



Doctoral Thesis

Tunneldynamik und Paritätsverletzung in chiralen und achiralen Molekülen

Author(s):

Prentner, Robert

Publication Date:

2013

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009933866> →

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. 20935

Tunneldynamik und Paritätsverletzung in chiralen und achiralen Molekülen

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

ROBERT PRENTNER

MSc ETH, MA ETH

geboren am 26. Juli 1984

österreichischer Staatsbürger

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. Dr. *h.c.* M. Quack, Referent

Prof. Dr. F. Merkt, Korreferent

2013

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat die Berechnung der Quantendynamik einiger exemplarischer Moleküle zum Ziel. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Stereomutationsdynamik gelegt, welche durch den Tunneleffekt vermittelt wird. Zudem soll die Frage untersucht werden, inwieweit die elektroschwache Wechselwirkung Einfluss auf die Stereomutationsdynamik ausübt, und wenn sie dies tut, wie der zu erwartende Effekt gemessen werden kann. Da die entscheidenden Grössen, wie die Tunnelaufspaltungen und die Paritätsverletzung, von sehr geringer Grössenordnung sind, müssen Verfahren angewandt werden, die zwar einerseits oft Näherungen darstellen, andererseits aber mit sehr grosser Präzision ausgeführt werden können.

Die Quantendynamik wird in einem zweistufigen Verfahren berechnet. Zuerst müssen die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen des isolierten Moleküls berechnet werden. Hierzu wird die Methode des Reaktionspfadshamiltonoperators (RPH) verwendet, bei der ein ausgewählter Freiheitsgrad quantenmechanisch exakt beschrieben und adiabatisch an die übrigen Freiheitsgrade gekoppelt wird, welche üblicherweise als harmonische Oszillatoren behandelt werden.

Die RPH-Methode ist geeignet, hochdimensionale Schwingungsprobleme zu lösen, bei denen ein volldimensionales Lösungsverfahren heute und in absehbarer Zukunft nicht möglich ist. Besonders die Tunnelaufspaltungen können von der RPH-Näherung mit grosser Genauigkeit vorausgesagt werden. Als Beispiele werden Schwingungseigenwerte von Phenol und mit Deuterium und Fluor substituierten Anilinen berechnet und mit Ergebnissen hochaufgelöster spektroskopischer Messungen verglichen, wobei ohne Anpassung von Parametern eine gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. Für *ortho*-Deuterophenol wird das interessante Phänomen der Tunnelschaltung quantitativ vorhergesagt. Es wird ausserdem gezeigt, wie die RPH-Methode erweitert werden kann, falls die Anharmonizität in den zum Reaktionspfad orthogonalen Freiheitsgraden nicht mehr vernachlässigt werden kann. Explizit behandelt werden dabei einfach-deuterierte Aniline und Fluoroaniline.

Um die Rotationsschwingungsniveaus kleiner Systeme für niedrige Rotationsquantenzahlen zu berechnen, wird der Schwingungshamiltonoperator aus der RPH-Näher-

ung in Verbindung mit effektiven Rotationshamiltonoperatoren verwendet. Für die Moleküle Wasserstoffperoxid, H-O-O-H (H_2O_2), und Dichlordioxid, Cl-O-O-Cl (Cl_2O_2), findet jeweils der Hamiltonoperator eines asymmetrischen Kreisels mit Zentrifugalverzerrungen 4. und 6. Ordnung in S -reduzierter Darstellung Verwendung. Zusätzlich wird der Einfluss der paritätsverletzenden elektroschwachen Wechselwirkung störungstheoretisch behandelt.

Mit Hilfe der Rotationsschwingungsniveaus kann in einem zweiten Schritt die zeitabhängige Schrödingergleichung gelöst und Stereomutations- und Tunnelprozesse untersucht werden, zuerst in prototypischen Modellsystemen, danach ausführlicher in den Molekülen H_2O_2 und Cl_2O_2 mit und ohne kohärente Feldanregung. Dafür wird eine Erweiterung der quasisresonanten Näherung verwendet. Für die Anregung werden Laserpulse verwendet, deren Trägerfrequenzen zeitlich moduliert werden. Dies führt zu einer selektiven Anregung mit optimalem Populationstransfer zwischen Zuständen, welche entweder chiral oder Zustände wohldefinierter Parität nahe der Stereomutationsbarriere sind. Es werden mehrere Arten von tunnelinduzierter Stereomutationsdynamik als dynamische Grenzfälle untersucht und in Bezug auf Molekül- und Feldparameter diskutiert.

Ein sehr grundlegender Aspekt der Physik ist Thema des letzten Abschnitts. Hier soll der Einfluss der elektroschwachen Wechselwirkung auf die Dynamik axial chiraler Moleküle untersucht werden. Diese Arbeit beinhaltet eine erste quantitative Simulation eines möglichen Experiments zur Messung der paritätsverletzenden Wechselwirkung in chiralen Molekülen. Das Experiment basiert auf der Population eines Superpositionszustandes chiraler Eigenzustände, welcher in einem Zweischnitt-Verfahren präpariert wird. Es wurde vor beinahe 30 Jahren vorgeschlagen und befindet sich nun in einem Stadium, in dem es möglich ist, es in den nächsten Jahren erfolgreich durchzuführen. Diese Arbeit dient hierfür als (theoretische) Machbarkeitsstudie.

Abstract

The goal of this work is the calculation of the quantum dynamics of some exemplary molecular systems. In particular, we concentrate on the stereomutation dynamics due to the tunnel effect. Furthermore, the question to which extent the electroweak interaction is important for the dynamics of stereomutation shall be discussed. The important quantities, like the tunneling splittings and the parity violating energy differences, are very small. Therefore, approximate but at the same time numerically precise methods must be used.

The dynamics was studied using a two-stage approach based on the calculation of eigenenergies and eigenfunctions of the isolated molecule. The method chosen was the Reaction Path Hamiltonian (RPH) approximation which treats a single degree of freedom exactly and couples it adiabatically to the other degrees of freedom, usually treated as harmonic oscillators.

The RPH-method is well suited to solve vibrational problems of high dimension, where an exact treatment is impossible using today's computer power. Also, the calculation of tunneling splittings can be accurately done within the RPH-approximation. Examples treated in this work are the vibrational modes in phenol and fluorinated anilines which are then compared to experimental data from high-resolution spectroscopy. We find generally good agreement of experiment and theory without any adjustment of parameters. For *ortho*-deuterophenol we predict the interesting phenomenon of tunneling switching quantitatively. It shall also be demonstrated how the RPH-method can be extended to cases where the anharmonicity of the adiabatically coupled degrees of freedom becomes important. The cases of mono-deuterated anilines and fluoroanilines were studied explicitly.

To calculate rovibrational levels of small molecular systems the vibrational RPH-method is used together with effective rotational Hamiltonians. This is done for hydrogen peroxide, H-O-O-H (H_2O_2), and dichlorine dioxide, Cl-O-O-Cl (Cl_2O_2), using centrifugal distortions of 4th and 6th order in the S -reduced representation. In addition, the influence of the parity violating weak interaction is treated by perturbation theory.

Using the rotational-vibrational levels, the time-dependent Schrödinger equation is solved to investigate stereomutation and tunneling processes, first in molecular model systems and then, more extensively, in H_2O_2 and Cl_2O_2 with and without laser excitation. An extended version of the quasidegenerate approximation which treats frequency modulated laser pulses is presented in this work. This makes it possible to study the selective excitation of rovibrational states with optimal population transfer between states which are either chiral states or states of well-defined parity near the stereomutation barrier. Different kinds of tunneling induced stereomutation processes are investigated and discussed with respect to molecular and laser field parameters.

The study of a more fundamental aspect of physical theory is the topic of the final chapter, i.e. the effect of the electroweak parity violating interaction on the quantum dynamics of axially chiral molecules. This work presents the first quantitative simulation of a possible measurement of parity violation in chiral molecules. It is based on the population of a superposition state of chiral eigenstates which is prepared by a two-step process. The experiment has been proposed almost 30 years ago. Now it has reached a stage where it can be realized. The simulation in this work serves as (theoretical) proof of principle.