ETH zürich

ETH Library

Infrarotspektroskopie und Quantendynamik der Stereomutation von Anilin und H2O2 und ihren Isotopomeren

Doctoral Thesis

Author(s):
Fehrensen, Friedrich Benjamin

Publication date:
1999

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-003870982

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. 13253

Infrarotspektroskopie und Quantendynamik der Stereomutation von Anilin und H_2O_2 und ihren Isotopomeren

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

vorgelegt von
Friedrich Benjamin Fehrensen
Diplomchemiker, Universität Jena
geboren am 14. Juli 1969
Bürger von Langenthal (BE)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. M. Quack, Referent
Prof. Dr. F. Merkt , Korreferent

Zürich 1999

Abstract

The goal of the present thesis is the spectroscopic analysis, the full dimensional quantum treatment of large amplitude motions of large molecules in general, and the interpretation of the infrared spectroscopy and dynamics of aniline [1] and H_2O_2 [2] in particular.

Rovibrational spectra of the aniline isotopomers $C_6H_5NH_2$, C_6H_5NHD, $C_6H_5ND_2$, $C_6D_5NH_2$, C_6D_5NHD, and $C_6D_5ND_2$ were recorded from $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ to $12\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ with a resolution up to $0.004\,\mathrm{cm}^{-1}$.

The experimental techniques comprised:

1. Interferometric Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy with a minimum instrumental bandwidth of 0.0024 cm^{-1} (unapodised full width at half maximum, FWHM, 0.004 cm^{-1} with Hamming apodisation).

2. Isotopomer selective overtone spectroscopy (ISOS) by ionisation detected IR+UV double resonance of jet cooled aniline [3]. This new technique is very sensitive due to the ionisation detection and allows isotopomer selection by a time-of-flight mass spectrometer. ISOS has been applied for the first time to study jet cooled aniline (rotational temperature $\sim$5 K, vibrational temperature $\leq$20 K). The analysis of these spectra allowed an estimation of the intramolecular vibrational redistribution (IVR) time to be $\tau_{\mathrm{IVR}} \geq 2.5$ ps at the $N = 2$ excited levels of the NH stretching vibrations.

The approximate quasiadiabatic theory using a Reaction Path Hamiltonian (RPH) for the treatment of large amplitude motions of large molecules is compared to a full "numerically exact" 6D calculation for hydrogen peroxide [2]. The results were calculated on the same full-dimensional global potential hypersurface, and therefore a direct comparison showing good agreement validates the approximate approach.

The RPH applied to aniline and H_2O_2 provided:

1. Theoretical predictions for the inversion transitions.

2. A good quantitative and qualitative description of the couplings of all other degrees of freedom to the inversion. These couplings have been confirmed and analysed in the frequency domain in terms of the mode selective tunneling splittings.

In the case of the monodeuterated aniline (C_6H_5NHD) the inversion motion in aniline can be considered as a very simple prototypical chemical reaction. It corresponds to stereomutation by tunneling on the femtosecond time scale. The RPH model allows to understand quantitatively promoting and inhibiting effects on stereomutation when exciting various vibrational modes.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die spektroskopische Analyse und volldimensionale theoretische Beschreibung von grösseren flexiblen Molekülen mit Bewegungen grosser Amplitude im Allgemeinen und deren Anwendung auf die Spektroskopie und Stereomutationsdynamik von Anilin [1] und H_2O_2 [2] im Besonderen.

Das Schwingungsrotationsspektrum von Anilin wurde für die Isotopomere $C_6H_5NH_2$, C_6H_5NHD, $C_6H_5ND_2$, $C_6D_5NH_2$, C_6D_5NHD und $C_6D_5ND_2$ in einem Bereich von $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $12\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit einer Auflösung bis zu $0.004\ \mathrm{cm}^{-1}$ aufgenommen.

Die experimentellen Techniken umfassen:

1. Fourier-Transform- Infrarotspektroskopie (FTIR) mit einer besten spektralen instrumentellen Bandbreite (volle Halbwertsbreite FWHM) von $0.0024\,\mathrm{cm}^{-1}$ (unapodisiert, $0.004\ \mathrm{cm}^{-1}$ mit Hamming Apodisierung).

2. Doppelresonanz-Laserspektroskopie im Überschallstrahl mit Massenspektrometer (MS) [3]. Diese neuartige, erstmals für Anilin angewandte Technik (Isotope Selective Overtone Spectroscopy ISOS) ermöglicht isotopenaufgelöste Spektren von Anilinisotopomeren mit Rotationstemperatur bis zu $\sim$5 K und Schwingungstemperatur von $\leq$20 K. Die Analyse dieser Spektren ermöglichte eine Abschätzung der intramolekularen Schwingungsumverteilungszeit zu $\tau_{\mathrm{IVR}} \geq 2.5$ ps im Bereich des ersten Obertons der NH-Streckschwingungen.

Der Reaktionspfad-Hamiltonoperator (RPH) als theoretisches Modell zur Beschreibung von flexiblen Molekülen mit einem Freiheitsgrad grosser Amplitude wurde am Beispiel von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit einer volldimensionalen "exakten" 6D-Behandlung verglichen [2]. Die Resultate wurden auf der gleichen volldimensionalen globalen Potentialfläche berechnet, was einen direkten Vergleich ermöglichte.

Die Anwendung des RPH-Modells auf Anilin liefert:

1. Eine *ab initio* Voraussage der Inversionsübergänge.

2. Eine gute qualitative und quantitative Beschreibung der Kopplungen aller Freiheitsgrade mit der Inversion. Diese äussert sich im experimentellen Spektrum als unterschiedlich starke "modenselektive" Tunnelaufspaltung.

Im Fall des mono-deuterierten Anilins (C_6H_5NHD) entspricht die Inversion einer Stereomutation zwischen zwei chiralen Strukturen. Anilin ist hier ein Prototyp für modenselektive Chemie. Das RPH Modell erlaubt ein quantitatives Verständnis des entweder inhibierenden oder katalytischen Effektes der Anregung anderer Freiheitsgrade auf die Stereomutation.