



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## The anharmonic infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons

Mackie, J.C.

### Citation

Mackie, J. C. (2018, March 29). *The anharmonic infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/61203>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/61203>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/61203> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Mackie, J.C.

**Title:** The anharmonic infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons

**Issue Date:** 2018-03-29

### Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) zijn moleculen die bestaan uit koolstof atomen die zijn gerangschikt in honingraatstructuur, waarbij waterstofatomen zich aan de vrije randen bevinden. PAKs zijn een natuurlijk bijproduct van de verbrandingsprocessen op aarde, maar zijn ook waargenomen in het interstellaire medium (ISM) en worden gevormd in de koolstofrijke materie die stervende sterren uitstoten. PAKs worden waargenomen in het ISM aan de hand van de infrarode (IR) straling die ze uitzenden wanneer ze afkoelen na het absorberen van ultraviolet (UV) licht.

### Anharmonische infrarood spectra

Kwantum mechanica vertelt ons dat moleculen alleen licht van specifieke frequenties kunnen absorberen en emitteren. De frequenties en intensiteiten van deze overgangen, ook wel spectrum genoemd, is uniek voor iedere molecuul. Deze spectra kunnen worden gebruikt om soorten te identificeren of om hun interne structuren en eigenschappen te bestuderen. Excitatie en relaxatie van de elektronen van een molecuul gaan gepaard met absorptie dan wel emissie van UV en optisch licht; excitatie en relaxatie van een rotatie van een molecuul kunnen worden bewerkstelligd met microgolven en excitatie en relaxatie van interne vibraties van een molecuul worden met IR licht gedaan.

Om een theoretische vibrationeel IR spectrum van een molecuul te simuleren worden de potentiële energie tussen de atomen van een molecuul gemodelleerd als een paarsgewijze interactie die recht evenredig is met het kwadraat van de afstand tussen hen. Dit simpele model komt overeen met de Wet van Hooke, of de 'veerwet', waarbij elk atoom is 'vastgemaakt' aan de andere atomen door middel van veren. Het oplossen van dit systeem van potentiële energie leidt tot

een verzameling vibrationele toestanden met een specifieke energie of frequentie. De verandering van het dipool moment van het molecuul terwijl het langs een dergelijke vibrationele toestand beweegt, bepaalt de intensiteit voor elke vibrationele beweging. Deze twee verzamelingen van waarden, frequentie en intensiteit, resulteren in het harmonische infrarode spectrum van de molecuul.

Terwijl we in staat zijn om ongeveer het infrarode spectrum van moleculen gemeten in een laboratorium na te bootsen, heeft het harmonische vibrationele model twee belangrijke tekortkomingen. De eerste betreft de vorm van de potentiële energie functie. Zoals we boven beschreven is de harmonische potentiaal gemodelleerd als een kwadratische functie. Dit betekent dat de potentiaal symmetrisch is en dat de wanden oneindig hoog zijn als het molecuul is uitgerekt. Echter, zoals we weten zijn moleculen niet oneindig sterk en zullen ze breken als er genoeg energie wordt toegepast. Het tweede probleem met het harmonisch model is de aanname dat verschillende vibrational modes geen interactie aangaan. Ook dit geldt niet in de natuur. Wanneer je jezelf de atoom-veer analogie indenkt, kun je begrijpen waarom. Als aan een veer aan een uiteinde wordt getrokken, dan verwachten we dat de rest van de veren ook gaan vibreren. Het harmonische model houdt hier geen rekening mee. Het resultaat van deze twee tekortkoming is dat het harmonisch model niet de juiste frequenties van hogere excitaties bepaalt, en ook niet de interacties tussen vibraties zoals resonanties en combinatie banden in ogenschouw neemt. Het resultaat is dat veel kenmerken van het spectrum niet aanwezig zijn of verkeerd worden voorspeld, en temperatuureffecten zoals frequentie verschuiving en verbreding van lijnen helemaal niet kunnen worden voorspeld.

Om deze problemen te verhelpen zijn anharmoniciteten geïntroduceerd in deze modellen. Normaal gesproken is een 'quartic force field' (QFF) (vierde orde kracht veld) goed genoeg om de meeste problemen te verhelpen die door de harmonische benadering worden veroorzaakt. Terwijl het harmonisch model stopt bij kwadratische interacties, corrigeert de anharmonische QFF benadering ook voor de derde en vierdegraads interacties tussen atomen en moleculen. Dit resulteert in een asymmetrische potentiaal welke de dissociatie limiet van het molecuul veel beter modelleert. Door de QFF methode toe te passen kan het harmonische spectrum veel verbeterd worden. Hogere excitaties kunnen nu beter gecorrigeerd worden, alsmede interacties tussen vibrationele modes door resonantie of combinatie banden. Dit resulteert in een rijker en nauwkeuriger theoretisch spectrum, wat de experimenten veel beter benaderd. Daarnaast kunnen deze spectra nu volledig gecorrigeerd worden voor temperatuureffecten.

## **Deze thesis**

Dit proefschrift tracht het volledige theoretische QFF anharmonische infrarood spectrum van PAKs te produceren. De eerste stap naar dit doel is het nauwkeurig reproduceren van hoge resolutie experimentele spectra van een kleine selectie van PAKs, gebruikmakend van tweede-orde vibrationele verstorings theorie, welke de anharmoniciteten in beschouwing neemt. Hoofdstuk 2 beschrijft een mathematische methode waarbij een QFF kan worden getransformeerd van één coördina-

tenstelsel in het andere door middel van een lineaire transformatie. Hoofdstuk 3 tot en met 5 gebruiken deze QFFs vervolgens om anharmonische spectra van een serie PAKs te simuleren: Hoofdstuk 3 past de methode toe op een serie eenvoudige lineaire PAKs; Hoofdstuk 4 breidt dit uit naar een serie grotere niet lineaire PAKs; Hoofdstuk 5 beschrijft hoe deze techniek toegepast kan worden op gefunctionaliseerde PAKs zoals gemethyleerde PAKs. Het belang van de Fermi resonanties en andere anharmonische effecten zoals combinatiebanden en overtoon vibraties is in alle gevallen aangetoond.

Om een infrarood emissie spectrum van een PAH te reproduceren, moet het berekende spectrum bij verschillende interne energieën (temperaturen) berekend worden. Hoofdstuk 6 beschrijft hoe men het grote aantal vibratiele overgangen dat plaatsvindt in een groot molecuul zoals een PAK kan bijhouden, terwijl de interne energie wordt veranderd. Dit hoofdstuk past de belangrijke vindingen van Hoofdstuk 3-5 toe in een Wang-Landau Monte-Carlo simulatie. The resulterende populatie van verschillende energie niveaus resulteert in een temperatuurafhankelijk spectrum van PAKs.

Tot slot brengt hoofdstuk 7 al de bevindingen samen in een volledige theoretische QFF anharmonische emissie van PAKs. Er wordt aangetoond dat historische aannames over de IR emissie incompleet waren. Er werd aangenomen dat de spectrale lijnen van positie veranderden terwijl de exciterende UV fotonen vergoot worden, net zoals gezien in de spectra bij het veranderen van de temperatuur. Dit is incorrect bevonden; Door het statistisch gedrag van de emissie blijven de posities van de emissiebanden gelijk. Het enige zichtbare effect is de groei van een 'staart' aan de lage energie kant van de emissie. Deze staart kan zo breed worden, dat hij met aanliggende banden gaat overlappen. Dit zorgt voor een versterking van de intensiteit van de aanliggende banden en een valse indruk van een verschuiving van de banden.

Dit heeft geleid tot een misinterpretatie van voorgaande experimentele en theoretische resultaten. Ten eerste, om rekening te houden met een verschuiving van de van de banden in absorptie en emissie van PAKs werd een verschuivingscorrectie van  $15\text{ cm}^{-1}$  toegepast op de theoretische modellen. Ten tweede, wegens de tegensprekende resultaten van de experimentele emissie en experimentele absorptie metingen, werd gedacht dat de experimentele absorptie metingen niet gebruikt konden worden om infrarood emissie spectra te simuleren. We tonen aan dat beide aannamen niet kloppen. De bevindingen in dit proefschrift kunnen daarom gebruikt worden om de astronomische PAK modellen aanzienlijk te verbeteren en te vereenvoudigen.