

Rotationsverteilung von $\text{OH}(^2\Sigma^+; 0, 0)$ -Radikalen bei der Photolyse des Wasserstoffperoxyds im Vakuum-UV

K. H. BECKER, W. GROTH und D. KLEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. **20 a**, 748—749 [1965]; eingegangen am 29. April 1965)

Die Photolyse des H_2O_2 führt zu OH -Radikalen, die beim Einstrahlen von genügend kurzwelligem Licht elektronisch angeregt entstehen können:



Wasserstoffperoxyd wurde mit dem Wasserstoffkontinuum und den Resonanzlinien von Hg, 1849 Å; Xe, 1470 Å; Kr, 1236 Å bestrahlt.

Die experimentelle Anordnung war die gleiche wie in früheren Arbeiten¹. Das H_2O_2 durchströmte eine Fluoreszenzkammer aus Pyrexglas. Die Resonanzlinien von Hg, Xe und Kr wurden durch Mikrowellen angeregt. Die Strahlung gelangte bei den Xenon- und Kryptonlampen durch ein LiF-Fenster in den Reaktionsraum. Bei der Hg, 1489 Å-Lampe und bei der Wasserstofflampe wurde ein Fenster aus Suprasil benutzt. Senkrecht zur Lampe wurde das Fluoreszenzspektrum mit einem Monochromator ($f=3,4$ m; Öffn. 1/35) photoelektrisch analysiert. Das Fluoreszenzlicht wurde vor dem Eintrittspalt mit 900 Hz moduliert und das Signal des Photomultipliers anschließend phasen-

empfindlich gleichgerichtet und auf einen mit dem Gitterantrieb synchron laufenden Schreiber gegeben.

Fluoreszenz von OH -Radikalen bei der Photolyse des H_2O_2 wurde erstmalig von DYNE und STYLE² beim Belichten des Wasserstoffperoxyds mit einer Wasserstofflampe gefunden.

Die Abb. 1 und 2 zeigen das Fluoreszenzspektrum von $\text{OH}(^2\Sigma^+; 0, 0)$, wie es bei der Photodissoziation des H_2O_2 durch Xe, 1470 Å bzw. Kr, 1236 Å auftritt. Für beide Wellenlängen liegt das Maximum der Intensität bei $K'=20-21$. Das Intensitätsmaximum beim Einstrahlen des Wasserstoffkontinuums liegt ebenfalls bei sehr hohen K' -Werten. Die Zuordnung war hier nicht ganz eindeutig, weil wegen der insgesamt schwächeren Fluoreszenzintensität eine schlechtere Auflösung in Kauf genommen werden mußte.

Bei allen Messungen blieb der Anteil der $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ -Radikale, die im ersten Schwingungszustand entstehen, unter 2%.

Wenn H_2O_2 mit der Hg, 1849 Å-Linie bestrahlt wurde, konnte keine Fluoreszenz nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis zeigt, daß die von DYNE und STYLE gefundene Fluoreszenz nicht, wie die Autoren angeben, durch Licht im Wellenlängengebiet um 1850 Å erzeugt wird.

Die den Spektren der Abb. 1 und 2 entsprechenden Verteilungen der Rotationsbesetzung $N(K')$ des $\text{OH}(^2\Sigma^+; 0, 0)$ sind in Abb. 3 dargestellt. Es zeigt sich, daß ein Teil der $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ ohne größere Rotationsanregung mit thermischer Verteilung entsteht. Dieses

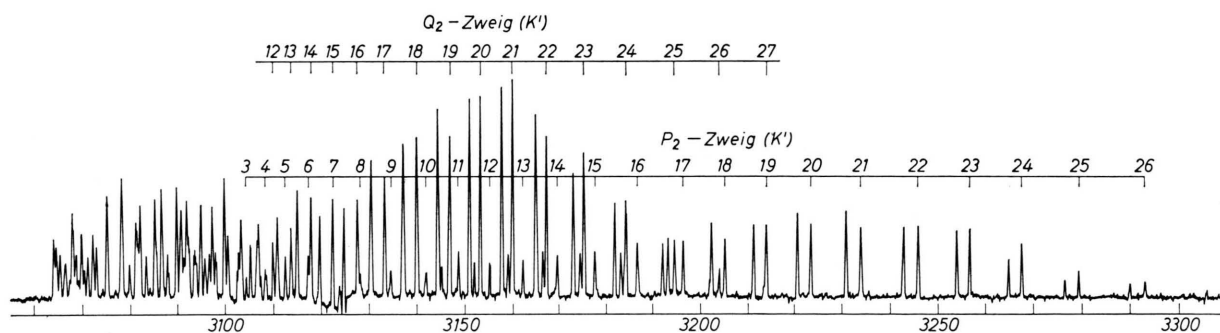


Abb. 1. $\text{OH}(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$, $(0, 0)$ -Bande mit Rotationsanalyse aus der Photodissoziation des H_2O_2 mit Xe, 1470 Å.

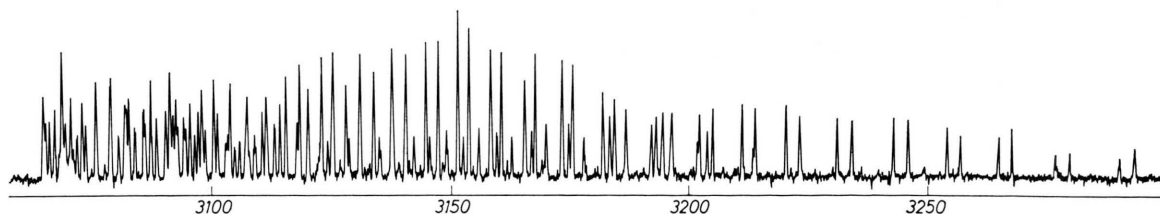


Abb. 2. $\text{OH}(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$, $(0, 0)$ -Bande aus der Photodissoziation des H_2O_2 mit Kr, 1236 Å.

¹ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 600 [1963]; **19 a**, 1006 [1964].

² P. J. DYNE u. D. G. W. STYLE, Nature, London **167**, 899 [1951].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

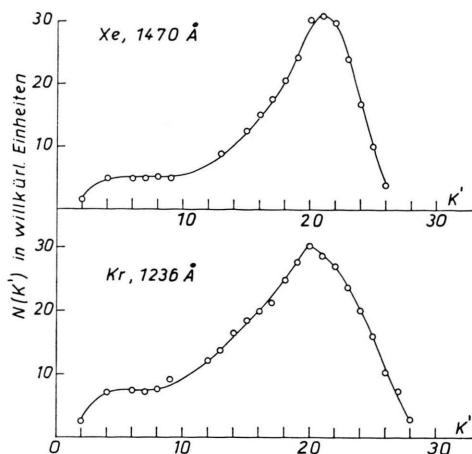


Abb. 3. Verteilung der Rotationsbesetzung von $\text{OH}(^2\Sigma^+)$, $\nu'=0$; normiert für $K'=20$.

thermische Plateau beträgt bei den Experimenten mit Xe, 1470 Å etwa 17%, bei den Messungen mit Kr, 1236 Å etwa 25% der Maximalintensität.

³ I. TANAKA, T. CARRINGTON u. H. P. BROIDA, J. Chem. Phys. **35**, 750 [1961]. — T. CARRINGTON, J. Chem. Phys. **41**, 2012 [1964]. — K. H. BECKER, Dissertation, Bonn 1964.

Die Ergebnisse sind in zweierlei Hinsicht interessant:

1. Bei der Photolyse des Wassers mit Kr, 1236 Å, H, 1216 Å und Kr, 1165 Å treten ebenfalls $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ -Radikale auf³. Das jeweilige Maximum der Rotationsbesetzung ist jedoch von der eingestrahlenen Quantenenergie abhängig und liegt bei $K'=20$, 22 und 26. Außerdem ist der steile Abfall in der Rotationsbesetzung nach diesem Maximum bei der Photolyse des Wassers sehr viel stärker ausgeprägt als beim Wasserstoffperoxyd. Der Anteil der $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ -Radikale, die mit einem Schwingungsquant entstehen, beträgt bei der Photodissoziation des Wassers mit H, 1216 Å etwa 30%.

2. Elektronenstoßversuche, die von HORIE und Mitarb. mit H_2O_2 durchgeführt wurden⁴, zeigen im Gegensatz zur Photodissoziation des H_2O_2 kein thermisches Plateau der $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ -Radikale. Eine von diesen Experimenten ausgehende statistische Theorie der Dissoziation des H_2O_2 enthält dieses Plateau ebenfalls nicht.

Gegenwärtig wird die OH-Fluoreszenz beim Belichten des H_2O_2 mit H, 1216 Å und mit O, 1302 Å untersucht. Es wird geprüft, ob die Experimente, ähnlich wie bei der Photodissoziation des Wassers, Rückschlüsse über den Dissoziationsvorgang erlauben.

⁴ T. HORIE, T. NAGURA u. M. OTSUKA, J. Phys. Soc. Japan **12**, 500 [1957]. — T. HORIE u. T. KASUGA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 1194 [1964].

Erfahrungen bei der Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationspektren II. Dimethylsulfid

H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg (Br.)
(Z. Naturforsch. **20 a**, 749—751 [1965]; eingegangen am 24. April 1965)

Bei der Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationspektren ergeben sich Auswerteschwierigkeiten, auf die bereits hingewiesen¹ wurde. Es erscheint uns nützlich, die Erfahrungen mitzuteilen, die bei der Analyse des Rotationspektrums von Dimethylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, gewonnen wurden, zumal die in einer früheren Arbeit² angegebenen Zentrifugalaufweitungparameter wegen der sehr kleinen Determinante des Normalgleichungssystems unzuverlässig sind. Für die jetzigen Rechnungen verwendeten wir das in¹ angegebene Rechenprogramm, und zwar die Fälle 1, 2 und 8.

Im Fall 1 werden die experimentell gefundenen Linienfrequenzen³ an die ganze 9-parametrische Formel von KIVELSON und WILSON angepaßt. Die 9 Parameter, die dabei bestimmt werden sollen, sind die 3 Rotationskonstanten, genauer die Korrekturen $\delta(A+C)/2$,

$\delta(A-C)/2$, $\delta\kappa$ an geeignet vorzugebenden Näherungswerten der betr. Größen, und die 6 Zentrifugalaufweitungparameter A_i ($i=1, \dots, 6$). Die Analyse von 55 Rotationslinien² des $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ führt zu der sehr kleinen Determinante des Normalgleichungssystems $|\Delta| = 5 \cdot 10^{-28}$. Mit den übrigen in die Abschätzungsformel von REDHEFFER⁴ eingehenden Größen, nämlich Norm $N=34$, Summendefekt, abgeschätzt durch $|r_{i\max}| = 7 \cdot 10^{-17}$, Parameteranzahl $n=9$, ergibt die Formel (3) aus¹ bei einem Lösungswert von $|x_{i\min}| = 25$ einen so hohen Rundungsfehler für die Lösungen des Normalgleichungssystems, d. h. die gesuchten 9 Parameter, daß eine Behandlung nach Fall 1 ausscheidet.

Auch im Fall 2¹, bei dem eine Analyse nur für die 39 Übergänge mit $\Delta J=0$ durchgeführt wurde, ergaben sich völlig unzuverlässige Werte der Zentrifugalaufweitungparameter, bedingt durch Rundungsfehler.

Erst eine Behandlung nach Fall 8¹ bringt eine größere Determinante, $|\Delta| = 10^{-13}$, und damit eine wesentliche Verringerung des Rundungsfehlers der Rechnung mit sich, weil jetzt die Anpassungsrechnung für jeweils fest vorgegebenen Asymmetrieparameter κ durchgeführt wird, also nur 8 Parameter (in Abhängigkeit von κ) angepaßt werden. Die Rechnung ist für mehrere, in der

¹ H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **20 a**, 30 [1965].

² H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17 a**, 288 [1962].

³ Da die Rotationslinien wegen der Torsion der beiden Methylgruppen in Multipletts aufgespalten sind, müssen vorher noch durch gewichtete Mittelung die Multiplettschwerpunkte² bestimmt werden.

⁴ R. REDHEFFER, Quart. J. Appl. Math. **6**, 342 [1948].