



Doctoral Thesis

**Spektroskopie und Dynamik hochangeregter
Schwingungszustände des CH-Chromophors in vielatomigen
Molekülen
Experiment und ab initio-Theorie**

Author(s):

Lewerenz, Marius

Publication Date:

1987

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000472947> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

29. April 1988

Diss ETH Nr. 8470



**Spektroskopie und Dynamik
hochangeregter Schwingungszustände des
CH - Chromophers in vielatomigen Molekülen:
Experiment und ab initio - Theorie**

Abhandlung

**zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich**

vorgelegt von

Marius Lewerenz

Diplomchemiker, Universität Bonn

geboren am 30. März 1959

deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. M. Quack, Referent

Prof. Dr. K. Dressler, Korreferent

Zürich 1987

Abstract

The complete rovibrational spectrum of CHD_3 between 900 cm^{-1} and 12000 cm^{-1} has been recorded on an interferometric Fourier transform spectrometer. Resolutions range from 0.005 cm^{-1} for the fundamentals to 0.5 cm^{-1} for the highest pressure broadened overtones. The rotational structure of all fundamental, overtone and combination bands assigned to the CH - chromophore has been analysed in considerable detail. The observed vibrational and rotational structures and intensities are interpreted in the framework of a simple effective Hamiltonian. The validity of the effective Hamiltonian is confirmed by the analysis of the overtone spectra of CHF_3 , CHCl_3 and $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$. Semiquantitative models for overtone intensities are discussed and employed for the successful prediction of overtone intensities for the deuterated molecules CDF_3 and CDCl_3 .

The physical origin of the effective Hamiltonian is explored by comparison with results from variational vibrational calculations based on experimental spectra and high quality ab initio potential surfaces. The structures of the experimental spectra are well reproduced by the ab initio predictions for CHD_3 and CHF_3 . The variational treatment removes the discrepancy between the apparent c_{sbb} predicted from the effective coupling constant $k_{\text{sbb}}^{\text{eff}}$ using a traditional spectroscopic evaluation and the true cubic potential constant c_{sbb} in normal coordinate space.

The potential surfaces derived from experimental spectra and ab initio calculations are used for preliminary investigations of the unimolecular decomposition of methane.

Zusammenfassung

Das gesamte Rotations - Schwingungsspektrum von CHD_3 zwischen 900 cm^{-1} und 12000 cm^{-1} wurde mit einem Fourier - Transform - Interferometer aufgenommen. Die erzielte Auflösung liegt zwischen 0.005 cm^{-1} bei den Fundamentalbanden und 0.5 cm^{-1} bei den druckverbreiterten höchsten Obertönen. Die Rotationsstrukturen aller Grundtöne, Obertöne und Kombinationsbanden, die dem CH - Chromophor zugeordnet werden können, wurden analysiert. Die beobachteten Rotations- und Schwingungsstrukturen und die Bandenstärken werden im Rahmen eines einfachen effektiven Hamiltonoperators interpretiert. Die Anwendbarkeit dieses Modells wird durch die Analyse der Obertonspektren von CHF_3 , CHCl_3 und $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ bestätigt. Halbquantitative Modelle für integrierte Bandenstärken von Obertönen werden beschrieben und erfolgreich zur Vorhersage der Bandenstärken der deuterierten Moleküle CDF_3 und CDCl_3 eingesetzt.

Der effektive Hamiltonoperator wird durch Vergleich von Ergebnissen von Variationsrechnungen ausgehend von experimentellen Daten mit genauen ab initio - Potentialflächen untersucht. Die Strukturen der experimentellen Spektren werden durch die quantenchemischen Vorhersagen für CHD_3 und CHF_3 sehr gut wiedergegeben. Die Variationsrechnung beseitigt die Diskrepanz zwischen dem Wert von c_{sbb} , der sich aus der effektiven Kopplungskonstanten $k_{\text{sbb}}^{\text{eff}}$ mit einer traditionellen spektroskopischen Auswertung ergibt und der wahren kubischen Potentialkonstanten c_{sbb} im Normalkoordinatenraum.

Die Potentialflächen aus den ab initio - Rechnungen und den Auswertungen experimenteller Spektren werden zu einer vorläufigen Untersuchung des unimolekularen Zerfalls von Methan eingesetzt.