



Doctoral Thesis

Quantenschwingungsdynamik bei IR-Vielphotonenanregung am Beispiel des CH-Chromophors in CHX₃ Molekülen

Author(s):

Marquardt, Roberto Ruy

Publication Date:

1989

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000541285> →

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](#).

DISS. ETH Nr. 8972

M. Quack
8. Dezember 89

**Quantenschwingungsdynamik bei IR-Vielphotonenanregung
am Beispiel des CH-Chromophors in CHX₃ Molekülen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Roberto Ruy Marquardt
Dipl. Phys. ETH
geboren am 12. August 1960
brasilianischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. M. Quack, Referent
Prof. Dr. R. R. Ernst, Korreferent

Zürich 1989

ZUSAMMENFASSUNG

Die zeitabhängige Schwingungsdynamik auf der elektronischen Grundzustandsfläche vielatomiger Moleküle wird am Beispiel der quantenmechanischen Wellenpaketbewegung der CH Gruppe in CHX_3 Molekülen untersucht. Diese Bewegung wird durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung sowohl in Anwesenheit eines starken, monochromatischen elektromagnetischen Feldes als auch für isolierte Moleküle berechnet. Der Hamiltonoperator folgt aus einem realistischen Modell für die Potentialfläche, die numerisch aus der Analyse hochaufgelöster Spektren und aus ab initio Rechnungen abgeleitet wurde.

Aufgrund der im Infraroten stark absorbierenden CH Gruppe können durch IR-Vielphotonenanregung hochangeregte Schwingungszustände erzeugt werden, woraus wichtige Erkenntnisse für die Erforschung von unimolekularen Reaktionen auf der Grundlage statistischer Theorien gewonnen werden. Aus den Untersuchungen ergeben sich auch Resultate hinsichtlich allgemeiner Eigenschaften quantendynamischer Systeme, die im Zusammenhang mit der Irregularität der Dynamik stehen.

Es wird ein Vorschlag für eine analytische, auf einer störungstheoretischen Behandlung beruhende Lösung des "Inversionsproblems" der Dynamik der CH-Gruppe in CHX_3 Molekülen unterbreitet. Das Ergebnis ist vorläufig nur halb quantitativ, wobei aber einige Aspekte der numerischen Lösung, insbesondere die Modenstruktur der Eigenfunktionen erklärt werden können.

ABSTRACT

The time-dependent quantum vibrational dynamics of polyatomic molecules on the electronic ground state potential surface is studied. The investigations concern the wavepacket motion of the CH group in CHX_3 compounds which is calculated by solving the time-dependent Schrödinger equation for molecules both under isolation and in the presence of an intense monochromatic electromagnetic field. The realistic model Hamiltonian was derived from high resolution spectroscopy and ab initio calculations.

Highly excited vibrational states can be generated by IR-multiphoton excitation of the strongly absorbing CH group. From their dynamics important results for the study of unimolecular reactions based on statistical theories are obtained. Some aspects concerning the irregularity of quantum dynamics are discussed from a general point of view.

A proposal for an analytic solution of the "inversion problem" for the potential of the CH group in CHX_3 compounds is made. Although the results are only semi quantitative, a qualitative explanation for the nodal structure of the eigenfunctions based on a perturbation calculation is given.