



Doctoral Thesis

Stark-, Doppelresonanz- und zweidimensionale Korrelations- Experimente in der Mikrowellen-Fourier-Transformations- Spektroskopie

Author(s):

Vogelsanger, Beat

Publication Date:

1988

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000495908> →

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](#).

Stark-, Doppelresonanz- und zweidimensionale Korrelations- Experimente in der Mikrowellen- Fourier-Transformations-Spektroskopie

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

BEAT VOGELSANGER

Dipl. Natw. ETH
geboren am 29. Juli 1957
von Beggingen (SH)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Bauder, Referent
Prof. Dr. R.R. Ernst, Korreferent
Prof. Dr. H. Dreizler, Korreferent

ein gesehen

Zürich 1988

A. Bauder

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Doppelresonanz- (DR) und Stark-Experimenten im Bereich der gepulsten Mikrowellen-Fourier-Transformations- (MWFT) Spektroskopie. Diese Methoden erleichtern die Zuordnung von MWFT-Spektren, liefern Informationen über die molekularen Dipolmomente und ermöglichen die indirekte Bestimmung von rotatorischen Uebergangsfrequenzen auch ausserhalb des beschränkten Frequenzbereiches des Spektrometers.

Bereits bekannte Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz- (MW-MW-DR) Experimente mit kontinuierlicher und gepulster Pumpstrahlung wurden weiterentwickelt und neue DR-Methoden vorgestellt. Eine Erklärung der experimentellen Phänomene erfolgte mit Hilfe der Theorie der optischen Blochgleichungen. Die verschiedenen DR-Methoden wurden an Molekülen mit signifikant differierenden Dipolmomenten geprüft und die Resultate miteinander verglichen. Dabei gelang erstmals die Ausführung von MW-MW-DR-Experimenten an "unpolaren" Molekülen. Zudem wurden auch MWFT-Stark- und Radiofrequenz-Mikrowellen-Doppelresonanz-Experimente vorgestellt und deren Eignung für Untersuchungen an Molekülen mit sehr kleinen Dipolmomenten diskutiert.

Weiter wurden zweidimensionale (2D) Korrelationstechniken auf die MWFT-Spektroskopie angewendet. Drei verschiedene Pulssequenzen erlaubten das Aufzeigen von Verknüpfungen zwischen rotatorischen Uebergängen mit deutlich verschiedenen sowie auch mit sehr nahe zusammenliegenden Uebergangsfrequenzen. Die Einführung von Phasenzyklen zur Selektion der gewünschten Kohärenztransferpfade ermöglichte eine signifikante Vereinfachung der 2D Spektren. Die Experimente wurden an Norbornadien und 1-Chlor-1-Fluorethen ausgeführt. Bei letzterem wurden gemeinsame Energiezustände innerhalb der ^{35}Cl -Hyperfeinstruktur aufgezeigt. Gemeinsamkeiten und Unterschiede mit verwandten NMR-Methoden wurden ebenfalls diskutiert.

Reine rotatorische Uebergänge von Allen in den entarteten Vibrationszuständen $v_9 = 1$, $v_{10} = 1$ und $v_{11} = 1$ sowie von Allen- d_4 in $v_{10} = 1$ und $v_{11} = 1$ wurden mit Hilfe des MWFT-Spektrometers aufgezeichnet. Die Zuordnung der $J(K) = 1(0) - 0(0)$ Uebergänge wurde durch MW-MW-DR-Experimente bestätigt. Anhand von MW-MW-DR- und Stark-Effekt-Messungen wurden die Grössen der vibrationsinduzierten Dipolmomente bestimmt. Die aus hochaufgelösten Infrarotspektren bekannten Werte der Rotationskonstanten konnten deutlich verbessert werden.

Reine Rotationsübergänge von Norbornadien, Norbornadien-2-¹³C und Quadricyclen wurden beobachtet. Die Spektren konnten durch MWFT-Stark-Experimente zugeordnet werden. Die Rotationskonstanten und quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten wurden mit Hilfe der gemessenen Uebergangsfrequenzen berechnet. Die zufällig sehr kleinen Dipolmomente von $\mu = \mu_c = 0.0587(3)$ D des Norbornadien und $\mu = \mu_b = 0.0199(2)$ D des Quadricyclen wurden durch Stark-Effekt Messungen bestimmt. Aus den Rotationskonstanten zweier Isotope von Norbornadien wurden die Substitutionskoordinaten des olefinischen Kohlenstoffatoms berechnet.

ABSTRACT

The present work describes double resonance (DR) and Stark experiments in the field of pulsed microwave Fourier transform (MWFT) spectroscopy. These techniques facilitate the assignment of MWFT spectra, give informations about the molecular dipole moments and allow to determine indirectly transition frequencies also in regions outside of the restricted frequency range of the spectrometer.

Already known microwave-microwave double resonance (MW-MW-DR) experiments with continuous and pulsed pump radiation were improved and new DR methods were presented. The experimental facts were explained using the theory of optical Bloch equations. The different DR techniques were checked for molecules with significantly differing dipole moments and the results of these measurements were compared with each other. Thereby, MW-MW-DR experiments were performed for the first time with "nonpolar" molecules. Also MWFT-Stark and radiofrequency-microwave double resonance experiments were described and their suitability for investigations on molecules with small dipole moments were discussed.

Furthermore, two-dimensional (2D) correlation techniques were applied to MWFT-spectroscopy. Three different pulse sequences allowed the demonstration of connectivities between rotational transitions with significantly different or with close-lying frequencies. The introduction of phase cycles to select the desired coherence transfer pathways simplified the recorded 2D spectra considerably. The experiments were performed on norbornadiene and 1-chloro-1-fluoroethene. For the latter, common energy levels within the ^{35}Cl hyperfine structure were shown. The relationship to similar NMR techniques was also discussed.

Pure rotational transitions of allene in the degenerate vibrational states $\nu_9 = 1$, $\nu_{10} = 1$ and $\nu_{11} = 1$ as well as of allene- d_4 in $\nu_{10} = 1$ and $\nu_{11} = 1$ were observed with the MWFT-spectrometer. The assignment of the $J(K) = 1(0) - 0(0)$ transitions was confirmed by MW-MW-DR experiments. From the latter and from Stark effect measurements the magnitudes of the vibrationally induced dipole moments were determined. The rotational constants known from high-resolution infrared spectra could be improved.

Pure rotational transitions of norbornadiene, norbornadiene-2- ^{13}C and quadricyclane were observed. They were assigned by MWFT-Stark experiments. Rotational constants and quartic centrifugal distortion constants were fitted from the measured transition frequencies. The accidentally small dipole moments of $\mu = \mu_c = 0.0587(3)$ D of norbornadiene and $\mu = \mu_b = 0.0199(2)$ D of quadricyclane were determined from Stark effect measurements. The rotational constants of two isotopic species of norbornadiene were used to calculate the substitution coordinates of the olefinic carbon.