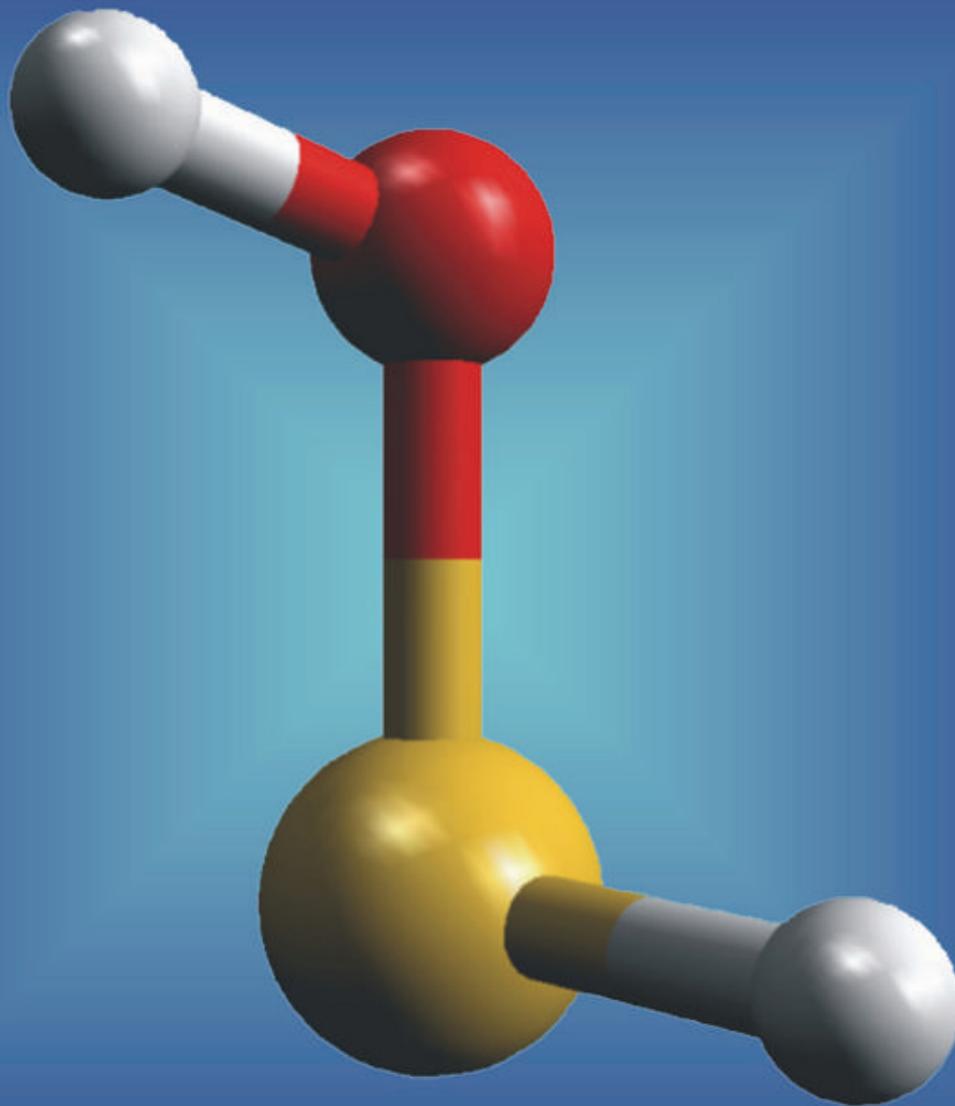


Oliver Baum

HSOH

—

**An elusive species with
many different traits**



HSOH

—

An elusive species with
many different traits

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

OLIVER BAUM

AUS KÖLN

Köln 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-790-7

I. Berichterstatter:

Privatdozent Dr. Thomas F. Giesen

II. Berichterstatter:

Professor Dr. Markus Grüninger

Tag der mündlichen Prüfung:

20. Oktober 2008

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-790-7

Für Sonja

When I heard the learn'd astronomer;
When the proofs, the figures, were ranged
in columns before me;
When I was shown the charts and the diagrams,
to add, divide, and measure them;
When I, sitting, heard the astronomer, where
he lectured with much applause in
the lecture-room,
How soon, unaccountable, I became tired and sick;
Till rising and gliding out, I wander'd off by myself,
In the mystical moist night-air, and from time to time,
Look'd up in perfect silence at the stars.

Walt Whitman (1819–1892)

Abstract

In the scope of this thesis different traits of the elusive species HSOH have been examined. HSOH, either known as oxadisulfane or hydrogen thio-peroxide is the link between the well known molecules HSSH, disulfane, and HOOH, hydrogen peroxide. HSOH is not only interesting because of its relevance in the combustion theory of sulfur, the sulfur cycle in the atmosphere, or as possible constituent in the interstellar medium but also because of its substantially spectroscopical importance.

With two different rotor moieties, SH and OH, HSOH represents the most general case of a four-atomic, internally rotating chain molecule. In order to provide further improvement of the theoretical understanding of internal rotation earlier experimental studies by Winnewisser *et al.*¹ have been extended into the THz-region.

The first gas-phase detection of the singly deuterated oxadisulfane HSOD presented here provided the last piece of the puzzle to determine a semi-experimental equilibrium structure of HSOH.

In order to get information on the dynamics involved in the molecule, the measurements have been extended into the infrared region and both high frequency bond stretching modes $\nu_{OH} = 1$ and $\nu_{SH} = 1$ have been assigned. The analysis of the bands proves HSOH to be a fairly rigid “textbook” molecule in case of the OH-stretching mode, while the $\nu_{SH} = 1$ state shows a strong potential coupling to some dark state.

Last but not least, it turned out that HSOH exhibits an anomalous intensity pattern for rotational transitions involving $K_a > 3$ states. Even though this effect is not reported yet it seems to be not a special trait of HSOH, but rather a spectroscopic effect of general importance.

¹G. Winnewisser, F. Lewen, S. Thorwirth, M. Behnke, J. Hahn, J. Gauss, E. Herbst. Gas-Phase detection of HSOH: Synthesis by Flash Vacuum Pyrolysis of di-*tert*-butyl-sulfoxide and rotational-torsional spectrum. *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5501–5510.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Eigenschaften des instabilen und daher nur schwer zu fassenden Moleküls HSOH untersucht. HSOH ist sowohl als Oxadisulfan als auch als Wasserstoff-thio-peroxid bekannt. Es ist das Bindeglied zwischen den gut bekannten Molekülen HSSH, Disulfan, und HOOH, Wasserstoffperoxid. HSOH ist nicht nur auf Grund seiner Bedeutung im Rahmen der Verbrennungstheorie von Schwefel, dem Schwefelkreislauf in der Atmosphäre und als mögliches Molekül im Interstellaren Medium interessant, sondern vor allem auch aus spektroskopischer Sicht wegen seiner fundamentalen Eigenschaften.

HSOH repräsentiert mit zwei verschiedenen rotierenden Gruppen, SH und OH, den allgemeinsten Fall eines Ketten-Moleküls mit vier Atomen, welches die Eigenschaft einer internen Rotation aufweist. Um weitere Daten, die für das theoretische Verständnis dieses Effektes nötig sind, zu erhalten, wurden frühere Untersuchungen von Winnewisser *et al.*² im Rahmen dieser Arbeit in den THz-Bereich ausgedehnt.

Die im Rahmen dieser Arbeit präsentierte Entdeckung des einfach deuterierten Oxadisulfan, HSOD, ebnete den Weg zur Bestimmung einer semi-experimentellen Gleichgewichtsstruktur von HSOH. Um mehr über die dynamischen Eigenschaften des Moleküls zu erfahren, wurden die Messungen in den Infrarot-Bereich ausgedehnt. Im Rahmen dieser Messungen konnten zwei Schwingungsbanden den hochfrequenten Streckschwingungen ν_{OH} und ν_{SH} zugeordnet werden. Die Analyse der beiden Banden zeigt, dass HSOH im Fall der OH-Streckschwingung ein verhältnismäßig starres "Lehrbuch"-Molekül ist. Im Gegensatz hierzu zeigt der Zustand mit $\nu_{SH} = 1$ eine starke Potentialkopplung mit einem weiteren, nicht näher bekannten Zustand.

Als weiteres Ergebnis dieser Arbeit zeigt sich, dass die Rotationsübergänge im Spektrum von HSOH für $K_a > 3$ eine nicht erwartete Intensitätsverteilung aufweisen. Ein ähnlicher Effekt ist noch nicht in der Literatur beschrieben. Dennoch scheint es sich nicht um eine spezielle Eigenschaft von HSOH zu handeln, sondern vielmehr um ein generelles Phänomen von hoher spektroskopischer Bedeutung.

²G. Winnewisser, F. Lewen, S. Thorwirth, M. Behnke, J. Hahn, J. Gauss, E. Herbst. Gas-Phase detection of HSOH: Synthesis by Flash Vacuum Pyrolysis of di-*tert*-butyl-sulfoxide and rotational-torsional spectrum. *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5501–5510.

Zusammenfassung

HSOH, welches in der Literatur sowohl unter dem Namen Oxadisulfan als auch als Wasserstoff-thio-peroxid geführt wird, kann als Bindeglied zwischen den Molekülen Disulfan, HSSH, und Wasserstoffperoxid, HOOH, betrachtet werden. Schon seit langer Zeit kennen Chemiker die Strukturen und chemischen Eigenschaften der Geschwister-Moleküle HSSH und HOOH³. Im Gegensatz hierzu gibt es nur wenige Informationen über das Molekül HSOH.

Auf Grund einer fehlenden effizienten Synthese für HSOH waren Untersuchungen in der Gasphase lange Zeit nicht möglich. Der Durchbruch zur Synthese des Moleküls in großen Mengen gelang Behnke und Hahn [10, 123] im Jahr 2003. Winnewisser *et al.* [123] führten daraufhin erste rotationsspektroskopische Messungen an dem Molekül durch und identifizierte die gemessenen Linien mit Hilfe extrem genauer Vorhersagen von Gauss *et al.*, welche auf Quantenchemischen *ab-initio* Rechnungen auf höchstem Niveau beruhten.

Es stellte sich heraus, dass HSOH ein asymmetrisches Kreisel-Molekül, nah an dem Grenzfall des symmetrischen prolaten Kreisels ist. Aus diesem Grund sehen die reinen Rotations- und Rotations-Vibrations-Spektren auf den ersten Blick verhältnismäßig einfach aus. Wenn man jedoch etwas mehr ins Detail geht, so stellt sich heraus, dass das Molekül einige Eigenheiten offenbart, welche mit den grundlegenden Konzepten der Rotations-Vibrations-Theorie nicht zu erklären sind. Diese Effekte genauer zu untersuchen war ein Ziel dieser Arbeit.

Zum einen ist HSOH, so wie auch HSSH und HOOH, eines der einfachsten Beispiele für ein chirales Molekül. Das heißt HSOH hat zwei stabile Konfigurationen, welche zwar energetisch jedoch nicht geometrisch äquivalent sind. Eine Konfiguration bildet das so genannte rechtshängige und die andere das linkshändige Isomer. Diese beiden Isomere können nicht getrennt werden, denn mittels Tunneln durch die sie trennende Potential Barriere tauschen sie ihre Konfigurationen zwischen links- und rechtshändig hin und her. Der Tunnelvorgang durch die Barriere ist eine so genannte interne Rotation um

³Siehe für HOOH: [46, 95, 96, 107] und für HSSH: [11, 16, 40, 47, 121].

die S-O Bindung im HSOH. Offensichtlich ist HSOH nicht so symmetrisch wie HSSH und HOOH, deshalb ist HSOH nicht nur eines der einfachsten chiralen Moleküle, sondern auf Grund der unterschiedlichen Bewegungsgruppen, SH und OH, ist es gleichzeitig der allgemeinste Fall eines vier-atomigen Moleküls, welches eine interne Rotation aufweisen kann. Die aufgenommenen Linien von HSOH spalten daher in Doppellinien auf.

Eine erste Erklärung dieses Phänomens -der internen Rotation in HSOH- wird durch das *Yamada-Winnewisser-Jensen* (YWJ) Modell [130] gegeben. In diesem Modell ist es notwendig, die Periode für die interne Rotation von 2π auf 6π zu erweitern. Das bedeutet, dass HSOH nicht nur ein links- und ein rechtshändiges Isomer hat, sondern viel mehr sechs äquivalente Spiegelbilder.

Um das YWJ Modell experimentell zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Messungen an HSOH durchgeführt. Es konnten erstmalig die Aufspaltungen der Energiezustände mit $K_a = 4$ und 5 experimentell bestimmt werden, des Weiteren ermöglichten die hoch präzisen Messungen eine Überarbeitung und genauere Bestimmung der von Yamada *et al.* [130] angegebenen Aufspaltungen für die Energiezustände mit $K_a = 0, 1, 2$ und 3 . Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte zeigen, dass das YWJ Modell in der Lage ist die beobachteten Aufspaltungen qualitativ zu erklären.

In einer Zusammenarbeit mit Theoretikern um Ovsyannikov wurden die hier erhaltenen Werte genutzt um ein neues, das YWJ-Modell vervollständigtes Modell zu entwickeln. Ovsyannikov *et al.* [89] benutzten hierzu einen direkteren Ansatz, d.h. sie benutzten das Programm TROVE [132] zusammen mit einer neu berechneten Potentialhyperfläche für HSOH. Die auf diese Weise erhaltenen Werte stimmen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ hervorragend mit den experimentellen Werten überein.

Ein weiterer Effekt, welcher nicht durch einfache Modelle der Rotations-Vibrations-Theorie zu erklären ist betrifft die beobachtete Intensitätsanomalie für Übergänge von $K_a = 4 \leftarrow 3$. Übergänge von $K_a = 1 \leftarrow 0$, $K_a = 2 \leftarrow 1$ und $K_a = 3 \leftarrow 2$ haben starke *c*-Typ und etwas schwächere *b*-Typ Linien. Für den Übergang $K_a = 4 \leftarrow 3$ wurden hingegen keine *b*-Typ Linien beobachtet. Dieser Effekt ist vollkommen unerwartet und bis jetzt noch nicht in allen Details verstanden. Ein im Rahmen dieser Arbeit gegebener erster Erklärungsansatz deutet darauf hin, dass es sich bei diesem Effekt nicht um eine spezielle Eigenschaft von HSOH handelt, sondern dass es sich hierbei vielmehr um ein allgemeines Phänomen handelt, welches jedes asymmetrische Kreiselmolekül mit einer internen Rotation aufweisen sollte.

Hochauflöste Infrarot-Messungen der SH- und OH- Streckschwingungen des Oxdisulfan wurden mit Hilfe eines Bruker IFS 120 HR Fourier Transform Spektrometer (Bergische Universität Wuppertal) aufgenommen. Mehr als 1300 Linien konnten der $\nu(\text{OH})$ fundamentalen Schwingungsmode zugeordnet werden. Diese Vibrationsmode verhält sich wie *im Lehrbuch* und zeigt klare Senkrecht- und Parallel-Hybridbanden. Eine Aufspaltung der Li-

nien durch das ‘‘Torsions-Tunneln’’ wurde in dieser Bande nicht beobachtet. Die Analyse der Daten gibt einen Wert von 3625.6 cm^{-1} für das Bandenzentrum, sowie die Rotationskonstanten und Zentrifugaldehnungskonstanten für den angeregten $\nu_{OH}=1$ Zustand.

Der Ursprung der $\nu(\text{SH})$ Schwingungsmode liegt bei 2538.0 cm^{-1} und damit nur wenig über der $(\nu_1 + \nu_3)$ Kombinationsbande des Nebenproduktes SO_2 bei 2500.0 cm^{-1} . Hierdurch ist der Bereich der *P*-Zweige der SH-Streckschwingung durch die Bande des Nebenprodukts überdeckt. Dennoch konnten dieser Vibrationsmode mehr als 700 Linien zugeordnet werden. Es zeigt sich, dass die Intensität der Bande rund 5 Mal schwächer als die der OH-Streckschwingung ist. Im Gegensatz zu der $\nu(\text{OH})$ Bande spalten die Übergänge im $\nu_{SH} = 1$ Zustand in Doppellinien auf. Dieses unerwartete Ergebnis zeigt die Grenzen des klassischen Modells von Normalschwingungen auf und ist mit einer Potentialkopplung zwischen der SH-Streckschwingung und einem weiteren, nicht näher bekannten Zustand zu erklären. Auch für diesen schwingungsangeregten Zustand wurden sowohl die Rotationskonstanten als auch Zentrifugaldehnungskonstanten bestimmt.

HSOH ist jedoch nicht nur wegen seiner fundamentalen spektroskopischen Charakterzüge interessant sondern auch wegen seiner chemischen Eigenschaften.

Schwefel formt eine große Vielfalt an Oxo-Säuren $\text{H}_x\text{S}_y\text{O}_z$. Es wird weitgehend angenommen, dass diese Schwefel-Sauerstoff-Säuren eine Rolle bei der Bildung von Luftverunreinigungen in der oberen Atmosphäre der Erde spielen. Die meisten dieser Verbindungen sind zu unstabil um in reiner Form untersucht zu werden. Deshalb sind sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften dieser wichtigen Gruppe von Molekülen nicht gut bekannt. Die einfachsten Sauerstoffsäuren des Schwefels haben die Gestalt H_2SO_n mit $n = 1, \dots, 4$. Für keines dieser Moleküle ist bisher eine experimentelle Gleichgewichtsstruktur in der Gasphase bestimmt worden. HSOH ist das kleinste Mitglied dieser Gruppe und es ist zudem das einfachste Molekül, welches eine S-O Einfachbindung aufweist. In Molekülen wie HSO, SO oder SO_2 handelt es sich um eine S-O Mehrfachbindung. Bis jetzt ist noch kein experimenteller Wert für eine S-O Einfachbindung verfügbar.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war somit die experimentelle Strukturbestimmung von Oxadisulfan. Um die hierfür notwendigen Messungen an weiteren Isotopologen des HSOH durchführen zu können wurde in enger Zusammenarbeit mit der Anorganischen Chemie der Universität zu Köln [39] nach neuen Synthesemethoden für HSOH und seine Isotopologen gesucht. Es zeigte sich, dass HSOH auch in einer Radiofrequenz Entladung mit Wasser und Schwefel gebildet wird. Dieser ‘‘einfache Weg’’ der Synthese eröffnete die Herstellung von HSOD mit Hilfe von einfach deuteriertem Wasser (HDO) und Schwefel.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die ersten Gasphasen-Spektren des einfach deuteriertem Oxadisulfan, HSOD, im Vibrationsgrundzustand vorgestellt. Mit Hilfe des Kölner Terahertz Spektrometers wurden mehr als 100

Übergänge mit höchster Genauigkeit gemessen. Die Analyse der Daten zeigt, dass auch HSOD ein nur leicht asymmetrisches Kreiselmolekül nahe am Grenzfall des symmetrischen prolaten Kreisels ist ($\kappa = -0.9985$). Im Bereich zwischen 716 bis 772 GHz wurden sowohl *c*- als auch etwas schwächere *b*-Typ Linien aufgenommen. Die *c*-Typ Linien spalten auf Grund des Tunneln durch die internen Rotation in Doppellinien auf, wohingegen für *b*-Typ Linien keine Aufspaltung innerhalb der Dopplerbreite gemessen wurde.

Die hier bestimmten Daten zu HSOD lieferten das letzte Puzzlestück zur experimentellen Bestimmung der Struktur von Oxadisulfan. Um die Gleichgewichtsstruktur von HSOH zu bestimmen wurden die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 von HSOH, H^{34}SOH und HSOD sowie von Brünken *et al.* [19] bestimmte Werte für DSOD genutzt. Die benötigten Gleichgewichtskonstanten A_e , B_e und C_e wurden mit Hilfe Rotations-Vibrations Wechselwirkungskonstanten α_r aus hoch genauen quantenchemischen *ab initio* Rechnungen bestimmt.

Die theoretischen Rotations-Vibrations Wechselwirkungsterme, welche zur Berechnung der semi-experimentellen Gleichgewichtsstruktur benutzt wurden, stimmen hervorragend mit den aus der Analyse der Infrarotspektren verfügbaren α_{OH} und α_{SH} überein.

Auf Grund des “einfachen” Syntheseweges von HSOH über Schwefel und Wasser ist es durchaus wahrscheinlich, dass Oxadisulfan auch im Interstellaren Raum reichlich vorhanden ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden mögliche “Interstellare Synthese-Routen” diskutiert. Die in dieser Arbeit erhaltenen Molekülparameter für HSOH und seine Isotopomere bilden die Grundlage für eine Suche nach dem Molekül im Interstellaren Raum. Der Nachweis von HSOH im All würde sowohl weitere Einblicke in die interstellare Chemie des Schwefels als auch der Astrochemie im Allgemeinen geben.

Contents

Abstract	i
Kurzzusammenfassung	iii
Zusammenfassung	v
1 Introduction	1
2 Theoretical Considerations	7
2.1 Rotational Spectroscopy	7
2.1.1 Symmetric Top Molecules	9
2.1.2 Asymmetric Top Molecules	13
2.1.3 Spectral line intensities	17
2.2 Vibrational Spectroscopy	19
2.2.1 Normal Coordinates of Vibration	19
2.2.2 Quantum Mechanical Description	20
2.2.3 Selection Rules	21
2.2.4 Anharmonicities	22
2.2.5 Internal Coordinates	23
2.2.6 Vibration-Rotation	24
2.3 Internal motions	26
2.3.1 <i>Yamada-Winnewisser-Jensen</i> model	27
2.4 Derivation of Molecular Structures	35
2.4.1 Evaluation of Equilibrium Structures	36

3	Basics on Quantum Chemical Calculations	39
3.1	<i>Ab initio</i> Molecular Orbital Theory	40
3.1.1	The physicochemical model	40
3.1.2	Hartree-Fock theory	41
3.1.3	Basis Sets	46
3.1.4	Electron correlation	48
3.2	Theoretical ROVibrational Energies (TROVE)	53
4	Laboratory Spectroscopy	55
4.1	The Cologne Terahertz Spectrometer	55
4.2	Frequency Multipliers	59
4.2.1	Design of Frequency Multipliers	59
4.3	Fourier Transform Infrared Spectrometer	62
4.3.1	Resolution	64
4.3.2	Apodization	64
4.3.3	Bruker IFS 120HR	65
5	Synthesis of 1-oxadisulfane (HSOH) and its isotopologues	67
5.1	Synthesis of 1-oxadisulfane by flash vacuum pyrolysis of di- <i>tert</i> -butyl sulfoxide	67
5.2	Synthesis of the single deuterated 1-oxadisulfane (HSOD) by <i>rf</i> -discharge of pure sulfur (S ₈) and HDO	69
5.3	Synthesis of HSOH in the interstellar medium	69
5.4	Conclusion and Discussion	73
6	Rotational torsional spectrum of singly deuterated 1-oxadisulfane, HSOD	75
6.1	Synthesis of HSOD: Elimination of by-products	75
6.2	rQ_2 -branch of HSOD at 729 GHz	76
6.3	Molecular Parameters	78
6.4	Conclusion and Discussion	79
7	Empirical equilibrium structure of HSOH	83
7.1	Geometrical parameters of HSOH	85
7.2	Conclusion and Discussion	85

8 High Resolution Infrared Measurements on HSOH	89
8.1 Fundamental OH-stretching mode of HSOH	92
8.1.1 The <i>a</i> -type parallel band	94
8.1.2 The <i>c</i> -type perpendicular band	96
8.1.3 Molecular Parameters	97
8.1.4 Conclusion and Discussion	98
8.2 Fundamental SH-stretching mode of HSOH	100
8.2.1 The torsional splitting in the first excited SH stretching state of HSOH	102
8.2.2 Molecular Parameters	105
8.2.3 Conclusion and Discussion	108
9 Measurements on HSOH and its isotopologue H³⁴SOH at 1.3 THz	111
9.1 The <i>r</i> Q ₃ -branch of HSOH and its isotopologue H ³⁴ SOH	112
9.2 Internal rotation tunneling in HSOH	117
9.3 Intensity anomaly in <i>b</i> -type transitions of HSOH	121
9.4 Conclusion and Discussion	125
10 Conclusion and Prospects	127
Bibliography	129
Acknowledgement	140