOOD als Kugel-Stab-Modell.

HSOH fähig zu interner Rotation und ist von ähnlich einfachem Aufbau.

Bisher liegen der Wissenschaft noch keine hochaufgelösten spektroskopischen Daten zu HOOD vor. Daher ist das Ziel dieser Bachelorarbeit die Zuordnung erster Übergänge des Moleküls, womit der Grundstein für zukünftige Untersuchungen gelegt wird.

Als Ausgangspunkt für diese Arbeit diente das Paper “Ab initio prediction of the vibrational-rotational energy levels of hydrogen and its isotopomers” von Koput *et al.* [J. Chem. Phys. **115**, 8345 - 8350 (2001)]. Wie der Titel erwähnt, geht es darin um die verschiedenen Isotopomere des Wasserstoffperoxid und ihre Vibrations- und Rotations- Energieniveaus. So werden auch erste theoretische Angaben zum HOOD gemacht, auf welchen die Messungen zu dieser Arbeit beruhen.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem einführenden Kapitel beschäftige ich mich mit der grundlegenden Theorie zur Spektroskopie, speziell zur Rotationsspektroskopie. Zur genaueren Vertiefung in dieses Thema empfehlen sich z.B. die Lehrbücher von P.F. Bernath [3] und C.H. Townes [10].

### 2.1 Mikrowellenspektroskopie

Bei der Mikrowellenspektroskopie macht man sich zu Nutze, dass Moleküle mit einem permanenten oder durch Schwingung erzeugten Dipolmoment in der Lage sind, durch Rotationen die Energie elektromagnetischer Strahlung zu absorbieren oder zu emittieren. Bestrahlt man ein Gas mit Mikrowellen bekannter Wellenlänge und Energie, und detektiert man diese nach der Interaktion mit den Molekülen, so erhält man ein sog. Absorptions- oder Emissionsspektrum. Je nachdem welches Gas vorliegt, entstehen so charakteristische Spektren, welche wichtige Hinweise auf die physikalischen Parameter der im Gas befindlichen Moleküle geben, wie z.B. Bindungsabstände oder Massenverteilungen. Andererseits ist es auch möglich, durch das Spektroskopieren bekannter Moleküle Daten zu sammeln, die als Referenz für im Weltall gemessene Spektren dienen.

### 2.2 Molekülklassifizierung

Möchte man unterschiedliche Moleküle klassifizieren, spielt ihre Struktur eine große Rolle. Diese kann man mit den Trägheitsmomenten  $I$  um die Hauptträgheitsachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  leicht beschreiben. Man wählt die Achsen so, dass

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

gilt. Um nun die Moleküle zu klassifizieren, kommt es auf die Relationen der Trägheitsmomente untereinander an.

- Für *lineare Moleküle* gilt:  $I_b = I_c$  und  $I_a = 0$ .
- Bei *sphärischen Molekülen* sind alle Trägheitsmomente gleich:  $I_a = I_b = I_c$ .
- Bei *symmetrischen Kreiseln* sind zwei Trägheitsmomente gleich, das dritte ist aber nicht 0. Hier werden wieder 2 Fälle unterschieden:
  - *Prolater Kreisel*:  $I_a < I_b = I_c$ .
  - *Oblater Kreisel*:  $I_a = I_b < I_c$ .

- Von *asymmetrischen Kreisel*n spricht man wenn alle drei Trägheitsmomente unterschiedlich sind:  $I_a \neq I_b \neq I_c$ .

Oft gibt es bei asymmetrischen Kreiseln zwei Trägheitsmomente, die nicht sehr verschieden sind ( $I_a \approx I_b$  oder  $I_b \approx I_c$ ), so dass sich das Molekül näherungsweise als symmetrischer Kreisel behandeln lässt. Dabei wird zwischen den Grenzfällen oblater ( $I_a = I_b < I_c$ ) und prolater ( $I_a < I_b = I_c$ ) Kreisel unterschieden.

Zur quantitativen Beurteilung der Asymmetrie kann man Ray's Asymmetrie-Parameter

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

zu Hilfe nehmen. Hier gilt:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c}.$$

Da  $\kappa$  direkt von den Trägheitsmomenten abhängt, gibt über seinen Wert den Grad der Asymmetrie eines Moleküls an. Er kann Werte von  $-1$  bis  $+1$  annehmen. Für einen prolater Kreisel mit  $I_b = I_c$  ist dann  $B = C$  und somit  $\kappa = -1$ . Dementsprechend steht  $\kappa = +1$ , also  $A = B$ , für einen oblater Kreisel. Maximal asymmetrisch ist ein Molekül mit  $\kappa = 0$ .

Da in dieser Bachelorarbeit die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HOOD und  $\text{D}_2\text{O}_2$  von großer Bedeutung sind, habe ich das  $\kappa$  für diese Moleküle mit gegebenen Werten für  $A$ ,  $B$  und  $C$  berechnet<sup>1</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es lässt sich er-

Tabelle 1: Ray's Asymmetrie-Parameter ( $\kappa$ ) für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}_2$  und HOOD.

$\text{H}_2\text{O}_2$	-0,99
$\text{D}_2\text{O}_2$	-0,98
HOOD	-0,98

kennen, dass die Werte aller drei Moleküle nahezu mit denen eines prolater symmetrischen Kreisels übereinstimmen. Sie können also näherungsweise als solcher angesehen werden.

<sup>1</sup>die Werte für  $\text{H}_2\text{O}_2$  sind experimentell bestimmt (vergleiche Referenz [9]), ebenso wie die Werte für  $\text{D}_2\text{O}_2$  (siehe Flaud *et al.* [6]). Die Werte für HOOD beruhen auf theoretischen Vorhersagen von Koput *et al.* [9]

## 2.3 Rotation asymmetrischer Moleküle

Im Gegensatz zu linearen Molekülen, bei denen Rotationen nur um die Schwerpunktsachse senkrecht zur Symmetrieachse möglich sind, gibt es bei nichtlinearen Molekülen mehr Rotationsmöglichkeiten. Generell lässt sich ein freier Körper um beliebige freie Achsen drehen. Ändert eine solche Achse dann mit der Zeit ihre Lage, kann die Berechnung der allgemeinen Rotationsbewegung, besonders der eines asymmetrischen Kreisels, beliebig kompliziert werden. Um dies zu vereinfachen, lässt sich die gesamte Rotation als eine Überlagerung der Rotationen um die Hauptträgheitsachsen des Moleküls darstellen. So bilden die Winkelgeschwindigkeiten  $\vec{\omega}_a$ ,  $\vec{\omega}_b$  und  $\vec{\omega}_c$  zusammen mit den Trägheitsmomenten  $I_a$ ,  $I_b$  und  $I_c$  die Drehimpulse  $\vec{J}_i$  für die einzelnen Achsen a, b und c:

$$\vec{J}_i = \vec{\omega}_i I_i, \quad i = a, b, c.$$

Der gesamte Drehimpuls des Moleküls setzt sich aus der Summe von  $\vec{J}_a$ ,  $\vec{J}_b$  und  $\vec{J}_c$  zusammen. Da auf ihn keine äußeren Kräfte wirken bleibt er zeitlich konstant und zeigt immer in eine feste Raumrichtung.

### 2.3.1 Rotationsenergie

Im Hauptträgheitsachsensystem ist die Rotationsenergie eines beliebigen Kreisels gegeben durch

$$E_{rot} = \frac{1}{2} (\omega_a^2 I_a + \omega_b^2 I_b + \omega_c^2 I_c) \quad (1)$$

bzw.

$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}. \quad (2)$$

Das ist die klassische Betrachtung. Quantenmechanisch betrachtet geben die Eigenwerte des Hamilton-Operators

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c}$$

die Eigenwerte der Energiezustände an. Das Lösen der Schrödinger-Gleichung zeigt, dass die Energiezustände gequantelt sind, d.h. man erhält mehrere diskrete Lösungen, die durch die Drehimpuls-Quantenzahl  $J$  beschrieben werden.

### 2.3.2 Auswahlregeln

Der Übergang in ein anderes Energieniveau nur möglich, wenn die Auswahlregel

$$\Delta J = 0 ; \pm 1$$

erfüllt ist. Das folgt aus dem Drehimpuls-Erhaltungssatz: Da die Wechselwirkung des Moleküls mit einem Photon stattfindet, das einen Drehimpuls von  $1 \cdot \hbar$  hat, muss sich der Drehimpuls des Moleküls um  $\hbar$ , oder gar nicht ändern.

Je nach Änderung des Drehimpulses werden die Übergänge unterschiedlich benannt. So beobachtet man Übergänge mit  $\Delta J = -1$  als P-Zweig, mit  $\Delta J = 0$  als Q-Zweig und mit  $\Delta J = +1$  als R-Zweig.

Es lässt sich ableiten, dass die Intensität eines Rotationsübergangs proportional zum Dipolmatrixelement ist. Dieses ist für einen Übergang von Zustand 0 zu Zustand 1 gegeben durch

$$\vec{M}_{10} = \int \Psi_1^* \vec{\mu} \Psi_0 d\tau. \quad (3)$$

Daher können mit der Rotationsspektroskopie nur Moleküle untersucht werden, die über ein permanentes Dipolmoment verfügen ( $\vec{\mu} \neq 0$ ). Bei einem asymmetrischen Kreisel existieren im Allgemeinen Dipolmomente entlang aller drei Hauptträgheitsachsen a, b und c. So resultieren aus der jeweiligen Lage der elektrischen Dipolkomponenten die in Tabelle 2 gezeigten Auswahlregeln, welche die Klassifizierung von Übergängen bei asymmetrischen Kreiseln in drei Unter-Typen ermöglicht.

Tabelle 2: Auswahlregeln für Rotationsübergänge asymmetrischer Kreisel.

Name	Dipolkomponenten	$\Delta K_a$	$\Delta K_c$
a-Typ	$\mu_a \neq 0$	0, ( $\pm 2$ )	$\pm 1$ , ( $\pm 3$ )
b-Typ	$\mu_b \neq 0$	$\pm 1$ , ( $\pm 3$ )	$\pm 1$ , ( $\pm 3$ )
c-Typ	$\mu_c \neq 0$	$\pm 1$ , ( $\pm 3$ )	0, ( $\pm 2$ )

Dabei sind bei asymmetrischen Molekülen  $K_a$  und  $K_c$  Pseudo-Quantenzahlen, die das  $J$ -Energieniveau in weitere Unterniveaus aufspalten. (Bei symmetrischen Molekülen sind sie zu verstehen als Maß für die Rotation um die Hauptträgheitsachse, wobei  $K_a$  bei prolaten, und  $K_c$  bei oblaten Kreiseln die jeweilige Projektionsquantenzahl ist.) Mit ihnen lässt sich dann ein Rotationsniveau eines asymmetrischen Kreisels ganz einfach durch die Quantenzahlen  $J_{K_a, K_c}$  bezeichnen. Es gibt also zu jeder Quantenzahl mehrere durch  $K_a$  und  $K_c$  bestimmte Unterniveaus. Bei diesen sind alle Kombinationen mit  $K_a + K_c \leq J + 1$  erlaubt.

Bei den Wasserstoffperoxid-Isotopomeren<sup>2</sup> kommt es dann aber auf Grund des Doppelmuldenpotentials zu einer weiteren Energieaufspaltung der Übergänge.

<sup>2</sup>Wie auch beim HSOH



Den dadurch entstandenen Energieniveaus werden sog. Torsionskomponenten zugeordnet. Diese werden  $\tau$  genannt und nach aufsteigender Energie von 1 bis 4 durchnummeriert. Dabei sind sich aber jeweils  $E(\tau = 1)$  und  $E(\tau = 2)$ , bzw.  $E(\tau = 3)$  und  $E(\tau = 4)$  so ähnlich, dass sie nicht unterschieden werden können. Ein Übergang findet dann immer von einem Niveau mit  $\tau = 1, 2$  zu einem Niveau mit  $\tau = 3, 4$  bzw. andersherum statt.

Bei Zustandsänderungen wird im Allgemeinen die Schreibweise

$$J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J''_{K''_a, K''_c}$$

benutzt. Damit ist gemeint, dass ein Übergang vom unteren Zustand  $J''_{K''_a, K''_c}$  in den oberen Zustand  $J'_{K'_a, K'_c}$  stattfindet.

### 3 Berechnung möglicher HOOD-Übergänge

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung erster Rotationsübergänge von HOOD und ihrer zugehörigen Frequenzen.

Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass HOOD Dipolkomponenten entlang der b- und c- Achse besitzt<sup>3</sup>. Aus diesem Grund erwartet man sowohl b- als auch c-Typ-Übergänge im Rotationspektrum des Moleküls.

Mit gegebenen Energieniveaus lassen sich nun, mit Hilfe der zugehörigen Auswahlregeln (vergleiche Abschnitt 2.3.2), Übergangsfrequenzen berechnen, bei denen ein Übergang zwischen zwei solcher Niveaus stattfindet.

In der Arbeit von Koput *et al.* [9] sind die quantenmechanisch berechneten Rotations-Energieniveaus des HOOD für niedrige Quantenzahlen angegeben, die in Tabelle 3 noch einmal aufgelistet sind.

Da die Energien in  $cm^{-1}$  angegeben sind, lassen sich die Frequenzen aus der Formel  $E = \frac{v}{c}$  berechnen, in dem man die Differenz zweier Energieniveaus mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  multipliziert. So erhält man die Frequenz, bei der der Übergang von dem einen Energieniveau zum anderen stattfindet.

Mit den gegebenen Daten ließen sich 44 durch die Auswahlregeln erlaubte Absorptionsübergänge berechnen. Von diesen liegen aber nur die zwei in Tabelle 4 gezeigten Kandidaten in dem Frequenzbereich, der von dem zur Verfügung stehenden Spektrometer abgedeckt wird<sup>4</sup>. D.h. alle anderen berechneten Frequenzen ließen sich mit den für diese Bachelorarbeit gegebenen technischen Mitteln nicht untersuchen.

<sup>3</sup> $\mu_b = -0,56D$ ,  $\mu_c = -1,72D$ , (MP3/cc-pVTZ) [2]

<sup>4</sup>siehe dazu auch Kapitel 4

Tabelle 3: Energien der Rotationsniveaus von HOOD in  $cm^{-1}$  (vergleiche Referenz [9]).

$J_{K_a, K_c}$	$\tau = 1, 2$	$\tau = 3, 4$
0 <sub>0,0</sub>	0,0000	0,0000
1 <sub>0,1</sub>	1,6096	1,6099
1 <sub>1,1</sub>	7,8848	7,8755
1 <sub>1,0</sub>	7,9322	7,9203
2 <sub>0,2</sub>	4,8284	4,8292
2 <sub>1,2</sub>	11,0547	11,0491
2 <sub>1,1</sub>	11,1968	11,1835
2 <sub>2,1</sub>	29,9824	29,9571
2 <sub>2,0</sub>	29,9832	29,9575
3 <sub>0,3</sub>	9,6556	9,6574
3 <sub>1,3</sub>	15,8093	15,8095
3 <sub>1,2</sub>	16,0933	16,0780
3 <sub>2,2</sub>	34,8089	34,7851
3 <sub>2,1</sub>	34,8100	34,7861
3 <sub>3,1</sub>	66,2223	66,1746
3 <sub>3,0</sub>	66,2223	66,1746

Tabelle 4: Mögliche HOOD-Übergänge (von  $\tau = 3, 4$  nach  $\tau = 1, 2$ ) im Bereich von 75 - 120 GHz.

$J'_{K'_a, K'_c}$	$\leftarrow$	$J''_{K''_a, K''_c}$	Typ	Zweig	$\Delta E [cm^{-1}]$	Frequenz [GHz]
1 <sub>1,1</sub>	$\leftarrow$	2 <sub>0,2</sub>	b-Typ	P	3,0556	91,605
1 <sub>1,0</sub>	$\leftarrow$	2 <sub>0,2</sub>	c-Typ	P	3,1030	93,026

Die ermittelten Frequenzen der beiden möglichen Kandidaten sind nicht ganz fehlerfrei, da auch die Werte der quantenmechanisch berechneten Energieniveaus mit einem Fehler behaftet sind. So können die Fehler der Linien auf ca. 1 GHz Abweichung abgeschätzt werden.

## 4 Experimenteller Aufbau

Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Mikrowellenspektrometer durchläuft eine von einer Strahlungsquelle erzeugte elektromagnetische Welle eine Absorptionszelle mit dem zu untersuchenden Gas und wird hinter der Zelle detektiert.

Der schematische Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung (3) gezeigt.

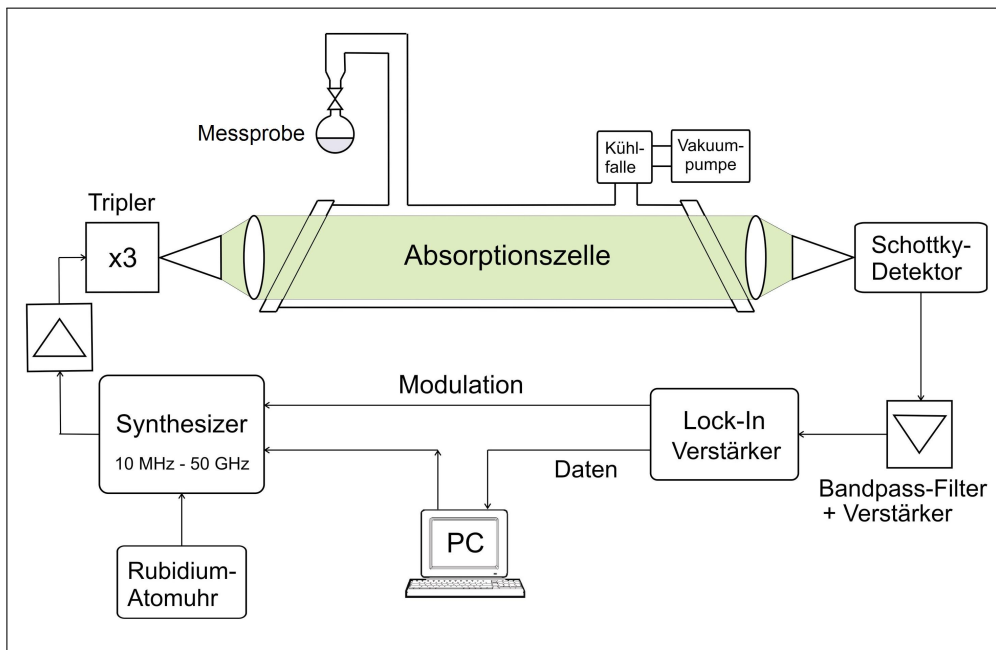


Abbildung 3: Experimenteller Aufbau.

Mit einem Synthesizer wird ein Ausgangssignal mit einer Frequenz bis zu 50 GHz erzeugt. Um dieses Signal später besser detektieren zu können, also um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen, wird es frequenzmoduliert. Anschließend wird es zunächst vorverstärkt und dann mit Hilfe eines Triplers verdreifacht. Dadurch lassen sich im Endeffekt Signale im Frequenzbereich von 65 bis 130 GHz erzeugen, die von einer Hornantenne als elektromagnetische Wellen emittiert werden. Diese dann divergente Mikrowellenstrahlung sollte sich möglichst parallel zur

Absorptionszelle durch diese bewegen, weshalb sie vor der Zelle durch eine Kollimatorlinse geschickt wird. Um die Strahlung zu detektieren, wird sie hinter der Zelle durch eine weitere Linse auf den Detektor fokussiert. Bei dem Detektor handelt es sich um eine Schottky-Diode, welche besonders gut für Anwendungen in diesem Frequenzbereich geeignet ist.

Ein Bandpassfilter leitet nun das detektierte Signal an einen Lock-In-Verstärker weiter. Dieser kann mit dem Synthesizer die Informationen über das Signal, mit der die Mikrowelle moduliert wird, austauschen, und ist so in der Lage das Eingangssignal zu demodulieren. Bei diesem Aufbau wird der sogenannte 2-f-Modus benutzt, was bedeutet, dass das Ausgangssignal am Lock-In-Verstärker der zweiten Ableitung des Messsignals entspricht.

Ein Messcomputer nimmt mit den Daten dann ein Spektrum auf. Außerdem lassen sich Synthesizer und Lock-In-Verstärker über den PC steuern.

Da die in dieser Bachelorarbeit zu untersuchenden Moleküle unter Normaldruck nur in flüssiger Phase vorhanden sind, ist es nötig ein Nadelventil zu benutzen, welches zur genauen Regulierung des Druckes in der Zelle an diese angeschlossen wird. An dem Ventil befindet sich ein Kolben mit der Flüssigkeit aus der durch Verdampfung im Unterdruck der Zelle dann das Gas erzeugt wird.

Der dazu in der Zelle benötigte Unterdruck wird mit Hilfe einer zweistufigen Pumpe erzeugt, die an der dem Nadelventil gegenüber liegenden Seite angeschlossen wird. Im Rahmen der Messungen wurde typischerweise ein Druck von etwa  $2 * 10^{-2} \text{mbar}$  eingestellt.

## 5 Darstellung von HOOD

Um HOOD herzustellen benötigt man eine Mischung aus  $\text{D}_2\text{O}$  und in Wasser gelöstem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die dadurch entstehende Flüssigkeit enthält unweigerlich auch Nebenprodukte wie  $\text{D}_2\text{O}_2$  und HDO, sowie auch Reste der Ausgangsmoleküle  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Um den Anteil an HOOD zu maximieren, kann das effizienteste Mischverhältnis berechnet werden. Bei der Verwendung von 30%-iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und 99,9%-iger  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung sollte die Menge an  $\text{D}_2\text{O}$  mit der des  $\text{H}_2\text{O}$  nach dem Mischen übereinstimmen. Dann ist in der resultierenden HOOD-Lösung das Verhältnis von HOOH : HOOD : DOOD gleich 1 : 2 : 1, und damit maximal.

## 6 Messung

Aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte der Moleküle (siehe Tabelle 5) kann es zu Beginn der Messung zu einer Verzögerung kommen.

Aus der Lösung dampft erst einmal ein großer Teil der kleineren Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO und  $\text{D}_2\text{O}$  in die Zelle ab, bevor es die Wasserstoffperoxid-Moleküle tun. Daher kann es eine Weile dauern bis die ersten Linien der Wasserstoffperoxid-Isotopomere gemessen werden können.

Tabelle 5: Siedepunkte von Wasser und Wasserstoffperoxid [11].

Molekül	Siedepunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\text{H}_2\text{O}$	99,97
$\text{H}_2\text{O}_2$	108 <sup>1</sup> - 150,2 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> 35%-ige, wässrige Lösung

<sup>2</sup> rein

## 6.1 Scanbereich

Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, können die berechneten Frequenzen der möglichen Kandidaten von den realen Frequenzen um ca. 1 GHz abweichen. Darum wurde das zu scannende Gebiet um die erwarteten Linien um einen "Fehler" von 1 GHz in jede Richtung erweitert. Da sich dadurch der Scanbereich der beiden Kandidaten nun überschneidet, blieb insgesamt ein Bereich von 90,555 GHz bis 94,070 GHz, und damit ein Abschnitt von 3,515 GHz, den es effektiv zu untersuchen galt.

Zur besseren Organisation und effektiveren Suche wurde dieser große Abschnitt in 12 kleinere Frequenzbereiche mit einer Breite von jeweils 300 MHz aufgeteilt.

Mit Hilfe dieser Bereiche wurden zunächst grob die Positionen eventueller Linien ermittelt, welche anschließend nochmal einzeln genauer untersucht wurden.

## 6.2 Messung der HOOD-Lösung

Durch das Messen der einzelnen Frequenzbereiche wurde ein erstes großes Spektrum aufgenommen. Dabei musste die Empfindlichkeit des Empfängers sehr hoch eingestellt werden, damit auch schwache Linien aufgelöst werden konnten.

Abbildung 4 zeigt einen 600 MHz breiten Abschnitt<sup>5</sup> des gesamten Spektrums. Darin konnten genau 7 Linien gefunden werden, deren Positionen in der Abbildung farblich markiert sind. Sie sind innerhalb der deutlich sichtbaren Stehwelle

<sup>5</sup>zusammengesetzt aus zwei der 300 MHz breiten Teilbereiche

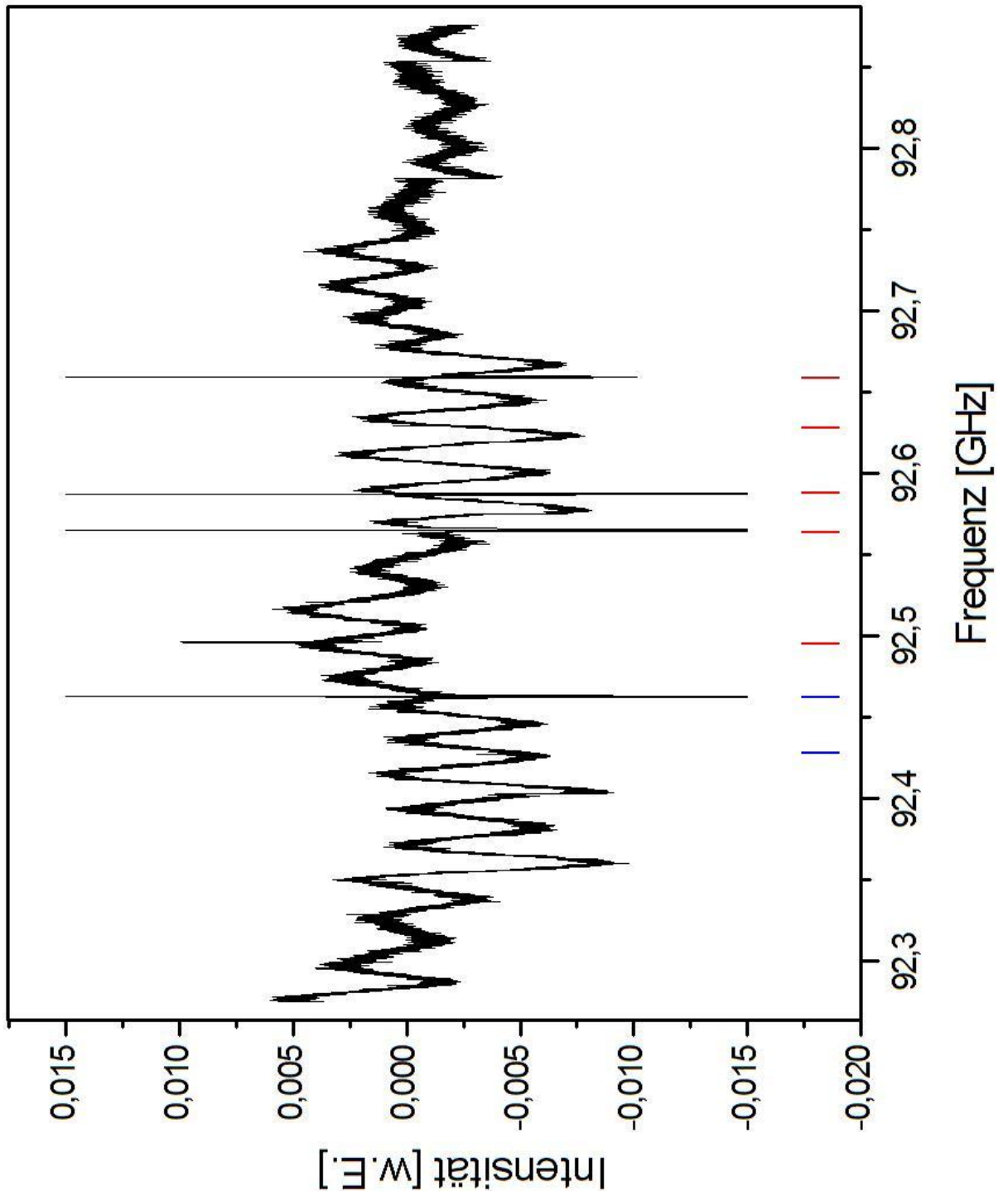


Abbildung 4: Ein Ausschnitt (ca. 600 MHz) des gesamten aufgenommenen Spektrums. Die farbigen Markierungen zeigen die Positionen der 7 noch unidentifizierten Linien, die in diesem Abschnitt gefunden werden konnten. Die blau markierten werden in den Abbildungen 5 und 6 noch einmal in vergrößerter Ansicht gezeigt.

unterschiedlich gut zu erkennen, da es sich - auch in Abhängigkeit der Leistung der Strahlungsquelle - um Linien unterschiedlichster Intensität handelt. Sie sind durch verschiedene Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse gekennzeichnet.

In den Abbildungen 5 und 6 soll an zwei der Linien (in Abbildung 4 blau markiert) in vergrößerter Darstellung noch einmal gezeigt werden, wie unterschiedlich die Messintensitäten der einzelnen Linien sind.

In beiden Abbildungen dient die blaue Linie zur Darstellung des Untergrunds. Die rote Linie ist die zweite Ableitung der Gaußkurve, die über den Peak gelegt wurde.

Abbildung 5 zeigt eine Linie bei 92,427 GHz, deren Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sehr klein ist. Der Peak der relativ schwachen Linie ist hier nur wenig größer als das Rauschen.

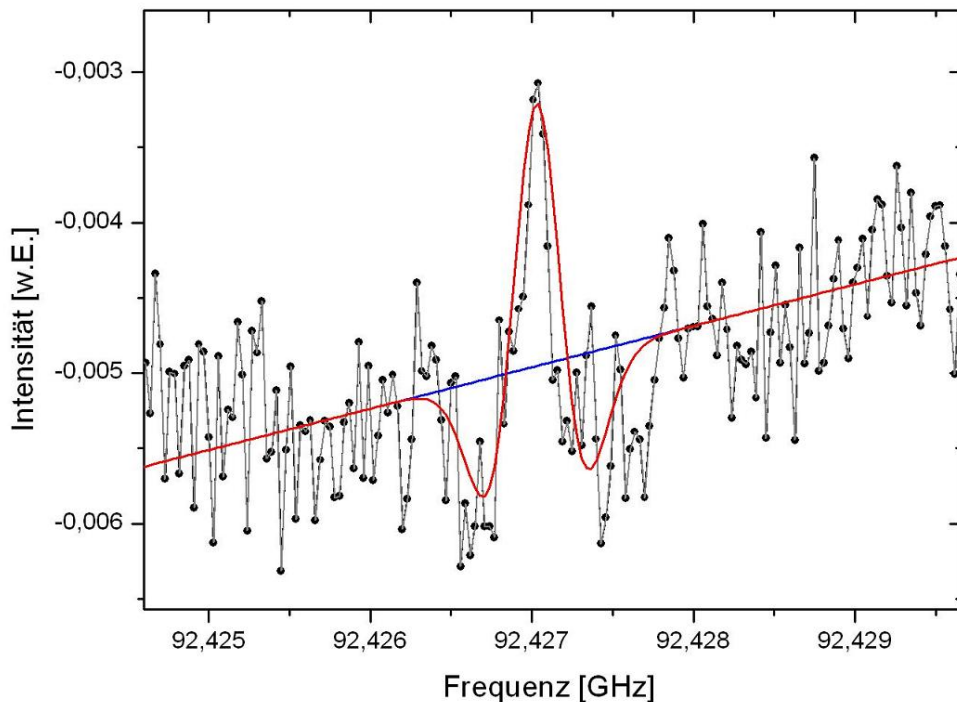


Abbildung 5: 92,427 GHz Linie der ersten Messung in vergrößerter Darstellung.

In Abbildung 6 hingegen ist ein gesättigtes Signal bei ca. 92,463 GHz zu sehen. Dort ist die Stärke des Signals so groß, dass sich die Linie mit der eingestellten Empfindlichkeit des Empfängers nicht richtig darstellen lässt. Hier ist das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sehr groß.

In dem gesamten ersten Spektrum konnten so die Linien von insgesamt 20 verschiedenen Übergängen gefunden werden. Sie sind in Tabelle 6 aufgelistet.

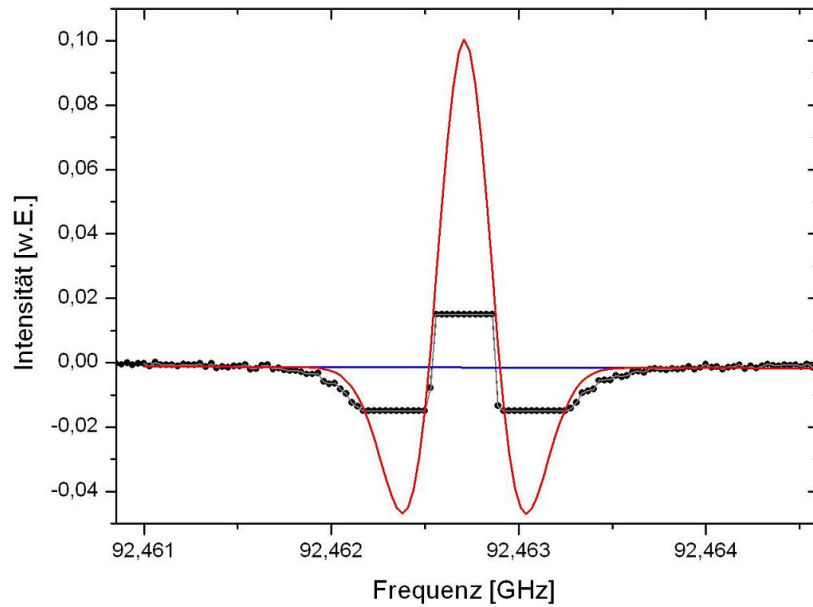


Abbildung 6: Vergrößerter Darstellung der Linie bei 92,629 GHz aus der ersten Messung. Die Stärke des aufgenommenen Signals führt zu der gut erkennbaren Sättigung.

Tabelle 6: Frequenzen der 20 bis dahin unidentifizierten Linien, die nach der ersten Messung als Kandidaten für HOOD-Übergänge in Frage gekommen sind. Die Werte sind in GHz angegeben und haben einen Fehler von ca. 1 MHz.

90,6110	91,9395	92,4627	92,6592
90,9165	92,0760	92,4962	93,4240
91,3580	92,1392	92,5652	93,4846
91,6550	92,3396	92,5873	93,8732
91,8285	92,4270	92,6295	93,9510



## Einzelmessungen

Nachdem nun die Frequenzen der ersten 20 Kandidatenlinien lokalisiert waren, galt es diese noch einmal einzeln mit höherer Auflösung<sup>6</sup> zu messen. Dabei wurde für jede Messung die Empfindlichkeit des Empfängers an die zu untersuchende Kurve angepasst.

## 7 Referenzmessungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit mussten einige Referenzmessungen an unterschiedlichen Molekülen gemacht werden. Die so erhaltenen Daten helfen bei der Identifizierung von Linien (mehr dazu in Kapitel 8).

### 7.1 Spektroskopie von $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in $\text{H}_2\text{O}$

Da  $\text{H}_2\text{O}_2$  als auch  $\text{H}_2\text{O}$  ein großer Bestandteil der HOOD-Lösung waren, bot sich an zu überprüfen, ob sich Übergänge dieser Moleküle im gemessenen Spektrum befanden.

Deshalb wurden mit Hilfe einer 30%-igen wässrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung weitere Einzel-Spektren im relevanten Frequenzbereich aufgenommen.

### 7.2 Spektroskopie von $\text{D}_2\text{O}$ / $\text{D}_2\text{O}_2$

Als nächstes galt es zu überprüfen, ob sich auch Übergänge des  $\text{D}_2\text{O}_2$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  unter den Kandidatenlinien befanden.

Dazu wurde eine 30%-ige in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöste  $\text{D}_2\text{O}_2$ -Lösung untersucht.

#### 7.2.1 Konditionierung der Zelle

Bedingt durch die vorangegangenen Messungen befanden sich zu diesem Zeitpunkt unweigerlich sehr viele Wasserstoffatome in der Zelle. Damit diese nicht mit den nun zu messenden Gasen austauschen können, ist es zur Messung mit  $\text{D}_2\text{O}_2$  zwingend notwendig die Absorptionszelle mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu konditionieren.

Durch Abpumpen der Zelle und anschließendes Füllen mit  $\text{D}_2\text{O}$  wird dafür gesorgt, dass der Wasserstoff in der Zelle mit Deuterium austauscht.

Dieser Vorgang wird dann so lange wiederholt bis eine ausreichende Konditionierung der Zelle erreicht ist. Die war dann gegeben, wenn der prozentuale Anteil an

<sup>6</sup>d.h. in einem 3 MHz Bereich, mit einer Schrittweite von 30 kHz

H<sub>2</sub>O in der Zelle dem in der 99,99%-igen D<sub>2</sub>O-Probe entspricht.

Um zu überprüfen, ob das der Fall ist, kann man die Intensitäten zweier bekannter Linien messen und vergleichen, da die Intensität auch als Maß für die Häufigkeit eines Moleküls gesehen werden kann.

Für diese Arbeit wurden dazu eine HDO-Linie bei 80,578 GHz und eine D<sub>2</sub>O-Linie bei 104,876 GHz gewählt. Deren Intensitäten sind bereits durch die wissenschaftliche Datenbank JPL [8] bekannt.

Um nun direkte Rückschlüsse auf die relative Häufigkeit der verschiedenen Moleküle ziehen zu können, gilt es zu beachten, dass die gemessenen Intensitäten von verschiedenen, auch von der Messung bedingten Faktoren abhängen.

So werden sie beeinflusst durch den momentan herrschenden Druck und der Leistung des Synthesizers bei der entsprechenden Frequenz. Auch muss berücksichtigt werden, dass die durch JPL [8] vorhergesagten Intensitäten absolut zu sehen sind. Daher war es vor einem Vergleich unverzichtbar, die gemessenen Intensitäten zu normieren.

In Tabelle 7 wird veranschaulicht, wie sich das Verhältnis der beiden Intensitäten während der Konditionierung immer weiter zu Gunsten des D<sub>2</sub>O verbesserte.

Tabelle 7: Intensitätsverhältnis von D<sub>2</sub>O und HDO.

Zeitpunkt	Molekül	Frequenz [GHz]	relative Intensität [w.E]	$I \left( \frac{D_2O}{HDO} \right)$
1.Tag	D <sub>2</sub> O	104,876	1403,24	1,23
	HDO	80,578	1144,21	
4.Tag	D <sub>2</sub> O	104,876	1942,94	4,12
	HDO	80,578	471,15	
7.Tag	D <sub>2</sub> O	104,876	174,86	86,6
	HDO	80,578	2,02	

Ausschlaggebend für den Grad der Konditionierung ist aber der Anteil von H<sub>2</sub>O in der Zelle.

Duplan *et al.* [5] hat eine umfassende Studie zum Vergleich der Molekül-Verhältnisse von H<sub>2</sub>O, HDO und D<sub>2</sub>O und deren Berechnung durchgeführt. Die Verhältnisse

dieser drei Moleküle stehen über die Konstante  $K$  in direktem Zusammenhang:

$$K = \frac{\mathbf{n}_{(\text{HDO})}^2}{\mathbf{n}_{(\text{H}_2\text{O})}\mathbf{n}_{(\text{D}_2\text{O})}} = 3,86$$

wobei  $\mathbf{n}_{(\text{HDO})}$ ,  $\mathbf{n}_{(\text{H}_2\text{O})}$  und  $\mathbf{n}_{(\text{D}_2\text{O})}$  für die relative Häufigkeit von HDO, H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O stehen.

Durch Umformen zur Formel

$$\mathbf{n}_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\mathbf{n}_{(\text{HDO})}^2}{3,86 * \mathbf{n}_{(\text{D}_2\text{O})}}$$

ließ sich mit den berechneten Verhältnissen von HDO und D<sub>2</sub>O auf den prozentualen Anteil von H<sub>2</sub>O schließen.

Tabelle 8: Anteil von H<sub>2</sub>O während der Konditionierung.

Zeitpunkt	$\mathbf{n}_{(\text{HDO})}$	$\mathbf{n}_{(\text{D}_2\text{O})}$	$\mathbf{n}_{(\text{H}_2\text{O})}$	H <sub>2</sub> O [%]
1. Tag	1	1,23	0,21062	8,6299
4. Tag	1	4,12	0,06288	1,2132
7. Tag	1	86,6	0,00299	0,0034

Das zum Konditionieren benutzte D<sub>2</sub>O hatte eine Reinheit von 99,99%. Eine ausreichende Konditionierung war daher erst gegeben, wenn der Anteil von H<sub>2</sub>O in der Zelle weniger als 0,01% betrug. Tabelle 8 zeigt dass dies am siebten Tag der Konditionierung der Fall war.

### 7.2.2 Messung der Linien

Zu diesem Zeitpunkt konnte also davon ausgegangen werden, dass sich kein Rest-Wasserstoff aus vorhergehenden Messungen mehr in der Zelle befand, so dass mit der Spektroskopie der D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung begonnen werden konnte. Es wurden also nochmal von allen Frequenzen der Kandidatenlinien einzelne Spektren aufgenommen.

## 8 Linienzuordnung

Da man nicht davon ausgehen konnte, dass sich alle im abgescannten Bereich auftretenden Linien dem HOOD zuweisen lassen, musste jede Linie ihrem verursachenden Molekül zugeordnet werden. Dazu wurden 2 verschiedene Methoden verwendet, der Abgleich mit Datenbanken und das Zuordnen anhand selbst ermittelter Daten.

Linien die über keines der Verfahren identifiziert werden können, gehören dann mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem HOOD-Rotationsübergang.

### 8.1 Abgleich mit Datenbanken

Da sich einige bestimmte Moleküle<sup>7</sup> aus Herstellungsgründen in der Lösung befanden, bzw. aus dieser verdampften, war damit zu rechnen, dass sich unter den Kandidatenlinien einige Übergänge dieser Moleküle befanden.

Es gibt wissenschaftliche Datenbanken wie die "Cologne Database for Molecular Spectroscopy" (kurz: CDMS [4]) oder den "Jet Propulsion Laboratory Catalog for Molecular Spectroscopy" (kurz: JPL [8]) in denen sehr viele spektroskopische Daten zu den unterschiedlichsten Molekülen zusammengetragen wurden.

Diese Datenbanken können auch dazu benutzt werden, Informationen zu detektierten Frequenzen zu erhalten.

Mit Hilfe der Datenbank JPL wurden nun die Identitäten der Kandidatenlinien überprüft.

Drei der Linien ließen sich so eindeutig H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Übergängen zuweisen (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Frequenzen, die mit Hilfe des JPL-Katalogs [8] zugeordnet werden konnten.

Frequenz [GHz]	Molekül
90,6110	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
91,3580	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
91,8285	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Mit Hilfe von JPL lässt sich auch der Umkehrschluss ziehen, dass Linien nicht zu

<sup>7</sup>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HOOD, sowie H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O und HDO, siehe auch Kapitel 5 („Darstellung von HOOD“) auf Seite 10

bestimmten Molekülen gehören können. Ist genug über ein Molekül und dessen Übergänge bekannt, kann man ausschließen, dass sich im gemessenen Frequenzbereich Linien dieses Moleküls finden lassen.

So konnten auch HDO-Übergänge als Kandidaten ausgeschlossen werden.

## 8.2 Zuordnung anhand selbst ermittelter Daten

Alle anderen Linien galten fürs erste weiterhin als unbekannt, und mussten auf andere Art und Weise identifiziert werden.

Dazu wurden Gase spektroskopiert in denen HOOD möglichst gar nicht, oder nur minimal vorhanden ist. Wenn sich dann Linien wieder fanden die schon bei der Messung der HOOD-Lösung zu sehen waren, konnte man davon ausgehen, dass sich diese anderen Molekülen als dem HOOD zuweisen lassen.

Je nachdem welche Lösung so untersucht wurde, lassen sich sogar direkte Rückschlüsse auf das detektierte Molekül machen.

Dabei gilt zu beachten, dass auch teilweise nach Übergängen von Molekülen gesucht wurde, zu denen in JPL [8] Informationen gegeben sind. Es kann nicht immer davon ausgegangen werden, dass eine Datenbank wie JPL, zu einem Molekül alle möglichen Informationen gesammelt hat.

So ist es durchaus möglich, dass im Rahmen dieser Arbeit Linien gemessen wurden, die noch in keiner Datenbank gelistet sind.

### 8.2.1 Messung an $\text{H}_2\text{O}_2$

Durch das spektroskopieren der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung konnten zum einen die Übergänge nachgewiesen werden, die bereits durch den Abgleich mit JPL als Wasserstoffperoxid identifiziert wurden. Zum anderen wurden zusätzlich noch zwei weitere Linien gefunden, die den Rotationsübergängen von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , oder bisher unbekanntem  $\text{H}_2\text{O}$ -Übergängen zugeordnet werden konnten (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Frequenzen die mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Messung zugeordnet werden konnten.

Frequenz [GHz]	Molekül
91,6550	$\text{H}_2\text{O}_2$ oder $\text{H}_2\text{O}$
92,3396	$\text{H}_2\text{O}_2$ oder $\text{H}_2\text{O}$

Da diese Lösung kein absichtlich hinzugegebenes Deuterium<sup>8</sup> enthält, kann eine zur Detektierung ausreichende Bildung von HOOD-Molekülen in der Lösung ausgeschlossen werden. Daher ist es ziemlich sicher, dass es sich bei den gemessenen Linien nicht um Übergänge des HOOD handelt.

Insgesamt wurden somit bereits 5 der 20 Kandidatenlinien ausgeschlossen.

### 8.2.2 Messung an $D_2O/D_2O_2$

Die Messungen an der  $D_2O_2$ -Lösung konnten dabei helfen, 15 weitere Linien als Kandidat für HOOD-Übergänge auszuschließen.

Da die verwendete Lösung zu 30% aus  $D_2O_2$ , und nahezu 70% aus  $D_2O$  bestand, kann man keine klare Aussage machen, welchem der beiden Moleküle die gemessenen Linien zuzuordnen sind. Vermutlich sind sowohl Übergänge vom  $D_2O$ , als auch vom  $D_2O_2$  detektiert worden.

Die Frequenzen der 15 Linien sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Frequenzen die mittels  $D_2O_2$ -Messung zugeordnet werden konnten.

Frequenz [GHz]	Molekül
90,9165	$D_2O_2$ oder $D_2O$
91,9395	$D_2O_2$ oder $D_2O$
92,0759	$D_2O_2$ oder $D_2O$
92,1392	$D_2O_2$ oder $D_2O$
92,4627	$D_2O_2$ oder $D_2O$
92,4962	$D_2O_2$ oder $D_2O$
92,5652	$D_2O_2$ oder $D_2O$
92,5873	$D_2O_2$ oder $D_2O$
92,6592	$D_2O_2$ oder $D_2O$
93,4240	$D_2O_2$ oder $D_2O$
93,4846	$D_2O_2$ oder $D_2O$
93,8732	$D_2O_2$ oder $D_2O$
93,9510	$D_2O_2$ oder $D_2O$

Eine der gemessenen Linien soll als Beispiel gezeigt werden. In Abbildung 7 sind zwei Spektren zu sehen, gemessen bei 91,9395 GHz.

<sup>8</sup>Durch das natürliche Vorkommen von Deuterium in Isotopomeren, kann es zu einem kleinen Prozentsatz immer vorhanden sein.

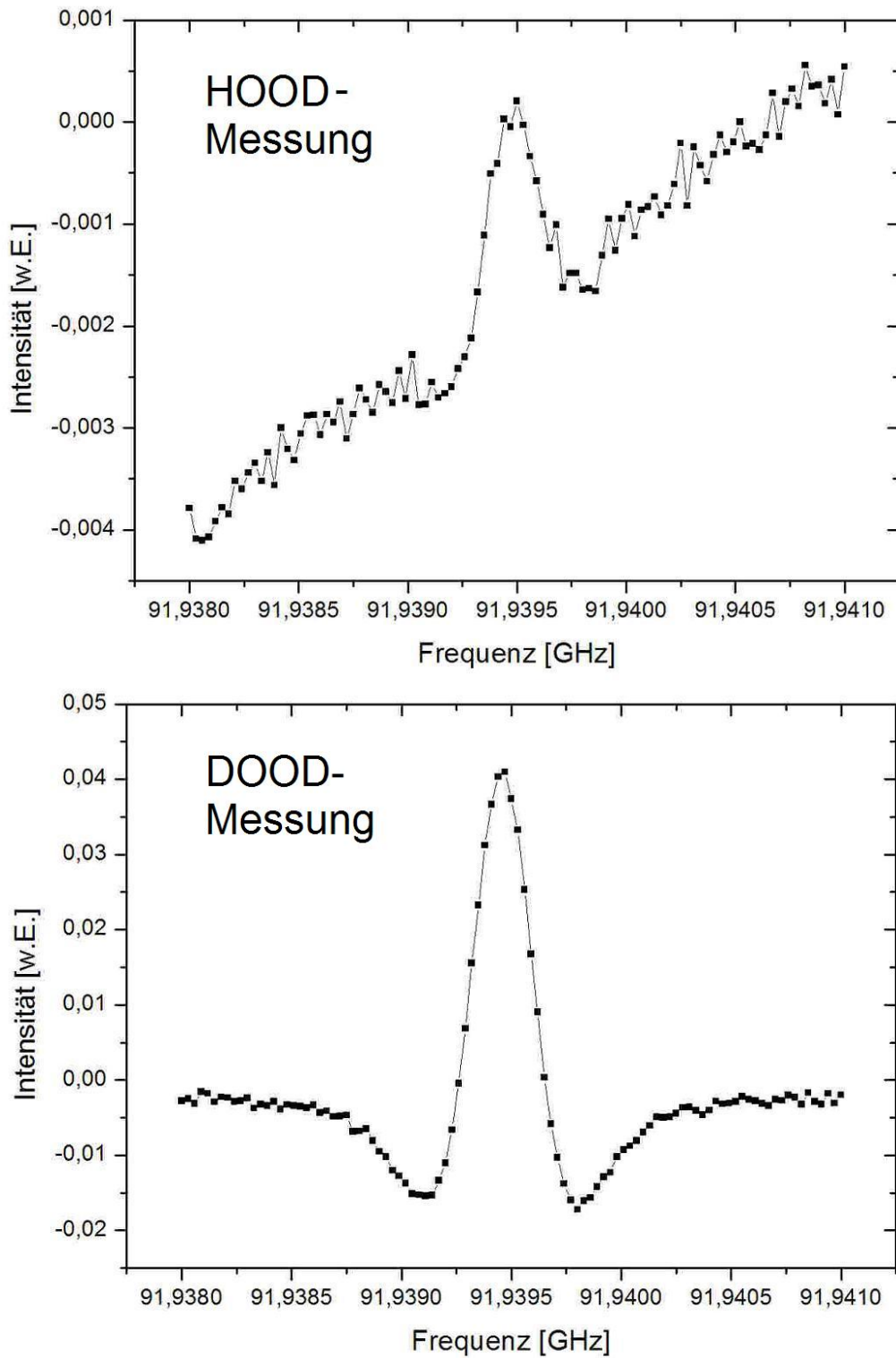


Abbildung 7: Spektren der 91,9395 GHz Linie. Aufgenommen bei den Messungen der HOOD-Lösung (oben) und der  $D_2O_2$ -Lösung (unten).

Das obere Bild zeigt das Einzel-Spektrum, das bei Verwendung der HOOD-Lösung aufgenommen wurde. Im Spektrum des unteren Bildes sieht man die gleiche Linie, diesmal aufgenommen beim Spektroskopieren der  $D_2O_2$ -Lösung. Es ist zu erkennen, dass das empfangene Signal der unteren Linie sehr viel stärker ist als das der oberen. Das hat eine höhere Intensität und damit auch ein wesentlich besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zur Folge.

Durch die, der zweiten Messung vorangegangenen Konditionierung der Zelle, und der hohen Reinheit der untersuchten Lösung, ist der relative Anteil von  $D_2O_2/D_2O$  sehr viel größer, als bei der Untersuchung der HOOD-Lösung. Daraus lässt sich schließen, dass wir es hier mit einem Rotationsübergang von  $D_2O_2$  oder  $D_2O$  zu tun haben.

### 8.3 Ausschlussverfahren

Nachdem nun HOOD als Ursache von 18 der anfangs 20 aufgenommenen Kandidatenlinien eindeutig ausgeschlossen werden konnte, sind nur noch die zwei in Tabelle 12 gezeigten Linien als mögliche Kandidaten übrig geblieben.

Tabelle 12: Frequenzen der Linien, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Frequenz [GHz]	Molekül
92,4270	???
92,6295	???

Diese müssten sich daher durch ein simples Ausschlussverfahren mit hoher Wahrscheinlichkeit dem HOOD zuordnen lassen.

An der 92,6295 GHz-Linie soll ein Beispiel für ein solches Ausschlussverfahren geben werden. Die Abbildungen 8, 9 und 10 zeigen dazu drei unterschiedliche Spektren, welche jeweils unter Verwendung einer anderen Lösung aufgenommen wurden.

So wurde bei Einsatz der HOOD-Lösung die in Abbildung 8 gut zu erkennende Linie detektiert.

Abbildung 9 hingegen zeigt ein Spektrum, in dem bei selber Frequenz keine Linie zu sehen ist. Es handelt sich hierbei um eine Aufnahme, die bei der Spektroskopie der  $H_2O_2$ -Probe entstanden ist.



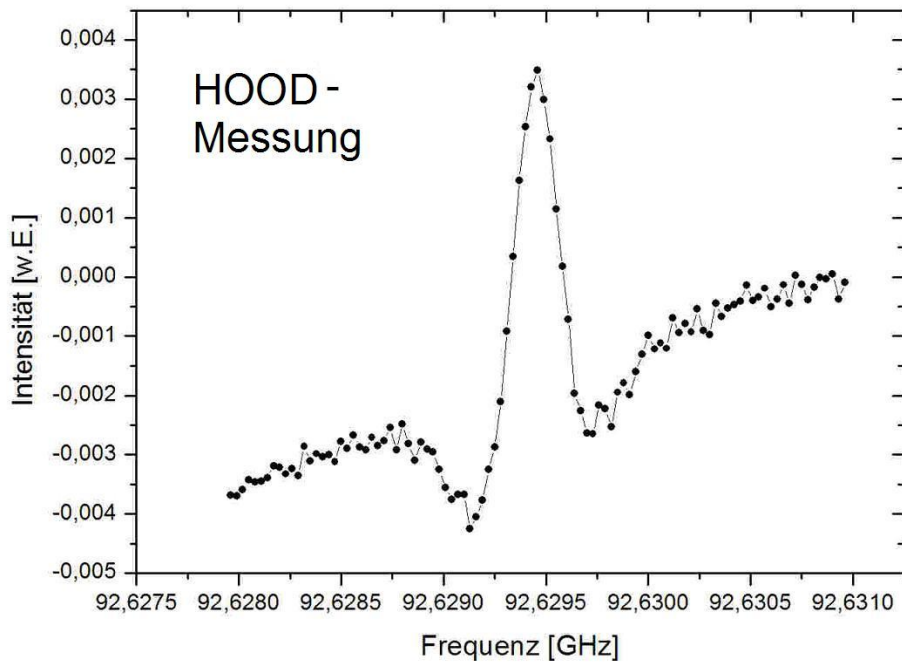


Abbildung 8: Eine Linie bei 92,6295 GHz, wahrscheinlich ein Rotationsübergang von HOOD.

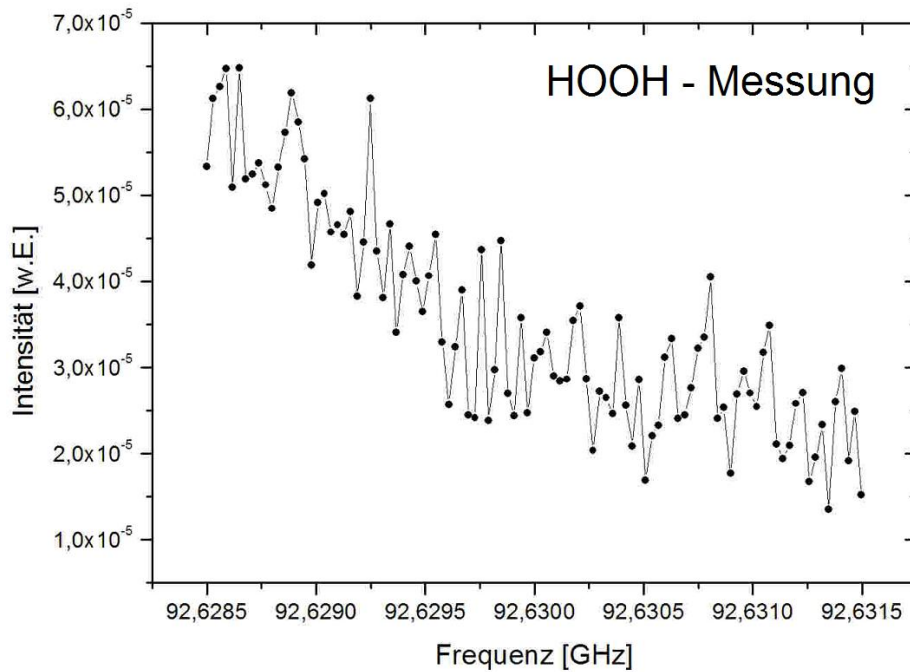


Abbildung 9: Spektrum bei 92,6295 GHz, aufgenommen bei Verwendung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung. Die Linie aus Abbildung 8 bleibt aus.

Auch unter der Verwendung der  $D_2O_2$ -Lösung (Abbildung 10) ließ sich keine Linie aufnehmen.

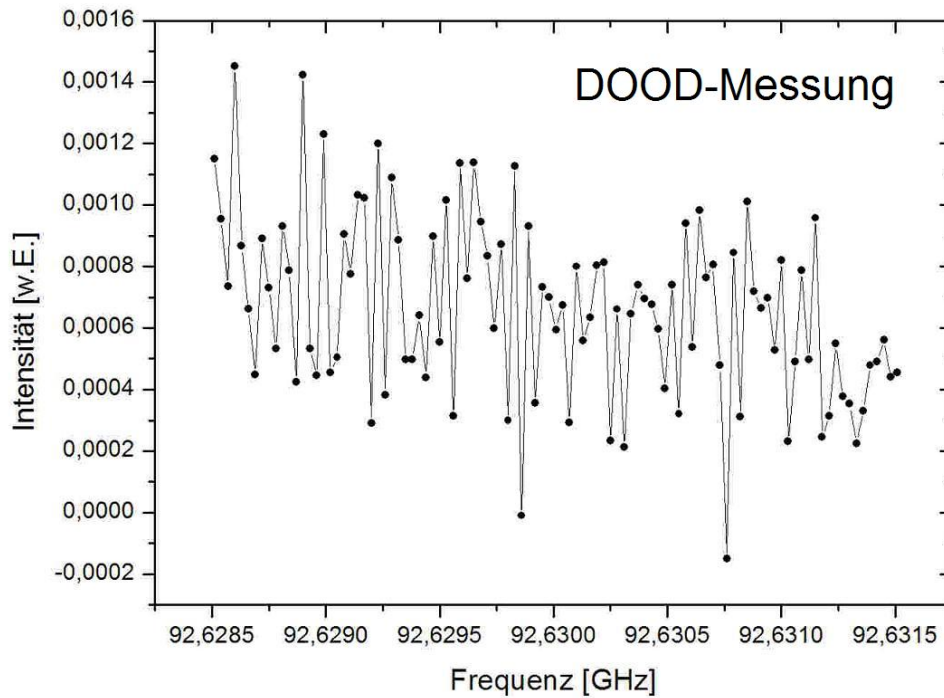


Abbildung 10: Spektren bei 92,6295 GHz, aufgenommen bei Verwendung der  $D_2O_2$ -Lösung. Die Linie aus Abbildung 8 bleibt aus.

Das Ausbleiben der Linien macht deutlich, dass es sich bei dieser Linie weder um einen Übergang von  $H_2O_2$  bzw.  $H_2O$ , noch um einen Übergang von  $D_2O_2$  bzw.  $D_2O$  handelt.

Der Übergang, der in Abbildung 8 zu sehen ist, muss also einem Molekül zugeordnet werden, welches sowohl Deuterium- als auch Wasserstoff-Atome beinhaltet.

Da man weiß welche Moleküle sich in der HOOD-Lösung befinden, und HDO mittels JPL schon ausgeschlossen wurde, bleibt HOOD als einziger Kandidat übrig.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe theoretischer Daten von Koput *et al.* [9] konnten für das Molekül HOOD zwei Frequenzen möglicher Rotationsübergänge berechnet werden.

Zur genaueren Ermittlung wurde ein ca. 3,5 GHz breiter Frequenzbereich spektroskopiert, wodurch 20 erste Kandidatenlinien detektiert wurden.

Von diesen konnten 18 durch den Abgleich mit einer Datenbank und umfangreichen Referenzmessungen erfolgreich als Kandidaten für einen HOOD-Übergang ausgeschlossen werden.

Einen Überblick über alle Frequenzen dieser Linien, und der Moleküle, denen diese zugeordnet werden konnten, ist in Tabelle 13 gegeben.

Tabelle 13: Übersicht der 20 anfangs ermittelten Kandidatenlinien. Die Spalte Identifizierung gibt an, mit welcher Methode die entsprechende Frequenz ihrem zugehörigen Molekül zugeordnet wurde.

Frequenz [GHz]	Molekül	Identifizierung
90,6110(10)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	JPL-Katalog
90,9165(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
91,3580(10)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	JPL-Katalog
91,6550(10)	H <sub>2</sub> O oder H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
91,8285(10)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	JPL-Katalog
91,9395(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,0759(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,1392(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,3396(10)	H <sub>2</sub> O oder H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,4270(10)	HOOD ?	Ausschlussverfahren
92,4627(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,4962(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,5652(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,5873(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
92,6295(10)	HOOD ?	Ausschlussverfahren
92,6592(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
93,4240(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
93,4846(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
93,8732(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung
93,9510(10)	D <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Messung

Bei den beiden gelb markierten Linien kann auf Grund eines intensiven Ausschlussverfahrens mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass es sich um HOOD handelt.

Die Übergänge dieser Linien sind zusammen mit ihren in Kapitel 3 berechneten Frequenzen nochmal in Tabelle 14 gezeigt.

Tabelle 14: Mögliche HOOD-Übergänge im Bereich von 75 - 120 GHz. Die berechneten und experimentell ermittelten Frequenzen sind in GHz angegeben.

$J'_{K'_a, K'_c}$	$\leftarrow$	$J''_{K''_a, K''_c}$	Typ	Zweig	berechnete Frequenz	ermittelte Frequenz
1 <sub>1,1</sub>	$\leftarrow$	2 <sub>0,2</sub>	b-Typ	P	91,605	92,4270
1 <sub>1,0</sub>	$\leftarrow$	2 <sub>0,2</sub>	c-Typ	P	93,026	92,6295

Es ist zu erkennen, dass die Linien näher beieinander liegen, als durch die theoretische Arbeit von Koput *et al.* [9] erwartet. Dies deutet darauf hin, dass das Molekül näher an dem Grenzfall des prolaten Kreisels liegt .

Mit Hilfe dieser Linien kann nun erstmals ein effektiver Hamiltonian angepasst werden. Auch Vorhersagen für weitere Übergänge können nun, auf Grund der hier ermittelten experimentellen Daten, gegeben werden.

Ein Ziel zukünftiger Arbeiten ist es somit, auf Basis der hier geleisteten Vorarbeiten, einen vollständigen Datensatz von HOOD aufzunehmen und auf die offenen spektroskopischen Fragen, wie z.B. die Eingangs erwähnte Intensitätsanomalie, Antworten zu geben.

## Literatur

- [1] O. Baum, M. Koerber, O. Ricken, G. Winnewisser, S.N. Yurchenko, S. Schlemmer, K.M.T. Yamada, T.F. Giesen : The rotational spectrum of  $H^{32}SOH$  and  $H^{34}SOH$  above 1 THz, *J. Chem. Phys.* **129**, Art.-No. 224312 (2008)
- [2] O. Baum : privat communication
- [3] P.F. Bernath : *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1995)
- [4] Cologne Database for Molecular Spectroscopy, <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/>
- [5] J.C. Duplan, L. Mahi, J.L. Brunet : NMR determination of the equilibrium constant for the liquid  $H_2O$ - $D_2O$  mixture, *Chemical Physics Letters* **413**, 400 - 403 (2005)
- [6] J.-M. Flaud, J.W.C. Johns, Z. Lu, G. Winnewisser, H. Klein : The torsion-rotation spectrum of  $D_2O_2$ , *Can. J. Phys.* **79**, 367 - 374 (2001)
- [7] H. Haken, H.C. Wolf : *Molekülphysik und Quantenchemie*, 2. Auflage, Springer (1994)
- [8] Jet Propulsion Laboratory Catalog for Molecular Spectroscopy, <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catform.html>
- [9] J. Koput, S. Carter, N.C. Handy : Ab initio prediction of the vibrational-rotational energy levels of hydrogen and its isotopomers, *J. Chem. Phys.* **115**, 8345 - 8350 (2001)
- [10] C.H. Townes, A.L. Schawlow : *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications (1975)
- [11] Wikipedia, <http://de.wikipedia.org>

## **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 Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Köln, den 22. Dezember 2009