ETH zürich

ETH Library

The Infrared Spectrum of Methane

Doctoral Thesis

Author(s):
Niederer, Johannes M. G.

Publication date:
2012

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-007316862

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. 19829

The Infrared Spectrum of Methane

A dissertation submitted to the
ETH Zürich

for the degree of
Doctor of Sciences ETH Zürich

presented by

JOHANNES MARTIN GABRIEL NIEDERER
Dipl. Natw. ETH
born on September 12, 1978
citizen of Trimmis, GR

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dr. *h.c.* M. Quack, examiner
Prof. Dr. F. Merkt, co–examiner
Dr. V. Boudon, co–examiner

2011

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Gruppe um Martin Quack an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich und in Zusammenarbeit mit Vincent Boudon an der Université de Bourgogne in Dijon durchgeführt. Die Arbeit widmet sich der Behandlung eines Moleküls tetraedrischer Symmetrie — Methan — und liefert neue Erkenntnisse, die für weiterführende Arbeiten in verschiedensten Forschungsgebieten von grosser Bedeutung sind. Motivation und wissenschaftlicher Zusammenhang werden im ersten Kapitel erörtert.

Das zweite Kapitel bietet eine Einführung in die experimentelle Methode der höchstauflösenden Infrarot–Spektroskopie weiter Spektralbereiche. Die grundlegenden Prinzipien werden besprochen und an Beispielen die Terminologie erarbeitet, welche schliesslich in den Anwendungen (Kapitel 4–7) verwendet wird. Am Schluss des zweiten Kapitels wird der experimentelle Aufbau des Instrumentes an der ETH in Zürich beschrieben. Der Prototyp einer jetzt kommerziell erhältlichen Version ist augenblicklich der weltweit höchstauflösende FTIR–Spektrometertyp ($\delta\widetilde{\nu} \approx 0.00062\,\mathrm{cm}^{-1}$), abgesehen von einem neuen Prototypen unserer Gruppe an der Swiss Light Source (SLS). Sämtliche für die vorliegenden Arbeit relevanten Experimente wurden an diesem Instrument durchgeführt. Die Aufnahmen überdecken fast das gesamte Spektrum von $^{12}CH_4$ und $^{13}CH_4$ im Infrarot zwischen 900 und $12000\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Das Kapitel 3 befasst sich mit theoretischen Grundlagen zur quantenmechanischen Beschreibung von Molekülen unter Ausnutzung der fundamentalen Symmetrien. Die logische Struktur zur Bezeichnung allgemeiner molekularer Wellenfunktionen wird erarbeitet und in neuem Licht betrachtet. Die Nomenklatur für die Bezeichnung von Wellenfunktionen ist eine seit Jahrzehnten diskutierte und weiterhin aktuelle Problematik, hervorgerufen durch die Schwierigkeit, klassische physikalische Weltbilder mit der quantenmechanischen Betrachtungsweise zu vereinen. In dieser Arbeit werden die Termsymbole mit der Parität (nach Quack) sowie mit dem Pauli–Prinzip verknüpft. Weiterhin wird die in dieser Arbeit verwendete Analysemethode

im Detail beschrieben und das zugrunde liegende Konzept der Theorie auf das mathematische Fundament gestellt, welches deren Verständnis und Potential hinsichtlich einer allgemeinen Behandlung von Molekülen offenbart. Dieses Rückgrat ist in der fachspezifischen Literatur ganz ausgeblendet und wird hier so formuliert, dass die Möglichkeiten zur Weiterentwicklung der Methode klar werden. Der gruppentheoretische Ansatz wurde vorwiegend in Dijon erarbeitet und für einige Molekülklassen ausgewählter Symmetrie im XTDS Software–Paket implementiert. Die Software ist online und frei zugänglich und stellt gegenwärtig das weitaus genaueste Werkzeug für die Simulation und Analyse von rotationsaufgelösten Methan–Spektren dar.

Das vierte Kapitel ist der Relaxation der Kernspinisomere von $^{12}CH_4$ gewidmet. Die Spektren wurden mit Hilfe einer Kühlzelle unter Fliessbedingungen aufgenommen, welche es erlaubt, gasförmige Stoffe einem thermischen Gradienten auszusetzen. Mit dieser Methode ist es im Experiment gelungen, die Symmetrierassen von Methan in einer Populationsverteilung zu präparieren, welche nicht dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Die Theorie zur Beschreibung derartiger Spektren wurde in früheren Arbeiten entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Gleichungen im XTDS Software–Paket implementiert. Sie sind in Kapitel 4.2 hinsichtlich einer vereinfachten Implementierung präzise formuliert. Die Spektren wurden im Bereich der ν_3 Bande um deren Zentrum bei $3019.4930(1)\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufgenommen und konnten mit effektiven rotatorischen Temperaturen von ungefähr 16 und 27 K unter der Annahme einer Temperaturverteilung der Kernspin–Symmetrierassen bei $T_\mathrm{s} \approx 300\,\mathrm{K}$ reproduziert werden. Die Druck– und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des He–CH_4 Systems liefern eine Abschätzung der Residenzzeit der kalten $^{12}CH_4$ Moleküle in der Kühlzelle von der Grössenordnung einiger Zehntelsekunden. Die Experimente zeigen, dass die Isomere der Kernspin–Symmetrierassen auf dieser Zeitskala nicht ins Gleichgewicht relaxieren. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen entsprechen die berechneten Residenzzeiten also unteren Schranken der Umwandlungszeit. Im Vergleich zu diesen Werten ist die Residenzzeit von kaltem CH_4 Molekülen in einem typischen Überschall–Molekülstrahl–Experiment 1000 bis 6000 Mal kleiner. Die Anzahl der Stösse eines CH_4 Moleküls während der Residenzzeit in der Kühlzelle (vornehmlich mit He Atomen) liegt ungefähr zwischen 10^5 und einigen 10^6.

Das Kapitel 5 widmet sich der globalen Analyse des Methan–Isotopomers $^{13}CH_4$ bis zur Pentade. Sie beinhaltet die simultane Analyse der drei tiefstliegenden Polyaden (spektrale Bereiche naheliegender Vibrationszustände) im Bereich von 0-3300 cm^{-1}; den Grundzustand (Monade), die Dyade (1000-1800 cm^{-1}, 2 Vibrationszustände, 2 Subniveaus) und die Pentade (2700-3300 cm^{-1}, 5 Vibrationszustände, 9 Subniveaus). Im Be-

reich der Pentade wurden neue, rotationsaufgelöste Fourier Transformations Infrarot (FTIR) Spektren mit sehr hoher spektraler Auflösung aufgenommen (besser als $0.001\,\mathrm{cm}^{-1}$ instrumentelle Bandbreite, unapodisiert), sowohl bei $300\,\mathrm{K}$ als auch bei $80\,\mathrm{K}$. Früher untersuchte Bereiche (z.B. im Rahmen der älteren FTIR–Spektren vom Kitt Peak National Solar Observatory in Arizona) wurden selektiv neu vermessen, um über konsistente experimentelle Daten zu verfügen, gemessen an einem einzigen Instrument. Diese wurden mit Daten von früheren Arbeiten ergänzt. Im Bereich der Dyade mit Daten von FTIR– und Laser–Absorptions–Spektren, im Bereich der Pentade mit Daten von Raman–Experimenten sowie mit Daten von Mikrowellen–Experimenten (Rotationsübergänge innerhalb der Monade und der Dyade). Für die Anpassung des Modells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden insgesamt 4126 zugeordnete Quantenübergänge bis $J'' = 22$ verwendet. Die Anpassung ist durch die folgenden globalen mittleren quadratischen Abweichungen d_{rms} charakterisiert; $6.3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die Dyade und $4.6 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die Pentade. Die globale Analyse stellt gegenüber der vorhergehenden lokalen Analyse der Pentade ($d_{\mathrm{rms}} = 7.1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für 1215 zugeordnete Quantenübergänge bis $J'' = 13$) eine grosse Verbesserung dar.

In Kapitel 6 wird die erste lokale Analyse der dritten Polyade von $^{13}CH_4$, die Analyse der Oktade (8 Vibrationszustände, 24 Subniveaus) im Bereich 3700-4700 cm^{-1} vorgestellt. Neue FTIR–Spektren wurden bei $80\,\mathrm{K}$ mit sehr hoher Auflösung aufgenommen (besser als $0.001\,\mathrm{cm}^{-1}$ instrumentelle Bandbreite, unapodisiert). Insgesamt wurden 1144 neu zugeordnete Quantenübergänge bis $J'' = 9$ für die Anpassung verwendet, die mit einer mittleren quadratischen Abweichung von $d_{\mathrm{rms}} = 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ reproduziert werden können. Die Position von sieben Bandenzentren sind in den Spektren identifiziert und mit sehr hoher Genauigkeit, mit Unsicherheiten zwischen 0.0001 und $0.001\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt. Weiterhin wird gezeigt, dass die Resultate von Variationsrechnungen auf multidimensionalen Potentialflächen zur Analyse experimenteller Spektren hinreichend genau sind, um mit der hier verwendeten Analysemethode kombiniert zu werden.

Kapitel 7 gibt einen Überblick über eine partielle Analyse unserer Daten, die sich bis ca. $12000\,\mathrm{cm}^{-1}$ erstrecken. Die Schlussfolgerungen der einzelnen Anwendungen (Kapitel 4–7) sind jeweils am Schluss der Abschnitte aufgeführt und werden im letzten Kapitel in den Kontext der Schlussfolgerungen der gesamten Arbeit gestellt.

Abstract

The present work has been performed in the research group of Martin Quack at the Swiss Federal Institute of Technology (ETH) in Zürich and in collaboration with Vincent Boudon at the University of Burgundy in Dijon. The thesis is dedicated to the quantum mechanical treatment of a molecule with tetrahedral symmetry — methane. New insights are provided, which are of great importance in various fields of science. The motivation as well as the scientific context are discussed in Chapter 1.

Chapter 2 provides an introduction to the experimental methods of high–resolution spectroscopy of broad spectral regions in the infrared. The fundamental principles as well as the nomenclature are described and defined as they are used further on. The experimental setup is presented, a spectrometer in combination with a cryogenic cooling system, which represents a very powerful instrumentation. The spectrometer is the prototype of the currently most powerful instrument, which is commercially available ($\delta\widetilde{\nu} \approx 0.00062\,\mathrm{cm}^{-1}$ instrumental band width), disregarding a new prototype of the Quack group, which is connected to synchrotron radiation, the Swiss Light Source (SLS). All spectra shown in this work have been recorded with this setup. New spectra cover almost the whole infrared from 900 up to $12000\,\mathrm{cm}^{-1}$ for both $^{12}CH_4$ and $^{13}CH_4$.

Chapter 3 is dedicated to the quantum theory of molecules in relation to fundamental symmetries, which provide both an unambiguous labelling scheme as well as a powerful tool for the simulation of rovibrational spectra. The labelling of molecular rovibrational levels is elaborated shedding new light on a long standing problem: labelling schemes have been discussed for decades and remain disputed as the problem situates itself in the realm of the real world interpretation of quantum theory. The labels are connected to parity (following Quack) and the Pauli–exclusion principle. Furthermore, the Dijon algebraic approach is presented and placed on its profound mathematical basis, providing insights into the power of the approach with regard to a general treatment of arbitrary interaction phenomena in molecules. The group theoretical approach was mainly elaborated in the Dijon group and im-

plemented there in the XTDS software package, which is freely available on the web. Currently it is the most accurate tool for reproducing rovibrational spectra of methane in very broad spectral regions.

In Chapter 4 we study the relaxation of nuclear spin isomers of methane $^{12}CH_4$ in the gas phase at very low temperature. Due to a rapid non–equilibrium cooling process in an enclosive flow cooling cell, non–thermal populations of the nuclear spin isomers have been obtained. The theory for the simulation of such spectra has been elaborated in previous studies. Within the present study the equations are implemented in our version of the XTDS software package. In addition, the equations are concisely defined and stated for convenient implementation. The spectra were recorded for the ν_3 band of $^{12}CH_4$ around its center at $3019.4930(1)\,\mathrm{cm}^{-1}$. They could be reproduced with effective rotational temperatures of approximately 16 and $27\,\mathrm{K}$, assuming conservation of nuclear spin symmetry upon cooling. The temperature and pressure dependence of the diffusion coefficient of the He–CH_4 system provides an estimate for the residence times of cooled CH_4 molecules in the experimental setup in the $100\,\mathrm{ms}$ range. On these time scales the experiments show nuclear spin symmetry in methane to be conserved. The residence times represent thus lower bounds for the inter–conversion time in methane under these conditions. Compared to these values, the residence time of a cooled CH_4 molecule is 1000 to 6000 times lower in the collision zone of a typical supersonic jet expansion. The number of collisions of a CH_4 molecule during the residence time in the cooling cell (predominantly with He atoms) is in the order of 10^5 up to 10^6.

In Chapter 5 the global analysis of methane $^{13}CH_4$ lines from high resolution rovibrational spectra including highly accurate line positions in the region 0-3300 cm^{-1} is reported. The analysis covers three polyads: the ground state monad (rotational levels), the dyad (1000-1800 cm^{-1}, 2 vibrational levels, 2 sublevels) and the pentad (2700-3300 cm^{-1}, 5 vibrational levels, 9 sublevels). New Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the pentad region have been recorded with very high resolution (better than $0.001\,\mathrm{cm}^{-1}$ instrumental bandwidth, unapodized) at room temperature and at $80\,\mathrm{K}$. Spectral ranges covered by existing spectra previously recorded (*e.g.* with the FTIR spectrometer at the National Solar Observatory on Kitt Peak in Arizona) were remeasured selectively to provide a consistent set of spectra in the pentad region from the same source. These data were combined with previously reported data from FTIR and laser absorption in the dyad region, as well as stimulated Raman and high-resolution microwave spectra. A total of 4126 line positions up to $J'' = 22$ were used in the least squares adjustment, which is characterized by the following global root mean square deviations d_{rms} for the line positions; $6.3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$ for the dyad and $4.6 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ for the pen-

tad. This analysis represents a large improvement over the previous one with $d_{\mathrm{rms}} = 7.1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ involving 1215 experimental line positions throughout $J'' = 13$.

Chapter 6 provides the first local analysis of the third polyad of methane $^{13}\mathrm{CH}_4$, the octad (8 vibrational levels, 24 sublevels) in the region 3700-4700 cm^{-1}. New spectra of the octad region have been recorded with very high resolution (better than 0.001 cm^{-1} instrumental bandwidth, unapodized) at 80 K. This analysis represents the first simultaneous analysis of the entire octad region for $^{13}\mathrm{CH}_4$, involving 1144 experimental line positions throughout $J'' = 9$. The line positions are reproduced with a root mean square deviation of $d_{\mathrm{rms}} = 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Highly accurate experimental values of 7 vibrational sublevels were obtained with uncertainties between 0.0001 and 0.001 cm^{-1}. It is also shown, that the results from variational methods on multidimensional potential energy hypersurfaces are sufficiently accurate to be used for our analysis in combination with the method provided by the XTDS software package.

Chapter 7 provides an overview over a partial analysis of our data extended to 12000 cm^{-1}. Conclusions are drawn at the end of each section (Chapter 4–7) while Chapter 8 is dedicated to the conclusions of the entire work in the context of the state–of–the–art in the field.