



Doctoral Thesis

Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Schwingungsdynamik des Dideuteromethylfluorids

Author(s):

Luckhaus, David

Publication Date:

1991

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000611891> →

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. 9536

Professor Martin Quack
ETH, Laboratorium für
Physikalische Chemie
CH-8092 Zürich
Switzerland
Tel. (01) 256 44 21



Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur
Schwingungsdynamik des Dideuteromethylfluorids

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
David Luckhaus
Diplomchemiker, Universität Göttingen
geboren am 16. Dezember 1961
deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. M. Quack, Referent
Prof. Dr. A. Bauder, Korreferent

Zürich 1991

Abstract

The FTIR spectrum of CD₂HF has been measured between 20 cm⁻¹ and 14000 cm⁻¹ with a resolution of up to 0.0024 cm⁻¹. The rotational structure in the essentially Doppler limited spectra of the fundamental region could almost completely be analysed using a computer program developed in this work to combine the fit and simulation of rovibrational spectra for arbitrary couplings with an essentially automatic assignment procedure. Starting from ab initio (triple zeta, MP2) predictions of harmonic Coriolis coupling parameters and transition dipole moments the complex rotational structure of the four lowest fundamentals around 1000 cm⁻¹ ($\nu_9, \nu_6, \nu_5, \nu_4$), which is of importance for IR laser experiments, was completely analysed for the first time. The final results are in good agreement with the ab initio predictions.

Based on the complete rotational analysis of the two lowest polyads (N=1/2 : ν_8, ν_3 ; N=1 : $2\nu_8, \nu_8 + \nu_3, 2\nu_3, \nu_1$) and with the help of ab initio predictions the vibrational structure of the CH–chromophore spectrum was analysed up to polyad N=5. The ab initio predictions of the overtone spectrum were obtained within a three dimensional normal coordinate model for the CH–chromophore. Based on a discrete representation of the Hamiltonian on a grid a variational method was developed which is well suited for the calculation of vibrationally highly excited states within low dimensional subspaces in *arbitrary*, e.g. also curvilinear, coordinates. Potential energy and dipole moment surfaces were constructed on a grid with 25000 points from about 500 ab initio (triple zeta, MP2) points using spline interpolation. After scaling the potential surface by large CI calculations ab initio vibrational wavenumbers exceeded the experimental values only by about 1%. The predicted intensity distribution was in good agreement with the observed spectrum thus enabling the vibrational analysis by band envelope simulations.

The fit of both the calculated and the experimental spectra by an effective Hamiltonian with similar parameter sets confirmed the dominating role of Fermi and Darling-Dennison resonances for the vibrational dynamics of the CH–chromophore even in the environment of low symmetry and correspondingly higher effective density of states. In particular the exceptionally fast vibrational redistribution between the CH-stretching and bending vibrations on a time scale of 100 fs could be demonstrated.

Zusammenfassung

Das FTIR-Spektrum von CD_2HF wurde zwischen 20 cm^{-1} und 14000 cm^{-1} mit einer Auflösung von bis zu 0.0024 cm^{-1} aufgenommen. Die Rotationsstruktur der im wesentlichen Doppler-begrenzten Spektren des Grundtonbereiches konnte fast vollständig analysiert werden. Hierzu wurde ein allgemein anwendbares Computerprogrammpaket entwickelt, das die Anpassung und Simulation von Rotations-schwingungsspektren für beliebige Kopplungen mit einer weitgehend automatischen Zuordnungsprozedur verbindet. Ausgehend von hier zunächst in harmonischer Näherung berechneten ab initio (Triple-Zeta, MP2) Vorhersagen der Coriolis-Kopplungsparameter und Übergangsdipolmomente gelang so erstmals die vollständige Analyse der komplizierten Rotationsstruktur der vier tiefsten, miteinander gekoppelten Grundtöne um 1000 cm^{-1} ($\nu_9, \nu_6, \nu_5, \nu_4$), was von praktischer Bedeutung für IR-Laserexperimente ist. Die erhaltenen Resultate stimmten gut mit der ab initio Vorhersage überein.

Die Schwingungsstruktur des CH-Chromophorspektrums wurde auf der Grundlage der vollständigen Rotationsanalyse der ersten beiden Polyaden ($N=1/2: \nu_8, \nu_3$; $N=1: 2\nu_8, \nu_8 + \nu_3, 2\nu_3, \nu_1$) und von ab initio Vorhersagen bis zur Polyade $N=5$ analysiert. Für die ab initio Vorhersage des Obertonspektrums im Rahmen eines dreidimensionalen Normalkoordinatenmodelles für den CH-Chromophor wurde eine Variationsmethode entwickelt, die auf einer diskreten Darstellung des Hamiltonoperators auf einem Gitter beruht und sich allgemein für die Berechnung hochangeregter Schwingungszustände im Rahmen niedrigdimensionaler Separationsansätze in *beliebigen*, insbesondere auch krummlinigen Koordinaten eignet. Potential- und Dipolflächen wurden ausgehend von 500 ab initio (Triple-Zeta, MP2) berechneten Punkten durch Splineinterpolation auf einem Gitter mit 25000 Punkten erzeugt. Die Skalierung der Potentialfläche anhand großer CI-Rechnungen lieferte schließlich Schwingungswellenzahlen, die durchwegs nur noch um etwa 1% über den experimentellen Werten liegen. Die vorhergesagte Intensitätsverteilung stand in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum, dessen Analyse daher durch Simulation von Bandenkonturen möglich wurde.

Die Anpassung berechneter und experimenteller Spektren durch einen effektiven Hamiltonoperator mit gut übereinstimmenden Parametersätzen bestätigt die beherrschende Rolle der Fermi- und Darling-Dennison-Resonanzen für die Schwingungs-dynamik des CH-Chromophors auch in der Umgebung niedriger Symmetrie und entsprechend höherer effektiver Zustandsdichten. Insbesondere ließ sich die außerordentlich schnelle Umverteilung der Schwingungsenergie zwischen den CH-Streck- und Knick-schwingungen auf einer typischen Zeitskala von 100 fs zeigen.