ETH zürich

ETH Library

Hochauflösende interferometrische FTIR-Absorptionsspektroskopie und die Untersuchung von Relaxationsprozessen im freien Ueberschallstrahl

Doctoral Thesis

Author(s):
Amrein, Andreas Heinrich

Publication date:
1990

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000541340

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. 9051

Hochauflösende interferometrische FTIR-Absorptionsspektroskopie und die Untersuchung von Relaxationsprozessen im freien Überschallstrahl

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

vorgelegt von
Andreas Heinrich Amrein
Dipl. Chem. ETH
geboren am 19. August 1956
von Eich, Luzern

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

Zürich 1990

Abstract

In combination with the interferometric Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer a jet–FTIR system has been constructed. It allows for a direct recording of broadband high resolution absorption spectra of molecules which are cooled in a continuous flow supersonic free jet expansion in the gas phase. At the maximum, non apodized resolution of 0.0024 cm^{-1} a range of up to about 650 cm^{-1} is covered in a single experiment (limited by the vector processor). Nozzle and gas supply tube of the jet are heatable to about 450 K. Pin hole nozzles of 100 to 200 μm diameter and a 5 μm × 3 mm slit nozzle were used. Stagnation pressure varied between 0.7 and 7 bar while the background pressure in the vacuum chamber was about 8 μbar.

The relaxation of nuclear spin, rotational, vibrational and electronic degrees of freedom during the adiabatic cooling of the molecules in the free supersonic expansion is discussed by means of jet spectra of neat CO (6 – 13 K; $\tilde{\nu}$ = 2143 cm^{-1}) , N_2O (16 K/$\leq$ 180 K; $\tilde{\nu}_1$ = 1285 cm^{-1}), NO (17 K; $\tilde{\nu}$ = 1876 cm^{-1}), CH_4 (11 – 36 K; $\tilde{\nu}_3$ = 3020 cm^{-1}), C_2H_2 (31 K; $\tilde{\nu}_3$ = 3295 cm^{-1}, $\tilde{\nu}(\nu_2+\nu_4+\nu_5)$ = 3282 cm^{-1}) and CH_3CCH (50 K/ $\leq$ 150 K; $\tilde{\nu}_1^0$(eff) = 3335.0601(3) cm^{-1}). (In parenthesis typical rotational/ vibrational temperatures are given.) In contrast to vibrational relaxation, rotational and electronic relaxation were very efficient in the molecules investigated. The experiments are consistent with conservation of nuclear spin symmetry. The significant simplification of the spectra and correspondingly of the band analysis is demonstrated for the spectra of neat CHF_3 (40 K; $\tilde{\nu}_1$ = 3034 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2$ = 1142 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_5$ = 1158 cm^{-1}, $\tilde{\nu}(\nu_3+\nu_6)$ = 1208 cm^{-1}), $CC\ell F_3$ (35 K/240 K; $\tilde{\nu}_1^0$(eff) = 1108.35771(11)/ 1108.02673(15) cm^{-1}, $\tilde{\nu}^0_{eff}(\nu_1+\nu_6-\nu_6)$ = 1106.76844(21) / 1106.45414(48) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4^0$ = 1216.75843(7) / 1216.71990(12) cm^{-1} for $^{35}C\ell/^{37}C\ell$), $CBrF_3$ (45 K / 230 K; $\tilde{\nu}_1^0$ = 1084.76896(14) / 1084.52140(11) cm^{-1}, $\tilde{\nu}^0_{eff}(\nu_1+\nu_6-\nu_6)$ = 1083.52920(16) / 1083.28457(16) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(2\nu_5^0)$ = 1095.62645(23) / 1095.49576(28) cm^{-1}, $\tilde{\nu}^0_{eff}(\nu_2+\nu_3)$ = 1120.04817(7) / 1117.99722(9) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4^0$ = 1209.39632(15) / 1209.39021(17) cm^{-1} for $^{79}Br/^{81}Br$), CF_3I (45 K; $\tilde{\nu}_1^0$ = 1075.658(4) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(\nu_3+3\nu_6^{-3})$ = 1073.758(15) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(2\nu_5^0)$ = 1080.1502(9) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4^0$ = 1187.627505(89) cm^{-1}), $CC\ell_3F$ ($\tilde{\nu}_4$ = 849 cm^{-1}) and $CHC\ell F_2$ (50 K / $\leq$ 200 K; $\tilde{\nu}_3^0$ = 1108.7292(1) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4^0$ = 809.2725(8) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_8^0$ = 1127.7854(1) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(2\nu_6)$ $\simeq$ 829.062 cm^{-1} for $^{35}C\ell$ and $\tilde{\nu}_0(2\nu_6)$ $\simeq$ 820.900 cm^{-1} for $^{35}C\ell$). This allowed for a first detailed analysis of several vibration rotation bands of these freons. The results are important with respect to IR–multiphoton excitation, IR–laser chemistry, and atmospheric chemistry and physics.

First jet–FTIR measurements of C_4HF_9 in the $7-10\ \mu m$ and $3\ \mu m$ spectral ranges are discussed with respect to the investigation of intramolecular vibrational dynamics in large polyatomic molecules. Relaxation in the free expansion of neat C_4HF_9 turned out to be rather inefficient ($T \simeq 200$ K).

The variety of molecules and frequency ranges investigated demonstrate the versatility of the jet–FTIR system.

Zusammenfassung

In Kombination mit dem interferometrischen Fourier–Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) BOMEM DA.002 wurde ein Jet–FTIR–System aufgebaut. Damit können durch direkte Messung breitbandige, hochaufgelöste Absorptionsspektren von im kontinuierlichen, freien Überschallstrahl gekühlten Molekülen in der Gasphase aufgenommen werden. Bei der maximalen, nicht apodisierten Auflösung von 0.0024 cm^{-1} (fwhm) beträgt der Messbereich für ein Experiment ca. 650 cm^{-1} (begrenzt durch den Vektorprozessor). Düse und Gaszuleitung des Jets können bis auf eine Temperatur von ca. 450 K geheizt werden. Es wurden Lochdüsen von 100 bis 200 μm Durchmesser und 5 $\mu m \times 3$ mm Schlitzdüsen eingesetzt. Der Gasdruck vor der Düse lag zwischen 0.7 und 7 bar, und der Hintergrunddruck in der Vakuumkammer betrug ca. 8 μbar.

Die Relaxation der Kernspin–, der Rotations–, der Schwingungsfreiheitsgrade und der elektronischen Freiheitsgrade bei der adiabatischen Abkühlung der Moleküle in der freien Expansion im Überschallstrahl wird diskutiert anhand der Jetspektren von reinem CO (6 – 13 K; $\tilde{\nu} = 2143\ cm^{-1}$) , N_2O (16 K/$\leq$ 180 K; $\tilde{\nu}_1 = 1285\ cm^{-1}$), NO (17 K; $\tilde{\nu} = 1876\ cm^{-1}$), CH_4 (11 – 36 K; $\tilde{\nu}_3 = 3020\ cm^{-1}$), C_2H_2 (31 K; $\tilde{\nu}_3 = 3295\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}(\nu_2+\nu_4+\nu_5) = 3282\ cm^{-1}$) und CH_3CCH (50 K/ $\leq$ 150 K; $\tilde{\nu}_1^0(eff) = 3335.0601(3)\ cm^{-1}$). (In Klammern sind typische Rotations–/Schwingungstemperaturen angegeben.) Im Gegensatz zur Schwingungsrelaxation waren die Rotationsrelaxation und die elektronische Relaxation in den untersuchten Molekülen sehr effizient. Die Experimente sind konsistent mit der Erhaltung der Kernspinsymmetrie. Die starke Vereinfachung der Spektren und die damit verbundene Erleichterung bei der Bandenanalyse wird demonstriert anhand der Spektren von reinem CHF_3 (40 K; $\tilde{\nu}_1 = 3034\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 1142\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}_5 = 1158\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}(\nu_3+\nu_6) = 1208\ cm^{-1}$), $CC\ell F_3$ (35 K/ 240 K; $\tilde{\nu}_1^0(eff) = 1108.35771(11)$ / $1108.02673(15)\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}^0_{eff}(\nu_1+\nu_6-\nu_6) = 1106.76844(21)$ / $1106.45414(48)\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}_4^0 = 1216.75843(7)$ / $1216.71990(12) cm^{-1}$ for $^{35}C\ell/^{37}C\ell$),

$CBrF_3$ (45 K / 230 K; $\tilde{\nu}_1^0$ = 1084.76896(14) / 1084.52140(11) cm^{-1}, $\tilde{\nu}^0_{eff}(\nu_1+\nu_6-\nu_6)$ = 1083.52920(16) / 1083.28457(16) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(2\nu_5^0)$ = 1095.62645(23) / 1095.49576(28) cm^{-1}, $\tilde{\nu}^0_{eff}(\nu_2+\nu_3)$ = 1120.04817(7) / 1117.99722(9) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4^0$ = 1209.39632(15) / 1209.39021(17) cm^{-1} für $^{79}Br/^{81}Br$), CF_3I (45 K; $\tilde{\nu}_1^0$ = 1075.658(4) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(\nu_3+3\nu_6^{-3})$ = 1073.758(15) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(2\nu_5^0)$ = 1080.1502(9) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4^0$ = 1187.627505(89) cm^{-1}), $CC\ell_3F$ ($\tilde{\nu}_4$ = 849 cm^{-1}) und $CHC\ell F_2$ (50 K / $\leq$ 200 K; $\tilde{\nu}_3^0$ = 1108.7292(1) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4^0$ = 809.2725(8) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_8^0$ = 1127.7854(1) cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0(2\nu_6)$ $\simeq$ 829.062 cm^{-1} für $^{35}C\ell$ und $\tilde{\nu}_0(2\nu_6) \simeq$ 820.900 cm^{-1} für $^{35}C\ell$). Sie ermöglichte die erste detaillierte Analyse verschiedener Schwingungsrotationsbanden dieser Freone. Die Resultate sind wichtig im Zusammenhang mit IR–Vielphotonenanregung, IR–Laserchemie, Atmosphärenchemie und –physik.

Erste Jet–FTIR–Messungen an C_4HF_9 im 7 – 10 μm– und 3 μm–Bereich werden bezüglich ihrer Bedeutung für die Untersuchung der intramolekularen Schwingungsdynamik in sehr grossen, vielatomigen Molekülen diskutiert. Es zeigte sich, dass die Relaxation bei der freien Expansion des reinen C_4HF_9 wenig effizient ist (T $\simeq$ 200 K).

Die verschiedenen untersuchten Moleküle und Frequenzbereiche demonstrieren die vielseitige Anwendbarkeit des Jet–FTIR–Systems.