

Diss ETH 6118

I. ROTATION — INTERNE ROTATION VON MOLEKUELEN DES TYPUS



II. MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE MIT LICHTMODULATION

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

GUT MARTIN

Dipl.Phys. ETH

geboren am 13. Februar 1946

von Volketswil ZH

Angenommen auf Antrag von

Prof. Hs.H. Günthard, Referent

Prof. A. Bauder, Korreferent

1978

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit besteht aus zwei Teilen:

Im 1. Teil wird eine quantenmechanische Modellrechnung für ein rotierendes halbstarres Molekül präsentiert. Dieses halbstarre Molekül besteht aus einem starren linearen Grundgerüst mit der Symmetrie $D_{\infty h}$, an dem zwei Kreisel mit lokaler Symmetrie C_s in Bezug aufeinander rotieren. Typische Beispiele sind H_2O_2 , CHO-CHO (Glyoxal), CH_2F-CH_2F , $CH_2F-C\equiv C-CH_2F$ usw. Es werden drei verschiedene Modelle aufgestellt, eines ohne mitbewegtes Koordinatensystem und ohne internen Rotationswinkel und zwei andere Modelle mit internem Rotationswinkel, die sich in der Wahl des mitbewegten Koordinatensystems unterscheiden. Für diese drei Modelle werden die Beziehungen zwischen den dynamischen Koordinaten (Euler-Winkel und interner Rotations-Winkel), die Gruppe der isometrischen Transformationen und die kinetische Energie untersucht. Das Hauptproblem dieser Arbeit ist die Periodizität der Winkel γ und τ im mitbewegten symmetrischen Koordinatensystem, in dem die numerischen Berechnungen durchgeführt werden. Diese Periodizität wird aus dem Modell ohne internen Rotationswinkel hergeleitet. Die isometrische Transformation der Periodizität führt zu einer Erweiterung der isometrischen Gruppe und zur richtigen Definition des Funktionenraumes, in dem das quantenmechanische Energieeigenwertproblem gelöst werden muss. Die Energiematrix kann analytisch berechnet werden und ihre Elemente bestehen aus rasch konvergierenden Laurentreihen. Mit Hilfe numerischer Diagonalisation erhält man die Energieeigenwerte. Zwei Computerprogramme, die auf je einem Modell mit mitbewegtem Koordinatensystem beruhen, werden miteinander verglichen. Als numerische Beispiele werden die Energieeigenwerte von drei typischen Molekülen (Glyoxal, H_2O_2 , $CH_2F-C\equiv C-CH_2F$) berechnet und Literaturwerten gegenübergestellt. Schliesslich werden die Auswahlregeln und die Matrixelemente der elektrischen

Dipol- und Polarisierbarkeitsübergänge untersucht und mit einem weiteren Computerprogramm werden die Intensitäten der Rotationsübergänge von $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ bestimmt.

Der 2. Teil behandelt die Mikrowellenspektroskopie mit Lichtmodulation. Trans-Glyoxal Moleküle werden elektronisch angeregt durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit modulierter Intensität. Es wird der Einfluss auf das Mikrowellenspektrum von cis-Glyoxal untersucht, ohne aber positive Resultate zu liefern. Die modulierte Erzeugung von Formaldehyd, das durch Photo-Zersetzung von Glyoxal entsteht, konnte dagegen nachgewiesen werden und daraus werden Bedingungen für weitere Experimente hergeleitet.

ABSTRACT

This thesis consists of two parts:

In Part I the symmetry group and the rotation-internal rotation problem of the semirigid model representing molecules like H_2O_2 , glyoxal, $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ etc. are considered. For 3 models differing in the choice of the moving frame, the interrelation between the dynamical coordinates, isometric transformation groups, kinematics and kinetic energy functions is first discussed. It is shown that consideration of the periodicity isometric transformation leads to a natural extension of the isometric group and to a straightforward definition of the function space, in which the quantum mechanical energy eigenvalue problem has to be solved. A solution of the latter based on infinite matrix diagonalization is presented and two computer programs based on two models are discussed. By means of the latter representative calculations for 3 molecules (glyoxal, H_2O_2 , $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$) have been carried out including frequencies and intensities of electric dipole transitions between states with $0 \leq J \leq 3$.

Part II deals with light-modulated microwave spectroscopy. Trans-glyoxal molecules were electronically excited by radiation in the visible region with modulated intensity. The influence on the microwave spectrum of cis-glyoxal was investigated without positive results. On the other hand the modulated production of formaldehyde, which results from photodecomposition of glyoxal, was detected. The conditions for further experiments are discussed.