



Doctoral Thesis

Mikrowellen-Spektroskopie von schwach polaren Benzol-van der Waals Komplexen

Author(s):

Brupbacher, Thomas Adolf

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000955702> →

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](#).

8. Juli 1994

Mikrowellen-Spektroskopie von schwach polaren Benzol-van der Waals Komplexen

ABHANDLUNG
Zur Erlangung des Titels
Doktor der Naturwissenschaften

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
THOMAS ADOLF BRUPBACHER

geboren am 15. 9. 1964
von Meilen(ZH)

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

1994

ein gesehen

A. Bauder

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden schwach polare Benzol van der Waals Komplexe mit Hilfe der Molekularstrahl-Fourier-transformations Mikrowellen-Spektroskopie (FTMW) und *ab initio* quantenmechanischen Rechnungen untersucht. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile:

Im ersten Teil (Kapitel 2 und 3) wird die Konstruktion einer neuen Molekularstrahl-FTMW - Apparatur beschrieben. Allgemeine Algorithmen für die Programmierung der Apparatur werden entwickelt, die Einbindung des Spektrometers in das Computer-Netzwerk der Gruppe wird gezeigt und die Möglichkeiten zur Auswertung der Spektren erläutert. Anhand von Testmessungen wird die Leistungsfähigkeit der Apparatur demonstriert.

Im experimentellen Abschnitt (Kapitel 4 und 5) werden die Spektren der Benzol-Edelgas - und der Benzol-CO Komplexe untersucht. Diese beiden schwach polaren Komplex-Kategorien zeigen Spektren die symmetrischen Kreisel entsprechen.

Für die Benzol-X Edelgas Komplexe ($X = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Xe}$) wurden die reinen Rotationspektren zwischen 8-18 GHz gemessen. Isotope Substitution des Benzols und der Edelgasatome erlaubten es, Aufschluss über die Struktur der Komplexe zu erhalten. Für alle Edelgas-Komplexe wurde eine Zentrifugalverzerrungsanalyse durchgeführt, die im Rahmen der harmonischen Näherung Aufschluss über die van der Waals-Vibrationen geben.

Benzol-CO Komplexe zeigen auch Spektren, wie sie für symmetrische Kreisel typisch sind. Aus den Messungen an isotop substituierten Komplexen konnte aber gezeigt werden, dass eine echt-symmetrische Struktur (CO entlang der sechszähligen Achse des Benzols) nicht zutrifft. Im Gegenteil liegt das CO-Molekül fast parallel zum Ring des Benzols, mit einem Winkel von $\approx 5^\circ$ zwischen der Achse des CO und der Ebene des Benzols. Der Schwerpunkt des CO liegt sehr nahe an der sechszähligen Achse des Benzols. Damit diese Geometrie des Komplexes mit dem experimentellen Spektrum verträglich ist, muss die CO Untereinheit fast frei um die Achse des Benzols rotieren. Im beobachteten Spektrum fehlen diejenigen Übergänge, die die Bestimmung der Barriere V_6 erlaubten, wahrscheinlich weil die Kühlung im Molekularstrahl zu stark ist.

Der dritte Teil beschäftigt sich mit *ab initio* Rechnungen am Benzol-Neon Komplex. Einerseits wurde für die C_{6v} -Geometrie des Komplexes mit verschiedenen Basissätzen die Bindungsenergie bestimmt, andererseits mit einem kleinen Basissatz die relevanten Bereiche der Potentialhyperfläche der Wechselwirkung zwischen den zwei Untereinheiten ausgelotet. Erstaunlicherweise ist die Potentialfläche für die relevan-

Zusammenfassung

ten Bereiche fast isotrop in Bezug auf die Rotation des Neons um die sechszählige Achse des Benzols. Aus den berechneten Datenpunkten konnte eine einfache Form für das Potential angesetzt werden. Diese Potentialform wurde mit Erfolg auf die Interpretation der experimentellen Spektren des Benzol-Neon Komplexes angewandt.

Abstract

This thesis is concerned with the spectroscopic investigation of weakly polar benzene van der Waals complexes in the microwave range and *ab initio* quantum mechanical calculations on these systems. It can be divided into three distinct parts:

The first part (chapters 2 and 3) covers the construction of a new pulsed-nozzle molecular-beam Fourier-transform microwave spectrometer. Details of the construction and of the controlling software, as well as the embedding of the spectrometer into the computer-network and the analysis of the recorded data are explained. Test measurements on OCS show the accuracy of the frequency determination and the sensitivity of the spectrometer.

The experimental part (chapters 4 and 5) includes the spectroscopic investigation of the benzene-rare gas complexes and of the benzene-CO complex. Both categories exhibit spectra that are typical for symmetric top molecules and are weakly bound.

The pure rotational spectra of benzene-X rare gas complexes ($X = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Xe}$) were investigated between 8–18 GHz. In the measured frequency range, the spectra can be described within experimental accuracy by a symmetric top including centrifugal distortion up to quartic order. Isotopic substitution of the rare gas atom allowed to determine the distance r_0 between the plane of benzene and the rare gas atom. For all complexes the centrifugal distortion constants were analysed and the force constants governing the van der Waals inter-molecular vibrations were determined in the harmonic approximation.

Benzene-CO complexes show spectra similar to the benzene-rare gas complexes, despite the fact that the equilibrium structure corresponds to an asymmetric top. From isotopic substitution of the CO-sub-unit, it has been demonstrated, that CO lies nearly parallel to the plane of benzene. It is tilted by $\approx 85^\circ$ off the symmetry axis of benzene and the C-atom is closer to the benzene-ring. In order to be consistent with the experimentally observed spectrum, it is required that CO rotates nearly free around its centre of mass. Thereby the average structure corresponds to a symmetric top. However the barrier hindering the internal rotation of CO could not be determined, because no transitions in excited internal rotation states were observed.

The third part reports *ab initio* quantum chemical calculations on the benzene-neon complex. For the C_{6v} symmetric geometry, a number of basis sets were tested in order to obtain the binding energy of the complex. With a compact basis set, a three dimensional potential energy surface (PES) was determined in the whole physically relevant parts. The PES in the binding region is nearly isotropic with

Abstract

respect to the rotation of neon around the symmetry axis of benzene. From the determined PES, a simple closed form for the interaction of the two sub-units has been determined and allowed the successful interpretation of the experimental spectrum of all benzene-rare gas complexes.