

Beiträge zur
Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektroskopie:
Experimentsteuerung, Doppelresonanzverfahren und Untersuchungen zur
Struktur und Dynamik von Dimeren fluorierter Benzole mit Wasser.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel
vorgelegt von

Kai Brendel

Kiel

2004

Referent:

Korreferent:

Tag der Prüfung:

Zum Druck genehmigt:

Der Dekan

Übersicht

Gegenstand der vorliegenden Dissertation sind apparative und spektroskopische Arbeiten auf dem Gebiet der Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie. Die apparativen Entwicklungen umfassen die Erweiterung des vorhandenen Spektrometers um eine Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanztechnik. Diese Technik vereinfacht das Problem der Zuordnung und ermöglicht deren Verifikation. Ein neues, unter dem Betriebssystem Linux entwickeltes Meßprogramm, in dem die Experimentsteuerung zu dieser Technik implementiert ist, wird vorgestellt. Dieses Programm erlaubt den Zugriff auf sämtliche für die Spektrometersteuerung notwendigen Parameter, so daß eine vollständige Fernbedienung des Spektrometers von einem beliebigen Rechner im Netzwerk möglich ist.

Die spektroskopischen Untersuchungen beschäftigen sich mit den Spektren verschiedener Dimere fluorierter Benzole mit H_2O . Die Spektren von Fluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$, 1,2-Difluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$, 1,3-Difluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$, 1,4-Difluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$, 1,3,5-Trifluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$, Pentafluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ und Hexafluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ sowie verschiedener Isotopomere dieser Spezies werden analysiert. Die aus den Spektren ermittelten Rotationskonstanten werden verwendet, um Informationen über die Strukturen dieser Dimere zu erhalten. Mit der Ausnahme von Hexafluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ wird für all diese Spezies eine planare Struktur ermittelt. Darüber hinaus wird die Dynamik dieser Spezies am Beispiel von Fluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ und 1,4-Fluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe eines flexiblen Modells exemplarisch untersucht.

Für den Fall des Hexafluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ wird gezeigt, daß es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystem und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs kommt, woraus eine nicht-planare Struktur resultiert.

Abstract

The present work is concerned with apparatus improvements of a molecular beam Fourier transform microwave spectrometer and the spectroscopic investigation of dimers of fluorinated benzenes with water employing the aforementioned technique. A new setup for a novel microwave-microwave double resonance scanning technique is presented which considerably simplifies the process of assigning rotational spectra and allows verification of an assignment. Introducing new hardware in the experimental setup made it necessary to develop a new computer program (running under the operating system Linux) to control the spectrometer. Allowing the program to access all hardware relevant for operating the spectrometer it is now possible to remotely carry out spectroscopic investigations.

During the course of spectroscopic investigations spectra of fluorobenzene \cdots H₂O, 1,2-difluorobenzene \cdots H₂O, 1,3-difluorobenzene \cdots H₂O, 1,4-difluorobenzene \cdots H₂O, 1,3,5-trifluorobenzene \cdots H₂O, 1,2,4,5-tetrafluorobenzene \cdots H₂O, pentafluorobenzene \cdots H₂O and hexafluorobenzene \cdots H₂O were recorded and analyzed. Using the rotational constants from these analyses structures of the dimers under investigation were determined. Except for the hexafluorobenzene \cdots H₂O all of these structures correspond to a planar configuration. Complementing to the structural investigations the dynamics of the planar species was analyzed employing a flexible model.

In the case of the hexafluorobenzene \cdots H₂O the obtained structure corresponded to a geometry in which the lone pair electrons of the water oxygen interact with the π -electron system of hexafluorobenzene.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Apparative Arbeiten	4
2	Versuchsaufbau	5
2.1	Meßprinzip	5
2.2	Aufbau des Spektrometers	8
2.2.1	Resonator und Vakuumtank	8
2.2.2	Mikrowellenaufbau	9
2.3	Gasapparatur	13
2.4	Doppelresonanzexperimente	15
2.4.1	Verwendete Antennen	16
2.4.2	Blochgleichungen für das 3-Niveau-System	17
2.4.3	Diskussion der Pulsfolge	22
2.5	Pumpfeldstärke	26
2.6	Simulation der Spektren	29
2.6.1	Homogenes Pumpfeld	30
2.6.2	Inhomogenes Pumpfeld	31
2.7	Doppelresonanz als Zuordnungshilfe	34
2.8	Selektivität und Anregungsbreite	36

3	Entwicklung des Meßprogramms	40
3.1	Modifizierung des Kernels	41
3.1.1	Kernel 2.4.24-ck1	41
3.2	Bedieneroberfläche	42
3.3	Doppelresonanz-Übersichtsspektren	43
3.4	Fernsteuerung des Meßrechners	43
3.4.1	Druckkontrolle	45
3.4.2	Resonatorabstimmung	45
II	Spektroskopische Untersuchungen	47
4	Planare Spezies	48
4.1	Experimentelle Bedingungen	49
4.2	Tunnelbewegung und Aufspaltung	50
4.2.1	Molekulare Symmetriegruppe der planaren Spezies	51
4.3	Der RAS Hamilton-Operator	57
4.4	Anpassung der Spektren	58
4.5	Strukturanalysen	60
4.5.1	Planarmomente	61
4.5.2	Anpassung der Dimer Strukturen	63
4.5.3	Struktur und ^{17}O Quadrupolhyperfein-Struktur	66
4.6	Kraftkonstante	69
4.7	Dynamik und flexibles Modell	71
4.7.1	Das flexible Modell	71
4.7.2	Anwendung auf Fluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ und 1,4-Difluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$	73
5	Hexafluorbenzol$\cdots\text{H}_2\text{O}$	79
5.1	Vorausrechnungen der Spektren	81
5.2	Experimentelle Bedingung	82

5.3	Struktur der Spektren	83
5.3.1	$k = \pm 1$ Doublets	83
5.3.2	Symmetrische Kreisel Progression	85
5.4	Dynamik des Hexafluorbenzol \cdots H ₂ O	87
5.4.1	Strukturanalyse	89
5.5	Kraftkonstante	92
6	Zusammenfassung	94
A	Linienlisten	97
A.1	Fluorbenzol \cdots H ₂ O	97
A.1.1	$\sigma = 1$ Komponenten	97
A.1.2	$\sigma = 0$ Komponenten	98
A.1.3	Fitergebnisse Fluorbenzol \cdots H ₂ O	99
A.2	Fluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁸ O	100
A.2.1	$\sigma = 1$ Komponenten	100
A.2.2	$\sigma = 0$ Komponenten	100
A.2.3	Fitergebnisse Fluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁸ O	101
A.3	Fluorbenzol \cdots DHO	102
A.3.1	Mittenfrequenz	102
A.3.2	Fitergebnisse Fluorbenzol \cdots DHO	103
A.4	Fluorbenzol \cdots D ₂ O	104
A.4.1	Mittenfrequenz, Pickett Fit	104
A.4.2	Fitergebnisse Fluorbenzol \cdots D ₂ O	104
A.5	1,2-Difluorbenzol \cdots H ₂ O	105
A.5.1	$\sigma = 1$ Komponenten	105
A.5.2	$\sigma = 0$ Komponenten	106
A.5.3	Fitergebnisse des 1,2-Difluorbenzol \cdots H ₂ O	107
A.6	1,3-Difluorbenzol \cdots H ₂ O	108

A.6.1	$\sigma = 1$ Komponenten	108
A.6.2	$\sigma = 0$ Komponenten	108
A.6.3	Fitergebnisse des 1,3-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	109
A.7	1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	110
A.7.1	$\sigma = 1$ Komponenten	110
A.7.2	$\sigma = 0$ Komponenten	111
A.7.3	Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	112
A.8	1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ ¹⁸ O	113
A.8.1	$\sigma = 1$ Komponenten	113
A.8.2	$\sigma = 0$ Komponenten	113
A.8.3	Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ ¹⁸ O	114
A.9	1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ ¹⁷ O	115
A.9.1	$\sigma = 1$ Komponente	115
A.9.2	Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ ¹⁷ O	117
A.9.3	1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ DHO	117
A.9.4	Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ DHO	118
A.9.5	1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ D ₂ O	118
A.9.6	Fitergebnisse 1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ D ₂ O	119
A.10	1,3,5-Trifluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	120
A.10.1	$\sigma = 1$ Komponenten	120
A.10.2	$\sigma = 0$ Komponenten	121
A.10.3	Fitergebnisse 1,3,5-Trifluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	123
A.11	1,2,4,5-Tetrafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	124
A.11.1	$\sigma = 1$ Komponenten	124
A.11.2	$\sigma = 0$ Komponenten	125
A.11.3	Fitergebnisse der Komponenten des 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	126
A.12	Pentafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	127
A.12.1	$\sigma = 1$ Komponenten	127

A.12.2 $\sigma = 0$ Komponenten	128
A.12.3 Fitergebnisse Pentafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	130
A.13 Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	131
A.13.1 Fit an die symmetrische Kreisel Progression	131
A.13.2 Fitergebnisse der symmetrischen Kreisel Progression	132
A.13.3 Linienliste $K = \pm 1$ Aufspaltung	132
A.13.4 Fitergebnisse der $K = \pm 1$ Aufspaltung	133
A.14 Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ DHO	134
A.14.1 Asymmetrischer Kreisel	134
A.14.2 Fitergebnisse asymmetrischer Kreisel	135
A.14.3 Symmetrische Kreisel Progression	135
A.14.4 Fitergebnisse der symmetrischen Kreisel Progression	136
A.15 Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ D ₂ O	137
A.15.1 Fitergebnisse der symmetrischen Kreisel Progression	138
A.15.2 Linienliste $K = \pm 1$ Aufspaltung	138
A.15.3 Fitergebnisse der $K = \pm 1$ Aufspaltung	139
A.16 Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ ¹⁸ O	140
A.16.1 Fitergebnisse der $K = \pm 1$ Aufspaltung	140

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die vorhandenen Hornantennen	17
4.1	Charaktertafel der Molekularen Symmetriegruppe G_8	52
4.2	Charaktertafel der Molekularen Symmetriegruppe G_4	55
4.3	Übersicht über sämtliche untersuchte planare Spezies	58
4.4	Übersicht über die aus den Rotationskonstanten ermittelten Planarmomente	62
4.5	Ergebnisse der Strukturanpassungen (Fluorbenzol ist hier mit Fbz abgekürzt)	63
4.6	Übersicht über die angepaßten Strukturparameter (β festgesetzt auf 134.4°)	66
4.7	Quadrupolkopplungskonstanten des 1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁷ O und des freien H ₂ ¹⁷ O [1]	68
4.8	Gemäß Gleichung 4.24 bestimmte Kraftkonstanten	70
4.9	Werte der im flexiblen Modell verwendeten Struktur- und Potentialparameter	76
4.10	Ergebnisse der Anpassung mit Hilfe des flexiblen Modells für Fluorbenzol \cdots H ₂ O und 1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ O (die ungestrichenen Größen gehören zu $\sigma = 0$ während die gestrichenen zu $\sigma = 1$ gehören).	77
5.1	Aus der Anpassung an die $K=\pm 1$ Komponenten ermittelte Rotationskonstanten	84

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung des Zeitsignals (grau) und des Fourier-transformierten Spektrums am Beispiel des Fluorbenzols ($3_{13} \leftrightarrow 4_{14}$)	7
2.2	Darstellung des Vakuumtanks mit den darin enthaltenen Resonatorspiegeln	10
2.3	Blockschaltbild des Mikrowellenaufbaus	11
2.4	Darstellung der im Experiment verwendeten Pulsfolge mit typischen Pulslängen	12
2.5	Schematische Darstellung der Gasapparatur	14
2.6	Außenansicht des experimentellen Aufbaus der Doppelresonanzexperimente	15
2.7	Hohlleiterflansch der Hornantenne	16
2.8	3-Niveau-Schema für progressive Doppelresonanz	17
2.9	Schematische Darstellung der für die Doppelresonanzexperimente verwendeten Pulsfolge.	21
2.10	Feldverteilung in einem Hohlleiter	27
2.11	Geometrieparameter der Hornantenne	28
2.12	Abhängigkeit der Aufspaltung des Javan-Doublets von der Feldstärke der Pumpstrahlung (mit simulierter Doppler-Aufspaltung).	30
2.13	Abhängigkeit des Signals von der Anzahl der Felder mit unterschiedlicher Amplitude für $\gamma = 1.4 * 10^4 \frac{1}{s}$, $\mu_{bc} = 1.0$ und $\epsilon_{bc}^{max} = 30 \frac{V}{m}$	32
2.14	Signalintensität in Abhängigkeit von der Pumpfeldstärke am Beispiel von Fluorbenzol (Signalübergang $4_{14} \leftrightarrow 3_{13}$, Pumpübergang $3_{13} \leftrightarrow 2_{12}$) . . .	33

2.15	Vergleich zwischen Einfach- und Doppelresonanz-Übersichtsspektrum	35
2.16	Signalintensität beim Überfahren des Pumpübergangs mit einer Schrittweite von 1 kHz	36
2.17	Selektives Pumpen am Beispiel des Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O. Die linke Spalte zeigt das Signalspektrum, rechts ist das Spektrum im Bereich der Pumpfrequenzen dargestellt. Die Pfeile markieren die Pumpfrequenz, bei der das jeweilig links nebenstehende Signalspektrum aufgenommen wurde.	37
2.18	Selektives Pumpen einer Komponente	38
3.1	Bedieneroberfläche des Meßprogramms <i>QFTMW</i>	42
3.2	Aufnahme eines Doppelresonanz-Übersichtsspektrums am Beispiel des Fluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	44
3.3	Abstimm-Modus des Meßprogramms	46
4.1	Schematische Darstellung zur Numerierung der Wasserstoffkerne im Fluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O Dimer	51
4.2	Spektrum des 4 ₀₄ \leftrightarrow 5 ₀₅ des Fluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O (10 ns Abtastintervall, 32k Datenpunkte transformiert, 100 Mittelungszyklen)	53
4.3	Struktur des Fluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O und Definition der Strukturparameter	64
4.4	Übersicht über die ermittelten Strukturen	65
4.5	Blockdiagramm zum Algorithmus des Programms <i>fm\times0</i>	72
4.6	Darstellung der Energieniveaus der Torsionsbewegung in einem zweizähligen Potential	74
4.7	Bindungsenergie in Abhängigkeit von β und τ aus <i>ab initio</i> Rechnungen (MP2/aug-cc-pVDZ) für das 1,4-Difluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	75
5.1	Struktur vom Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O gemäß Daten aus [2]	81
5.2	Übersichtsspektren der Übergänge J=3 \leftrightarrow J'=4 , J=4 \leftrightarrow J'=5 und J=5 \leftrightarrow J'=6 des Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	86
5.3	Definition des Kippwinkels ϕ des Wassers im Hexafluorbenzol $\cdot\cdot\cdot$ H ₂ O	91

5.4 Mit Hilfe der r_0 -Strukturanpassung gewonnene Struktur des
 Hexafluorbenzol $\cdot\cdot$ H₂O 92

Kapitel 1

Einleitung

Als Mikrowellen werden für gewöhnlich elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich von ca. 1 MHz bis 1000 GHz bzw. Wellenlängenbereich von ca. 30 cm bis 0.3 mm bezeichnet. Die Differenzen zwischen den Energien der Rotationsniveaus von Molekülen führen zu Übergangsfrequenzen, die in genau diesen Bereich des elektromagnetischen Spektrums fallen. Daher beschäftigt sich die Mikrowellenspektroskopie vorwiegend mit der Detektion und Analyse dieser Rotationsspektren. Mit Einführung von Pulstechniken vor ca. 30 Jahren, wie sie bereits zuvor im Bereich der Kernresonanz-Spektroskopie verwendet wurden [3], konnte alternativ zu der bis dahin verwendeten Absorptions-Mikrowellenspektroskopie die Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektroskopie realisiert werden. Bei dieser Technik wird nicht wie bei der Absorptions-Spektroskopie die Abschwächung eines Signals beim Durchgang durch eine Probe in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen, sondern das Zeitsignal, welches das molekulare Ensemble als Reaktion auf einen anregenden Mikrowellenpuls aussendet, detektiert. Wird diese Fourier-Transform Methode in Verbindung mit Molekularstrahl-Technik eingesetzt, so spricht man von der Molekular-Strahl-Fourier-Transform Mikrowellenspektroskopie, die in der Literatur für gewöhnlich als MBFTMW-Spektroskopie bezeichnet wird (aus dem Englischen: Molecular Beam Fourier Transform MicroWave). Die besonderen Bedingungen, die im Molekularstrahl herrschen (quasi stoßfreie Umgebung, Rotationstemperaturen

< 10 K) [4], führten zu einer weiteren Verbesserung der Methode hinsichtlich Empfindlichkeit und Auflösung und ermöglichte es zudem, instabile Spezies zu untersuchen [5],[6].

Experimentelle Erweiterungen dieser Technik mit Doppelresonanzmethoden als auch deren Anwendung auf spektroskopische Fragestellungen ist Thema der vorliegenden Arbeit. Dabei ist sie in zwei Teile gegliedert, von denen der erste den durchgeführten apparativen Arbeiten gewidmet ist, während der zweite Teil die Ergebnisse der ausgeführten spektroskopischen Untersuchungen an den Dimeren fluorierter Benzole mit H_2O vorstellt.

Im Teil I der Arbeit wird zunächst das Meßprinzip und der apparative Aufbau der herkömmlichen Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie erläutert. Daran anschließend wird in Abschnitt 2.4 auf den Aufbau und die Theorie der durchgeführten Doppelresonanzexperimente eingegangen. Ziel der Erweiterung des existierenden Spektrometers war es, die oftmals schwierige Aufgabe der Zuordnung komplexer Rotationsspektren, wie sie insbesondere bei schwachgebundenen Molekülkomplexen auftreten, zu vereinfachen. In Abschnitt 2.7 wird vorgestellt, wie dies mit Hilfe der Aufnahme von Mikrowellen-Mikrowellen Doppelresonanzübersichtsspektren erfolgen kann. Schließlich wird in Abschnitt 3 das neu entwickelte Meßprogramm, in dem die zu dieser Technik gehörige Experimentsteuerung implementiert ist und das zudem eine vollständige Fernsteuerung des Experiments über eine Netzwerkverbindung ermöglicht, vorgestellt.

Die in Teil II vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen an fluorierten Benzolen mit Wasser bieten eine Einsicht in die Wechselwirkung zwischen H_2O und verschiedenen fluorierten Benzolen. Ursächlich für das große Interesse an diesen Dimeren, das sich in der großen Anzahl von Publikationen zu diesem Thema in den letzten Jahren widerspiegelt, ist die Relevanz, welche die Wechselwirkung von H_2O mit einem Aromaten hat. So wird in der Literatur darauf hingewiesen, daß $\text{Benzol} \cdots \text{H}_2\text{O}$ als Prototyp für die hydrophobe Wechselwirkungen angesehen werden kann. Diese Wechselwirkung führt

beispielsweise zu der Unmischbarkeit von Flüssigkeiten [7] und spielt sogar eine tragende Rolle bei der Bildung von Mizellen und biologischen Membranen [8]. Darüber hinaus sind experimentelle Ergebnisse auch im Hinblick auf den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen, an die bei diesen schwach gebundenen Dimeren hohe Anforderungen hinsichtlich Methode und Basissatz gestellt werden [9], von Interesse.

In Kapitel 4 wird zunächst auf die planaren Spezies eingegangen ($C_6F_nH_{6-n}$ mit $n < 6$), bei denen es zu der Ausbildung einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem fluorierten Benzol und Wasser kommt. Zunächst werden in Abschnitt 4.2 die Grundlagen für die Interpretation der Spektren erläutert und in weiterem Verlauf dann die Ergebnisse der Analysen sowohl für die Struktur als auch die Dynamik präsentiert.

Kapitel 5 ist dem Komplex Hexafluorbenzol \cdots H₂O gewidmet, dem aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystem und H₂O eine besondere Bedeutung zukommt. Von besonderem Interesse ist hierbei die Frage, inwiefern sich diese Wechselwirkung im Vergleich zum Benzol \cdots H₂O [10],[11] oder auch Benzol \cdots H₂S [12], bei denen die Stabilisierung des Dimers auf einer Wechselwirkung zwischen den H-Atomen von H₂O bzw. H₂S und dem π -Elektronensystem beruht, unterscheidet. Auch in diesem Fall werden die Ergebnisse der Strukturanalysen präsentiert und es wird auf die Dynamik des Systems eingegangen.

Teil I

Apparative Arbeiten

Kapitel 2

Versuchsaufbau

2.1 Meßprinzip

Bevor auf den tatsächlichen apparativen Versuchsaufbau näher eingegangen wird, soll hier kurz das Meßprinzip der Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie vorgestellt werden. Bei dieser Technik wird ein mit der zu untersuchenden Substanz angereichertes Trägergas in einen konfokalen evakuierten Fabry-Perot Resonator bestehend aus zwei sphärischen Spiegeln injiziert. Während der Expansion kühlt sich das Gas ab, und es kommt zur Ausbildung eines Molekularstrahls [4]. Ein solcher Molekularstrahl entspricht einem gerichteten Massenfluß in dem sich die Teilchen in einer quasi stoßfreien Umgebung befinden. Dieser Sachverhalt ermöglicht es, daß auch verschiedenste instabile Spezies in Molekularstrahlen spektroskopisch untersucht werden können. So ist beispielsweise das Dichlorcarben [5] mit Hilfe der Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie untersucht worden, es konnte das Auftreten einer chemischen Bindung zwischen Edelgasatomen und Silber-Halogeniden beobachtet werden [13] und es ist insbesondere möglich, durch schwache, intermolekulare Kräfte gebundene Molekülkomplexe zu untersuchen, wie es beispielsweise am OCS-He_n ($n \leq 8$) durchgeführt wurde [6]. Die tiefen Rotationstemperaturen (< 10 K), die in Molekularstrahlen erreicht werden, haben zur Folge, daß die Besetzungswahr-

scheinlichkeiten der niedrigen Rotationsniveaus deutlich erhöht werden, wodurch die Übergänge zwischen diesen Niveaus an Intensität gewinnen. Nach der Expansionsphase wird dann ein kurzer ($\approx 1\mu s$), zu einem dieser Rotationsübergänge resonanter oder nahe resonanter Mikrowellenpuls eingestrahlt, was in dem molekularen Ensemble zu einer makroskopischen Polarisation führt. Diese makroskopische Polarisation ist dann ihrerseits Ursache für das Abstrahlen einer zur Übergangsfrequenz resonanten elektromagnetischen Welle, die mit Hilfe einer Antenne während der Emissionsphase detektiert wird. Dieses Zeitsignal wird dann im Empfangsteil des Spektrometers in einen tieferen Frequenzbereich konvertiert, so daß es digitalisiert werden kann. Um schließlich zu einem Spektrum zu gelangen, wird das frequenzkonvertierte Zeitsignal im Rechner einer Fourier-Transformation unterzogen [14]. Abbildung 2.1 zeigt anhand des Beispiels vom Fluorbenzol ein typisches Spektrum. Während die schwarze Kurve dem transformierten Signal in der Frequenzdomäne entspricht, zeigt die hinterlegte graue Darstellung das tatsächlich detektierte Zeitsignal. Sowohl in diesem Zeitsignal (Modulation der Amplitude) als auch im Spektrum (Auftreten zweier Maxima) zeigt sich das sogenannte Dopplersplitting. Da sich der Molekularstrahl aufgrund der geometrischen Anordnung des Düsenventils (siehe Abschnitt 2.2.1) entlang der Resonatorachse ausbreitet, kommt es nicht wie bei den ersten Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrometern zu einer Dopplerverbreiterung [15] der beobachteten Übergänge, sondern zu dem Auftreten zweier Komponenten, die jeweils der Abstrahlung der elektromagnetischen Welle in und entgegen der Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls [16] entsprechen. Diese Doppler-Komponenten weisen eine typische Linienbreite von 3 kHz auf.

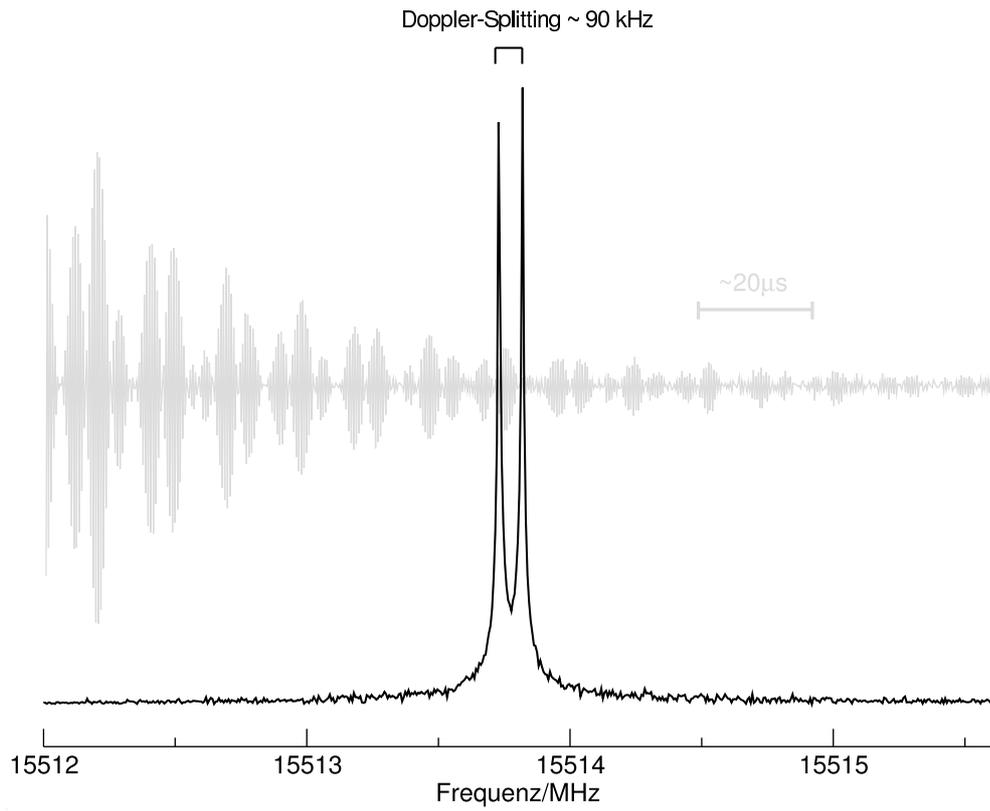


Abbildung 2.1: Darstellung des Zeitsignals (grau) und des Fourier-transformierten Spektrums am Beispiel des Fluorbenzols ($3_{13} \leftrightarrow 4_{14}$)

2.2 Aufbau des Spektrometers

2.2.1 Resonator und Vakuumtank

Ein Mikrowellen Fabry-Perot-Resonator besteht aus zwei sphärischen Konkav-Spiegeln (bzw. einem planen Spiegel und einem sphärischen Konkav-Spiegel) mit dem Durchmesser D , dem Krümmungsradius R und dem Abstand der beiden Spiegel d . Die beiden Spiegel sind so ausgerichtet, daß sich ihre Ränder parallel gegenüberstehen.

Zwischen diesen beiden Spiegeln kann sich nun eine stehende elektromagnetische Welle ausbilden, die aus der Überlagerung einer hin- und einer zurücklaufenden Welle resultiert. Diese stehenden Wellen innerhalb des Resonators werden auch Moden des Resonators genannt. Die für die Messungen in diesen Resonatoren bevorzugt verwendeten Moden werden als TEM-Moden bezeichnet.

Die Frequenzen dieser Moden ergeben sich für einen verlustfreien Resonator aus der Gleichung [17]:

$$\nu = \frac{c}{2d} \left((q + 1) + \frac{2p + l + 1}{\pi} \arccos\left(1 - \frac{d}{R}\right) \right) \quad (2.1)$$

Hierbei gibt p die Anzahl der zylindrisch um die Achse verlaufenden Knotenflächen an, l die Anzahl der Knotenebenen, die sich in der Resonatorachse schneiden und q die Anzahl der Knotenflächen entlang der Resonatorachse an. Offensichtlich ist die Resonanzfrequenz des Resonators also vom Spiegel-Abstand d abhängig und kann damit durch Verschiebung der Spiegel längs der Resonator-Achse variiert werden.

Bei dem verwendeten Spektrometer wird der Fabry-Perot-Resonator aus zwei sphärischen Spiegeln aus Aluminium mit einem Krümmungsradius von 120 cm und einem Durchmesser von 80 cm gebildet. Diese Spiegel befinden sich in einem Vakuumtank, der die Länge 180 cm und einem Durchmesser von 90 cm hat. Der eine der beiden Spiegel ist auf einem Flansch des Vakuumtanks angebracht und ist somit durch eine Öffnung im Flansch direkt zugänglich, was das Einspritzen des Molekularstrahls längs der Resonatorachse ermöglicht [18]. Der zweite Spiegel ist im Inneren des Vakuumtanks

auf einem mittels eines Schrittmotors verfahrbaren Schlitten montiert. Dies ermöglicht so das Abstimmen des Resonators.

Um das für die Messungen nötige Hoch-Vakuum zu erzeugen, wird der Tank von einer wassergekühlten Diffusionspumpe, Balzers DIF 400, mit einem Saugvermögen von 5000 l/s abgepumpt. Zum Betrieb dieser Pumpe wird zusätzlich noch eine Rotationspumpe, Balzers DUO 060, mit einem Saugvermögen von $68 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Erzeugung des Vorvakuums benötigt. Mit dieser Pumpen-Kombination wird dann ein Endvakuum von ca. $10^{-7} - 10^{-6}$ mbar erreicht. Für die Messungen am Molekularstrahl ist insbesondere das schnelle Abpumpen der Substanz wichtig, damit man mit möglichst hohen Repe-titionsraten einspritzen kann. Steigt der Druck im Resonator zu stark an, kommt es zu Stößen zwischen dem Restgas und den Molekulan im Molekularstrahl, was zu einer deutlichen Verringerung der Signalintensität führt. Daher sollte der Druck während der Messungen unter 10^{-4} mbar liegen.

Eine Darstellung des Tanks und dem darin befindlichen Resonator ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

2.2.2 Mikrowellenaufbau

Der Mikrowellen-Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 2.3 schematisch abgebildet. In einem solchen Aufbau unterscheidet man zwischen dem Polarisationszweig, über den die anregende Mikrowelle in den Resonator geführt wird, und dem Detektionszweig, in dem das molekulare Signal von der Empfangsantenne zur aufnehmenden Elektronik geführt wird. Für die experimentellen Untersuchungen stehen zwei Mikrowellenaufbauten für den Frequenzbereich von 1-4 GHz und für den Frequenzbereich von 4-26.5 GHz zur Verfügung. Im Folgenden soll exemplarisch näher auf den Aufbau für den Bereich von 4 bis 26.5 GHz eingegangen werden. Eine genauere Darstellung beider Mikrowellenaufbauten findet sich in [19].

Als Mikrowellenquelle dient in diesem Aufbau ein Synthesizer (1), der die in der Frequenz ν_0 variable Mikrowelle mit einer Ausgangsleistung von maximal +13 dBm auf

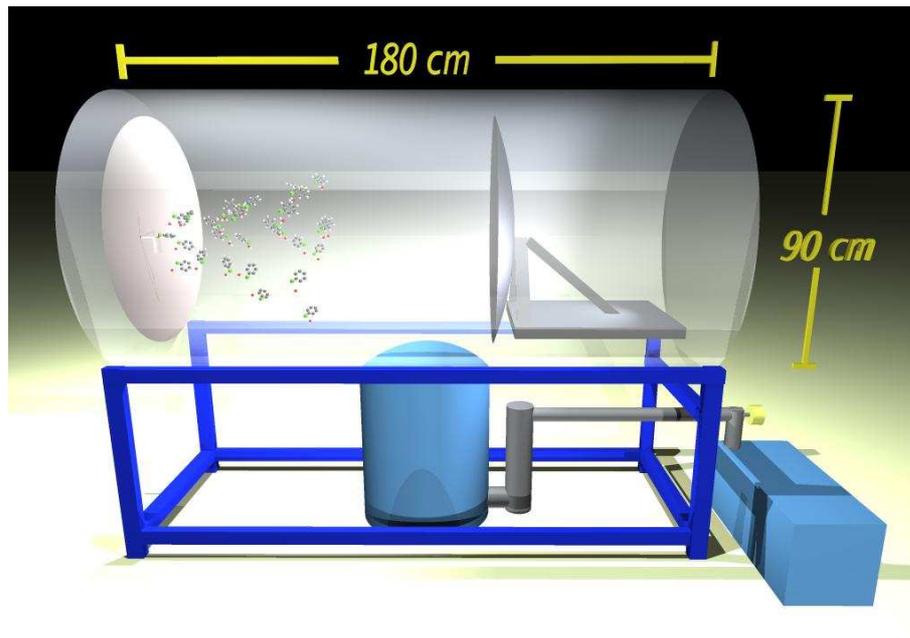


Abbildung 2.2: Darstellung des Vakuumentanks mit den darin enthaltenen Resonatorspiegeln

einen SPDT-Schalter (2) gibt. Dieser Schalter gibt das Ausgangssignal abwechselnd auf den Polarisations- und den Detektionszweig. Im Polarisationszweig wird die Frequenz dann mit Hilfe eines Einseitenbandmischers (3) um 160 MHz auf $\nu = \nu_0 + 160$ MHz angehoben. Die dafür nötigen 160 MHz liefert ein Frequenzvervielfacher (Eigenbau des Instituts), die dieser direkt aus einem 10 MHz Frequenzstandard erzeugt. Es folgen zwei variable Dämpfungsglieder (4), die das Signal dämpfen, so daß es möglich ist, die Ausgangsleistung des Mikrowellenverstärkers (5) zu variieren. Nach dem Passieren eines zweiten SPDT-Schalters (6) wird die Mikrowellenleistung in den Resonator eingekoppelt. Im Detektionszweig wird das Signal der Antenne mittels eines rauscharmen Verstärkers (7) verstärkt. Ein weiterer SPDT-Schalter (8) gibt dieses im Meßbetrieb auf einen Bildunterdrückungs-Mischer (10), der es auf eine Frequenz von ca. 160 MHz konvertiert. Das so konvertierte Signal wird dann nochmals von einer Verstärkerkombination (11) & (13) in der Leistung angehoben und mit einem Bandpaßfilter (12)

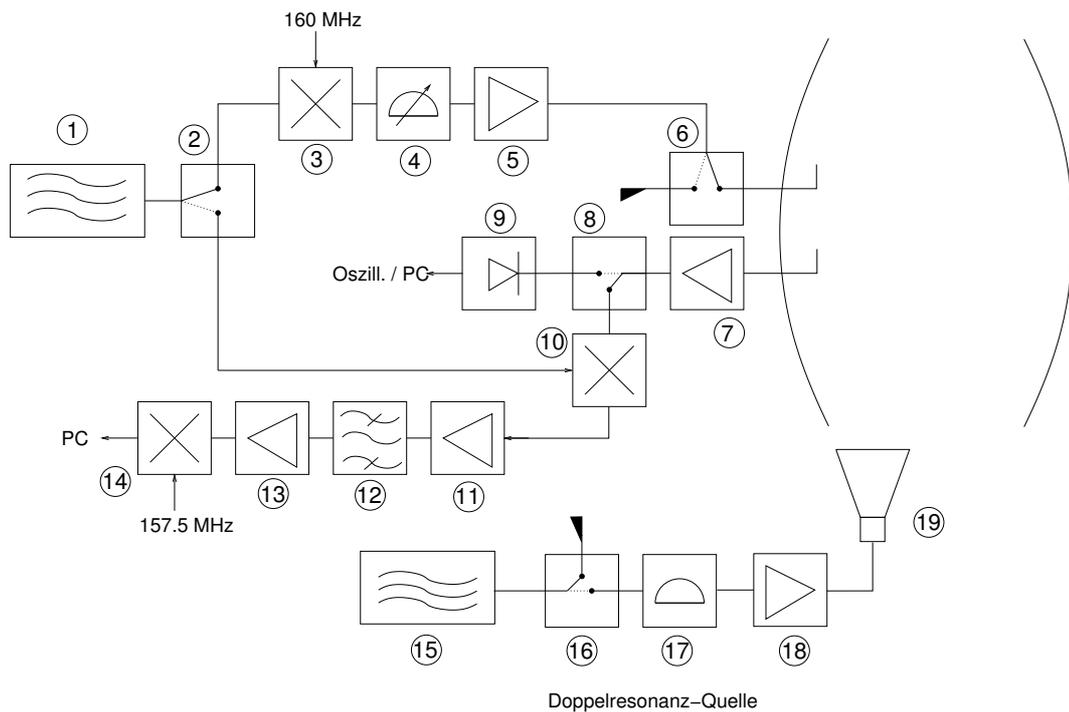


Abbildung 2.3: Blockschaltbild des Mikrowellenaufbaus

frequenzlimitiert. Schließlich folgt noch ein Mischer (14), mit dessen Hilfe das Signal mit einem Referenzsignal von 157.5 MHz, das ebenfalls dem Frequenzvervielfacher entnommen wird, auf ca. 2.5 MHz abgemischt wird. Das so konvertierte Signal kann dann von der im PC befindlichen Transienten-Rekorder-Karte, die mit einem Referenztakt von 100 MHz gespeist wird, verarbeitet werden.

Zum Abstimmen des Resonators wird das verstärkte Signal der Empfangsantenne von dem Schalter (8) nicht auf den Detektionszweig geschaltet sondern auf eine Detektordiode, die eine der ausgekoppelten Leistung proportionale Gleichspannung auf einen A/D-Wandler (Eigenbau des Instituts) gibt. Dieser A/D-Wandler wird dann von dem PC ausgelesen, so daß das Modenbild des Resonators auf dem PC-Bildschirm dargestellt werden kann.

Die Steuerung des gesamten Experimentes erfolgt ebenfalls über diesen PC. Er steuert

den Pulsgenerator, bei dem es sich um einen Eigenbau des Instituts handelt, der seinerseits die SPDT-Schalter und das Molekularstrahldüsen-Ventil ansteuert. Außerdem wird der Schrittmotor und die Steuereinheit für den Flußkontroller ebenfalls vom PC kontrolliert.

Für die Doppelresonanzexperimente steht ein zweiter Mikrowellen-Synthesizer (15) zur Verfügung, dessen Ausgangssignal zunächst einen SPDT-Schalter (16) passiert, wodurch es möglich ist, die Pumpquelle zu schalten. Danach wird das Signal so gedämpft (17), daß der nachfolgende Leistungsverstärker (18) nicht übersteuert wird. Mit dieser Kombination ist eine maximale Leistung von ca. 20 dBm erreichbar, die in die nachfolgende Hornantenne (19) eingekoppelt wird.

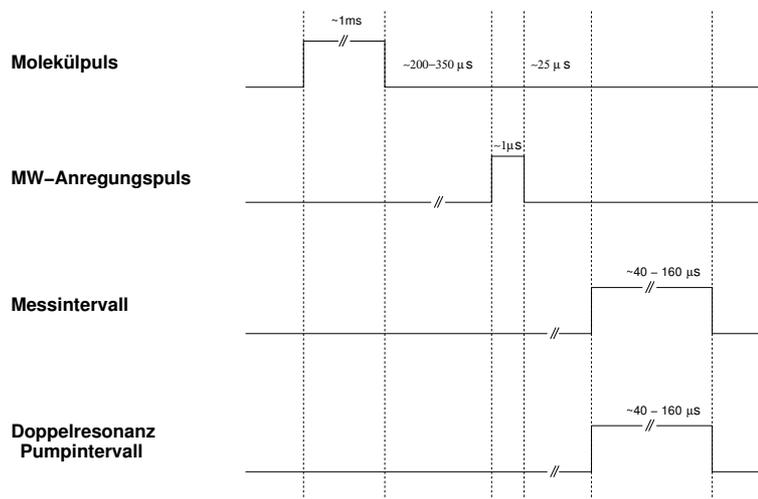


Abbildung 2.4: Darstellung der im Experiment verwendeten Pulsfolge mit typischen Pulslängen

Ein Meßzyklus besteht aus einer Messung mit und einer Messung ohne Molekularstrahl. Diese beiden resultierenden Signale werden dann voneinander subtrahiert. Hierdurch werden kohärente Störsignale eliminiert und der Untergrund kompensiert, das statistische Rauschen läßt sich jedoch nicht beseitigen. Zu Beginn eines Meßzyklus erfolgt das Einspritzen des Molekularstrahls in den Resonator. Nach einer gewissen Verzögerungszeit, die benötigt wird, damit der Molekularstrahl sich vollständig aus-

bilden kann, erfolgt die Polarisierung mit einem Mikrowellenpuls. Nach einer weiteren Verzögerungszeit ist dieser Anregungspuls soweit abgeklungen, daß er das molekulare Signal nicht mehr überdeckt und der empfindliche Empfangsverstärker nicht übersteuert wird. Somit kann das molekulare Signal dann detektiert und im PC verarbeitet werden. Im Fall der Doppelresonanzexperimente wird während dieser Detektionsphase die Pumpleistung über die Hornantenne senkrecht zur Resonatorachse eingestrahlt. In Abbildung 2.4 ist die Pulsfolge mit typischen Pulslängen schematisch dargestellt. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei sehr schwachen molekularen Signalen bietet das Steuerprogramm die Möglichkeit, nahezu beliebig viele solcher Messungen aufzumitteln.

2.3 Gasapparatur

Voraussetzung für eine hohe Signalintensität ist, daß die Monomere im richtigen Mischungsverhältnis zueinander stehen und daß der Hintergrunddruck geeignet gewählt wird. Besonders erschwert wird das Einstellen des Mischungsverhältnisses im Fall von Dimeren mit H_2O durch die Tatsache, daß die Gasapparatur nur äußerst schwer vom Wasser befreit werden kann. So ermöglichte das verbleibende Restwasser in der Gasapparatur (selbst nach längerem Abspumpen) die Aufnahme von Spektren von Wasser enthaltenden Komplexen, ohne daß eine Zugabe von H_2O zum Gasgemisch erforderlich gewesen wäre. Dies führt dazu, daß das Einstellen einer definierten Gasmischung erschwert wird, was bei einem zu hohen Wasseranteil dazu führen kann, daß die Signale der Wasser enthaltenden Dimere vollständig verschwinden¹. Auch beim Wechsel vom normalen Wasser zu den isoton substituierten Spezies wie beispielsweise H_2^{17}O oder DHO bedarf es der Konditionierung der Gasapparatur, um die Signalintensität der Dimere, die diese Isotopomere enthalten, zu optimieren. In Abbildung 2.5 ist die

¹Da es zwischen Wassermolekülen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen kommt, ist davon auszugehen, daß es bei einem zu hohen Wasseranteil in der Mischung vermehrt zu Bildung von Wasserkomplexen höherer Ordnung $((\text{H}_2\text{O})_n, n \geq 2)$ kommt [20].

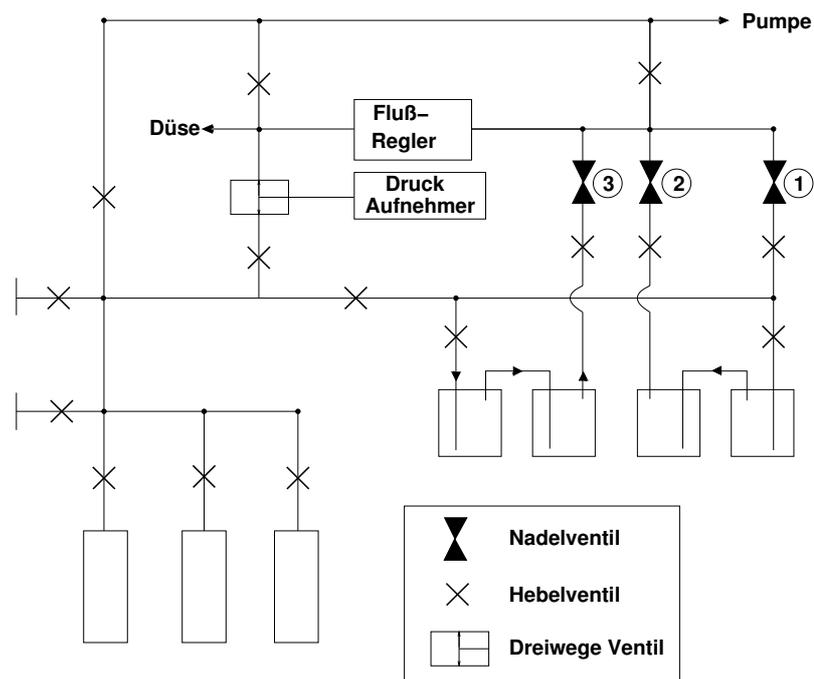


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Gasapparatur

verwendete Gasapparatur dargestellt. Sie erlaubt es mit Hilfe eines Flußreglers einen definierten Druck vor der Düse einzustellen. So ist es möglich, hoch verdünnte Mischungen herzustellen, die weniger als ein Prozent der zu untersuchenden Substanzen in Neon enthält. Der Vordruck des Gasgemisches kann in diesem Aufbau bis zu 10 bar betragen und wird je nach Düse über den Flußregler auf 1-4 bar gemindert. Für den Fall, daß die Dampfdrücke der zu untersuchenden Substanzen nicht hoch genug sind, um ein geeignetes Mischungsverhältnis herzustellen, besteht (sofern es sich bei den Substanzen um Flüssigkeiten handelt) die Möglichkeit, das Trägergas durch die Flüssigkeiten durchzuleiten, um so den Gasstrom zu sättigen. Mit Hilfe der Nadelventile (1) bis (3) lassen sich die Anteile der verschiedenen Gasströme variieren, so daß es möglich ist das Gemisch auf maximale Signalintensität zu optimieren. Da jedoch der Dampfdruck sowohl von Wasser als auch der der fluorierten Benzole hoch genug war, war in diesen Fällen diese Art der Anmischung nicht notwendig.

2.4 Doppelresonanzexperimente

In diesem Abschnitt sollen die ausgeführten Mikrowellen-Mikrowellen Doppelresonanzexperimente beschrieben werden. Die Erweiterung des existierenden Molekularstrahl-Fouriertransform-Mikrowellen-Spektrometers um diese Technik stellt eine große Hilfe bei der Zuordnung von Spektren und deren Verifizierung dar. Der Versuchsaufbau der Doppelresonanzexperimente basiert auf dem im vorherigen Abschnitt dargestellten Aufbau der normalen MBFTMW-Experimente. Hinzu kommt eine zweite Signalquelle, deren Signal über eine Hornantenne durch ein Plexiglasfenster in den Resonator eingekoppelt wird (siehe Abbildung 2.6). Der Abstand der Hornantenne von der Resonatorachse beträgt daher ca. 50 cm. Bei der Signalquelle handelt es sich um einen zweiten MW-Synthesizer, der eine maximale Ausgangsleistung von 16 dBm zur Verfügung stellt. Da

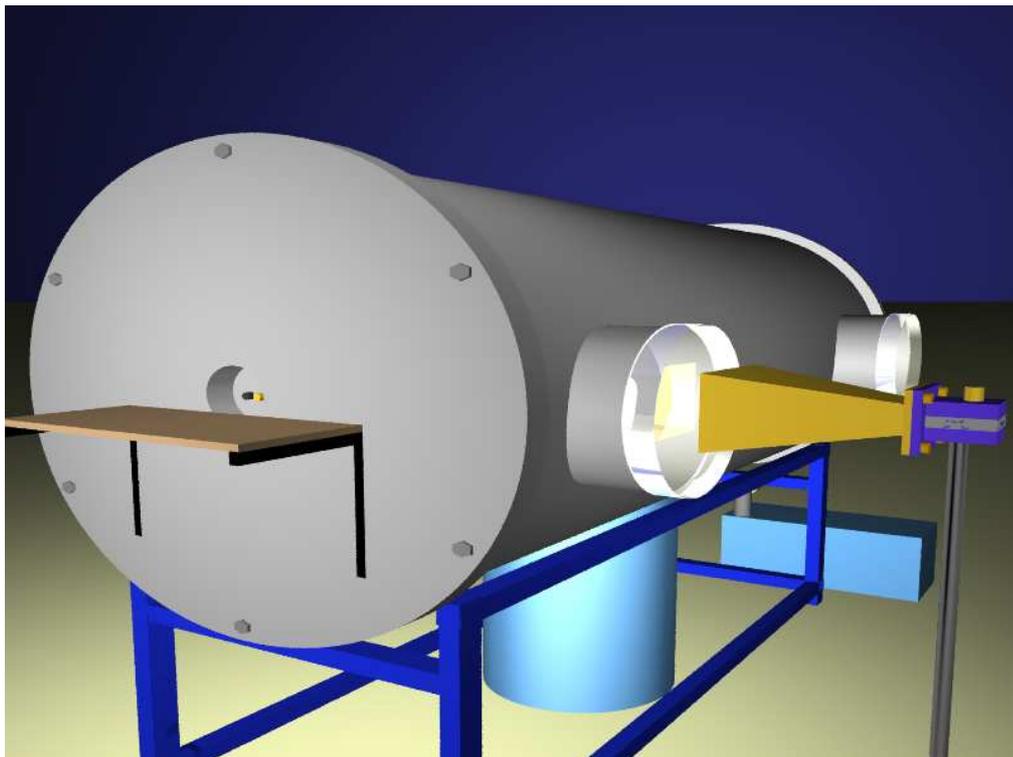


Abbildung 2.6: Außenansicht des experimentellen Aufbaus der Doppelresonanzexperimente

diese Leistung in vielen Fällen nicht ausreicht, wird das Signal zunächst gedämpft² und dann durch einen Mikrowellenverstärker auf ca. 20 dBm (= 100 mW) angehoben (siehe Abbildung 2.3).

2.4.1 Verwendete Antennen

Die Geometrie eines Hohlleiters führt zu einer unteren Grenzfrequenz bzw. zu einer oberen Grenzwellenlänge, die sich durch diesen leiten läßt. Für diese Grenzwellenlänge eines Hohlleiters mit der Seitenlängen a und b ($a > b$) gilt für die Grenzwellenlänge im Grundmode $\lambda_g = \frac{a}{2}$ [21]. Da in dem verwendeten Doppelresonanzaufbau die Strahlung über einen Hohlleiterflansch in die Hornantenne eingekoppelt wird, ergeben sich daher für die unterschiedlichen Antennengeometrien unterschiedliche Frequenzbereiche. In Tabelle 2.35 sind die vorhandenen Antennen, die dazugehörigen Hohlleitermaße gemäß Abbildung 2.7 und der entsprechende Frequenzbereich aufgeführt.

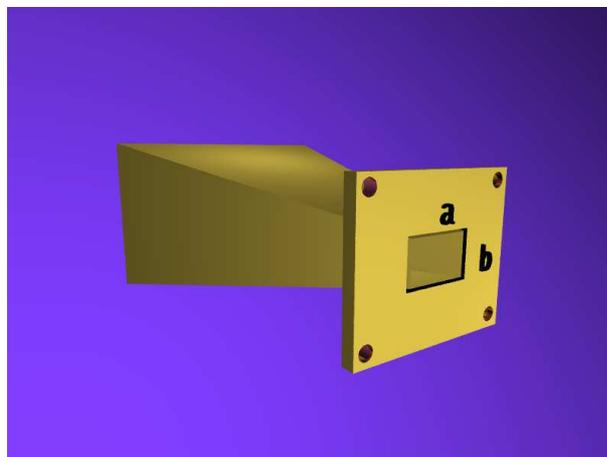


Abbildung 2.7: Hohlleiterflansch der Hornantenne

²Die Dämpfung des Ausgangssignals des MW-Synthesizer ist notwendig, um den Eingang des nachgeschalteten Mikrowellenverstärkers nicht zu übersteuern.

Freq.-Band	a/mm	b/mm	Frequenzbereich/GHz
J	34.850	15.799	5.38-8.17
X	22.860	10.160	8.20-12.5
K_u	15.799	7.899	11.9-18.0
K	10.668	4.318	17.6-26.7

Tabelle 2.1: Übersicht über die vorhandenen Hornantennen

2.4.2 Blochgleichungen für das 3-Niveau-System

Eine Grundvoraussetzung für die in diesem Kapitel beschriebenen Doppelresonanzexperimente ist das Vorhandensein eines geeigneten 3-Niveausystems ($E_a < E_b < E_c$), in dem die Übergänge $E_a \leftrightarrow E_b$, $E_b \leftrightarrow E_c$ erlaubt sind. Ein entsprechendes Energieniveauschema ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Beschreibung eines solchen 3-Niveausystems

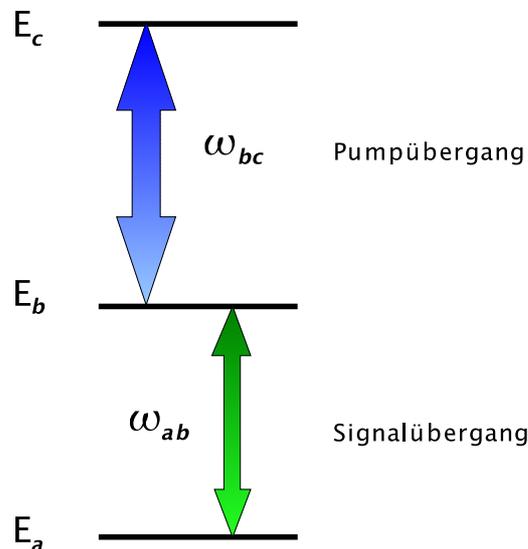


Abbildung 2.8: 3-Niveau-Schema für progressive Doppelresonanz

und dessen Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung erfolgt für gewöhnlich mit Hilfe des Dichtematrix Formalismus und führt auf die sogenannten 3-Niveau-Bloch-Gleichungen. Dieser Formalismus und seine Anwendung auf das 3-Niveausystem soll im Folgenden kurz skizziert werden, da er für das Verständnis der bei der Doppelresonanz auftretenden Phänomene von grundlegender Bedeutung ist. Die Darstellung folgt im Wesentlichen [22].

Bei der Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie erfolgt die Anregung des molekularen Ensembles durch das Einstrahlen eines kurzen ($\approx 1\mu s$) Mikrowellenpulses, der über die in den einen der beiden Spiegel eingelassene Antenne in den Resonator eingekoppelt wird. Im Falle der Doppelresonanzexperimente wird über eine Hornantenne ein zweites Mikrowellenfeld senkrecht zur Resonatorachse eingestrahlt. Betrachtet man ein Volumenelement im Bereich des Molekularstrahls, so läßt sich das Feld in diesem Element als die Überlagerung zweier linear in z-Richtung polarisierter elektromagnetischer Wellen beschreiben:

$$\varepsilon = \varepsilon_{bc} \cos(\omega_{bc}t) + \varepsilon_{ab} \cos(\omega_{ab}t) \quad (2.2)$$

mit $\varepsilon_{bc/ab}$: elektrische Feldamplitude der Pump- bzw. Signalstrahlung
und $\omega_{bc/ab}$: Pump- bzw. Signalfrequenz.

Hierbei wurden die für die folgende Betrachtung unwesentlichen (ortsabhängigen) Phasenteile in Pump- und Signalfeld nicht berücksichtigt. Das elektromagnetische Feld 2.2 tritt in Wechselwirkung mit den Dipolmomenten der Moleküle und somit lautet der Hamiltonoperator, der das Ensemble von Molekülen in diesem Volumenelement beschreibt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{\mu}_z \quad (2.3)$$

Hierbei ist μ_z der Dipoloperator, der, falls die Übergänge $E_a \leftrightarrow E_b$ und $E_a \leftrightarrow E_c$ erlaubt

sind, folgende Gestalt annimmt:

$$\hat{\mu}_z = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ab} & 0 \\ \mu_{ab} & 0 & \mu_{bc} \\ 0 & \mu_{bc} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

und \hat{H}_0 ist der Hamiltonoperator, der das ungestörte 3-Niveau-System beschreibt. Um die makroskopische Polarisation P des Ensembles, die ursächlich für die im Experiment detektierbare elektromagnetische Strahlung ist, zu berechnen, muß zunächst die Zeitentwicklungsgleichung [23]

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.5)$$

gelöst werden³. Hierzu ist es zweckmäßig, eine Transformation in ein rotierendes System durchzuführen, da dies die mathematische Beschreibung erheblich vereinfacht:

$$u_{kl} = \rho_{kl} e^{-i\omega_{kl}t} + \rho_{lk} e^{i\omega_{kl}t} \quad (2.6)$$

$$v_{kl} = i [\rho_{kl} e^{i\omega_{kl}t} - \rho_{lk} e^{-i\omega_{kl}t}] \quad \text{mit } kl = ab, bc \text{ oder } ac \quad (2.7)$$

$$w_{kl} = \rho_{kk} - \rho_{ll} \quad (2.8)$$

Mit Hilfe der Elemente der Dichtematrix ist es dann möglich, die Polarisation zu berechnen. Hierbei macht man sich zu Nutze, daß sich der Resonator wie ein sehr schmalbandiger Bandpass verhält. Dies bedeutet, daß nur Frequenzen, die nah bei ω_{ab} liegen, detektiert werden können und sämtliche Anteile im Bereich von ω_{bc} vernachlässigbar sind. Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Polarisation, die in direkter Relation zu dem experimentell detektierten molekularen Signal steht [24]:

$$P \propto \mu_{ab} (u_{ab} \cos(\omega_{ab}t) - v_{ab} \sin(\omega_{ab}t)) \quad (2.9)$$

Mit der Einbeziehung phänomenologischer Relaxationsraten γ für die Kohärenzterme u_{ik} und v_{ik} beziehungsweise γ_{ik} für die Populationsterme w_{ik} (mit $i, k \in \{a, b, c\}$) führt

³ \hat{H} in Gleichung 2.5 gibt die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators an.

Gleichung 2.5 auf das folgende gekoppelte Differentialgleichungs-System:

$$\begin{aligned}
 \dot{u}_{ab} &= -\Delta\omega_{ab}v_{ab} + \frac{x_{bc}}{2}v_{ac} - \gamma u_{ab} \\
 \dot{v}_{ab} &= \Delta\omega_{ab}u_{ab} - x_{ab}w_{ab} - \frac{x_{bc}}{2}u_{ac} - \gamma v_{ab} \\
 \dot{w}_{ab} &= x_{ab}v_{ab} - \frac{x_{bc}}{2}v_{bc} - \gamma_{ab}(w_{ab} - w_{ab}^0) \\
 \dot{u}_{bc} &= -\Delta\omega_{bc}v_{bc} - \frac{x_{ab}}{2}v_{ac} - \gamma u_{bc} \\
 \dot{v}_{bc} &= \Delta\omega_{bc}u_{bc} - x_{bc}w_{bc} + \frac{x_{ab}}{2}u_{ac} - \gamma v_{bc} \\
 \dot{w}_{bc} &= x_{bc}v_{bc} - \frac{x_{ab}}{2}v_{ab} - \gamma_{bc}(w_{bc} - w_{bc}^0) \\
 \dot{u}_{ac} &= -\Delta\omega_{ac}v_{ac} - \frac{x_{ab}}{2}v_{bc} + \frac{x_{bc}}{2}v_{ab} - \gamma u_{ac} \\
 \dot{v}_{ac} &= \Delta\omega_{ac}u_{ac} + \frac{x_{ab}}{2}u_{bc} - \frac{x_{bc}}{2}u_{ab} - \gamma v_{ac}
 \end{aligned} \tag{2.10 a-h}$$

mit

$$\Delta\omega_{ab} = \left(\frac{E_b - E_a}{\hbar} \right) - \omega_{ab} \tag{2.11}$$

$$\Delta\omega_{bc} = \left(\frac{E_c - E_b}{\hbar} \right) - \omega_{bc} \tag{2.12}$$

$$\Delta\omega_{ac} = \Delta\omega_{ab} + \Delta\omega_{bc} \tag{2.13}$$

und den sogenannten Rabi-Frequenzen von Signal- und Pumpübergang

$$x_{ab} = \varepsilon_{ab} \frac{\mu_{ab}}{\hbar} \tag{2.14}$$

$$x_{bc} = \varepsilon_{bc} \frac{\mu_{bc}}{\hbar} \tag{2.15}$$

Hierbei werden u_{ab} , v_{ab} , u_{bc} und v_{bc} Einzelquantenkohärenzen genannt, während man u_{ac} und v_{ac} als Doppelquantenkohärenzen bezeichnet. Die in der experimentellen Durchführung verwendete Pulsfolge ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt und definiert die Zeitbereiche, für welche die Lösungen des gekoppelte Differentialgleichungs-system 2.10 a-h von Interesse sind:

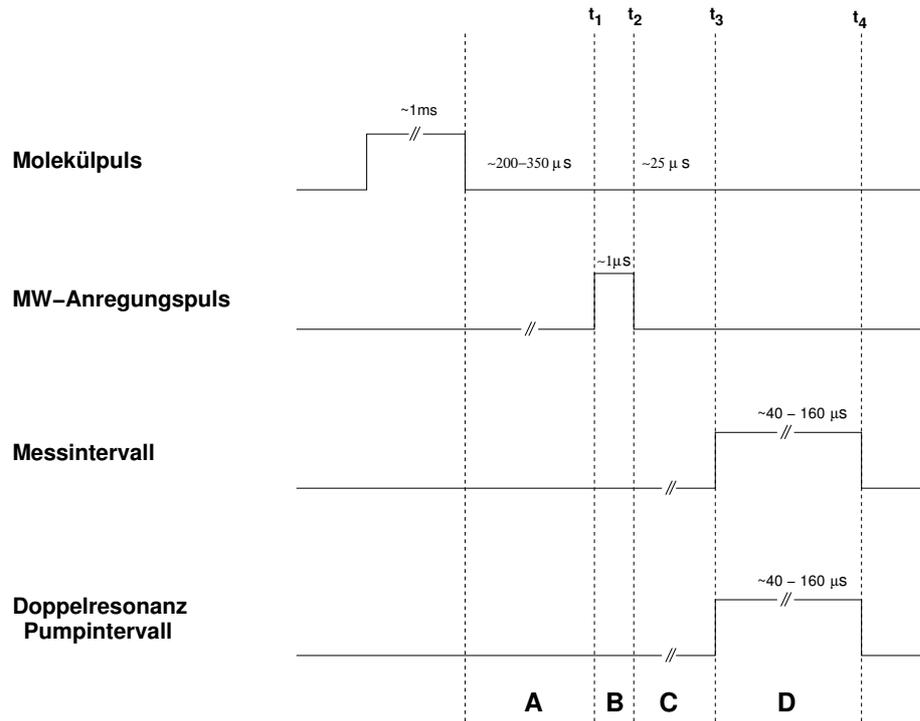


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der für die Doppelresonanzexperimente verwendeten Pulsfolge.

$$\varepsilon_{bc} = 0, \varepsilon_{ab} = 0 \quad \text{für } t \leq 0 \text{ Bereich A}$$

$$\varepsilon_{bc} = 0, \varepsilon_{ab} \neq 0 \quad \text{für } 0 \leq t \leq t_1 \text{ Bereich B}$$

$$\varepsilon_{bc} = 0, \varepsilon_{ab} = 0 \quad \text{für } t_1 \leq t \leq t_2 \text{ Bereich C}$$

$$\varepsilon_{bc} \neq 0, \varepsilon_{ab} = 0 \quad \text{für } t_2 \leq t \leq t_3 \text{ Bereich D}$$

Im Folgenden soll das Gleichungssystem 2.10 für die verschiedenen Bereich A bis D gelöst werden.

2.4.3 Diskussion der Pulsfolge

Bereich A

Für den Bereich A ist die Lösung trivial, da sich in diesem Fall das molekulare System im Gleichgewichtszustand befindet, der sich nach der Expansion des Molekularstrahls einstellt. Es ergibt sich also:

$$u_{ab}(0) = v_{ab}(0) = u_{bc}(0) = v_{bc}(0) = u_{ac}(0) = v_{ac}(0) = 0 \quad (2.16)$$

$$w_{bc}(0) = w_{bc}^0 \quad (2.17)$$

$$w_{ab}(0) = w_{ab}^0 \quad (2.18)$$

Bereich B

Im Bereich B ist $x_{ab} > 0$ und $x_{bc} = 0$. Geht man für den anregenden Puls von einem sogenannten „harten Puls“⁴ aus, so ist $\Delta\omega \ll x_{ab}$ und die Relaxationsterme können vernachlässigt werden. Das Gleichungssystem 2.10 wird so zu:

⁴Ein „harter Puls“ entspricht einem kurzen, energiereichen Puls nahe der Resonanzfrequenz, dessen Länge klein im Vergleich zu den Relaxationszeiten ist.

$$\begin{aligned}
\dot{u}_{ab} &= 0 \\
\dot{v}_{ab} &= -x_{ab}w_{ab} \\
\dot{w}_{ab} &= x_{ab}v_{ab} \\
\dot{u}_{bc} &= 0 \\
\dot{v}_{bc} &= 0 \\
\dot{w}_{bc} &= -\frac{x_{ab}}{2}v_{ab} \\
\dot{u}_{ac} &= 0 \\
\dot{v}_{ac} &= 0
\end{aligned} \tag{2.19 a-h}$$

Damit lauten die Lösungen:

$$\begin{aligned}
v_{ab} &= -w_{ab}^0 \sin x_{ab}t \\
w_{ab} &= w_{ab}^0 \cos x_{ab}t \\
w_{bc} &= \frac{1}{2}w_{ab}^0 (1 - \cos x_{ab}t) + w_{bc}^0 \\
u_{ab} = u_{bc} = v_{bc} = u_{ac} = v_{ac} &= 0
\end{aligned} \tag{2.20 a-d}$$

wobei der Zeitnullpunkt auf $t = t_1$ gesetzt wurde. Durch die Einstrahlung eines geeigneten Pulses ist es möglich, die gesamte Besetzungsdifferenz w_{ab}^0 in eine Kohärenz des Ensembles zu überführen. Da für einen solchen Fall $x_{ab}t = \frac{\pi}{2}$ gelten muß (siehe Gleichung 2.20 b und c), wird ein solcher optimaler Anregungspuls auch $\frac{\pi}{2}$ -Puls genannt. Für die Doppelresonanzexperimente wird die Dauer und Leistung des anregenden Mikrowellenpulses zunächst auf maximale Signalintensität optimiert. Daher kann im Weiteren

davon ausgegangen werden, daß ein $\frac{\pi}{2}$ -Puls erreicht wurde. Man erhält also:

$$\begin{aligned}v_{ab}(t_2) &= -w_{ab}^0 \\w_{ab}(t_2) &= 0; \\w_{bc}(t_2) &= w_{bc}^0 + \frac{w_{ab}^0}{2}\end{aligned}\tag{2.21 a-c}$$

Bereich C

Im Bereich C wirkt auf das Ensemble kein externes elektromagnetisches Feld ein. Diese Phase dient lediglich dem Abklingen des sogenannten „cavity ringings“, dem Nachschwingen des anregenden Pulses im Resonator. Da die Moleküle im Molekularstrahl sich jedoch in einer im Wesentlichen stoßfreien Umgebung befinden und die Relaxationszeiten im Vergleich zu der Länge des Bereichs sehr groß sind, kommt es zu keiner nennenswerten Veränderung der Dichtematrix⁵.

Bereich D

Unter Vernachlässigung der im Bereich C auftretenden Relaxation sind die Anfangsbedingungen des Bereichs D bis auf eine unwesentliche Phasenänderung durch den Zustand des Ensembles nach dem anregenden Mikrowellenpuls (Bereich B) definiert (siehe 2.20 d-h und 2.21 a-c).

Unter diesen Anfangsbedingungen läßt sich das Gleichungssystem mit Hilfe der Laplace-Transformation [25] lösen. Da das beobachtbare Signal lediglich von den Termen v_{ab} und u_{ab} herrührt, ist es ausreichend, sich auf diese zu beschränken. Für den Fall, daß die Pumpstrahlung exakt resonant zum Pumpübergang ist ($\Delta\omega_{bc} = 0$), lauten

⁵Da der Molekularstrahl eine gewisse Divergenz aufweist, haben die Moleküle auch eine Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Resonatorachse. Demzufolge verringert sich jedoch lediglich die Anzahldichte der Molekül im Bereich der Strahltille, also dem Bereich in dem die Moleküle in den Resonator einkoppeln können.

die Lösungen:

$$u_{ab}(t) = 0 \quad (2.22)$$

$$v_{ab}(t) = -e^{-\gamma t} w_{ab}^0 \cos\left(\frac{x_{bc}}{2}t\right) \quad (2.23)$$

wobei zur Vereinfachung der Schreibweise mit t die Zeitdifferenz zum Beginn des Pumpulses (t_3) bezeichnet wird. Dies führt zu der Polarisation:

$$P \propto \frac{\mu_{ab} w_{ab}^0}{2} e^{-\gamma t} \left(\sin\left(\omega_{ab}^0 + \frac{x_{bc}}{2}\right)t + \sin\left(\omega_{ab}^0 - \frac{x_{bc}}{2}\right)t \right) \quad (2.24)$$

Ist die Pumpstrahlung nicht exakt resonant zu dem Pumpübergang, d.h. $\Delta\omega_{bc} \neq 0$, werden die Lösungen deutlich komplizierter:

$$u_{ab} = e^{-\gamma t} \frac{w_{ab}^0}{\alpha^2 - \beta^2} \frac{x_{bc}^2}{4} \Delta\omega_{bc} \left(\frac{1}{\alpha} \sin(\alpha t) - \frac{1}{\beta} \sin(\beta t) \right) \quad (2.25)$$

$$v_{ab} = e^{-\gamma t} \frac{w_{ab}^0}{\alpha^2 - \beta^2} \left[\left(\frac{x_{bc}^2}{4} + \Delta\omega_{bc}^2 - \alpha^2 \right) \cos(\alpha t) + \left(-\frac{x_{bc}^2}{4} - \Delta\omega_{bc}^2 + \beta^2 \right) \cos(\beta t) \right] \quad (2.26)$$

mit

$$\alpha = \sqrt{\frac{x_{bc}^2}{4} + \frac{\Delta\omega_{bc}^2}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\omega_{bc}^4 + \Delta\omega_{bc}^2 x_{bc}^2}}$$

$$\beta = \frac{x_{bc}^2}{4\alpha}$$

Für die Polarisation ergibt sich dann:

$$P \propto \mu_{ab} w_{ab}^0 e^{-\gamma t} \frac{1}{\alpha^2 - \beta^2} \left(\begin{aligned} & A_{\alpha}^{+} \sin(\omega_{ab}^0 + \alpha)t \\ & + A_{\alpha}^{-} \sin(\omega_{ab}^0 - \alpha)t \\ & + A_{\beta}^{+} \sin(\omega_{ab}^0 - \beta)t \end{aligned} \right)$$

$$+ A_{\beta}^{-} \sin(\omega_{ab}^0 + \beta)t) \quad (2.27)$$

Dabei gilt für die Amplituden:

$$A_{\alpha}^{\pm} = \frac{x_{bc}^2}{4} \left(\pm \frac{\Delta\omega}{\alpha} - 1 \right) + \alpha^2 - \Delta\omega_{bc}^2 \quad (2.28)$$

$$A_{\beta}^{\pm} = \frac{x_{bc}^2}{4} \left(\pm \frac{\Delta\omega}{\beta} + 1 \right) - \beta^2 + \Delta\omega_{bc}^2 \quad (2.29)$$

$$(2.30)$$

Gemäß Gleichung 2.27 treten in der Polarisation zwar vier verschiedene Frequenzen auf, da jedoch

$$\frac{x_{bc}^2}{4} \left(-\frac{\Delta\omega}{\alpha} - 1 \right) \approx \Delta\omega_{bc}^2 - \alpha^2$$

und

$$\frac{x_{bc}^2}{4} \left(-\frac{\Delta\omega}{\beta} - 1 \right) \approx \beta^2 - \Delta\omega_{bc}^2$$

gilt, werden die Amplituden A_{α}^{-} und A_{β}^{-} gegenüber den Amplituden A_{α}^{+} und A_{β}^{+} vernachlässigbar klein, so daß die Polarisation der Form 2.27 zum bekannten Javan-Doublett [26] führt.

2.5 Pumpfeldstärke

In diesem Abschnitt soll eine Abschätzung für die maximal mögliche Feldstärke, die im Bereich des Molekularstrahls bei gegebener Ausgangsleistung des Verstärkers erzielt werden kann, durchgeführt werden. Hierzu ist es nötig, zunächst die Feldverteilung des elektromagnetischen Grundmodes in einem Hohlleiter zu betrachten (siehe Abbildung 2.10), da über ein solches Hohlleiterstück die Strahlung in die Hornantenne eingekoppelt wird. Diese Feldverteilung wird durch die Gleichung

$$E = E_0 \sin \frac{\pi x}{a} \quad (2.31)$$

beschrieben [27]. Für den Zusammenhang zwischen der Intensität I der Strahlung und

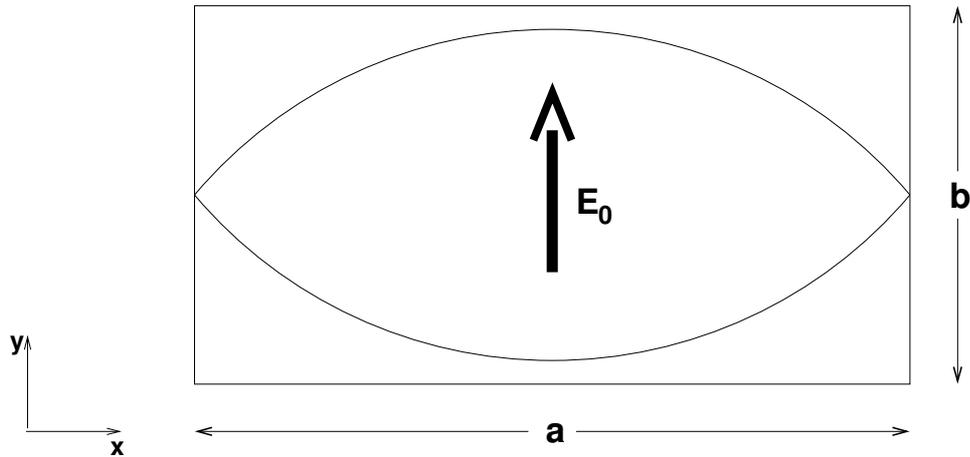


Abbildung 2.10: Feldverteilung in einem Hohlleiter

der Feldstärke E folgt aus den Maxwell-Gleichungen:

$$E^2 = 2I\mu_0 c = 2I \times 377\Omega \quad (2.32)$$

Da die Intensität ein Maß für die pro Flächeneinheit abgegebene Leistung ist, liefert die Integration der Intensität über den Querschnitt A des Hohlleiters die Gesamtleistung, die eingekoppelt wurde:

$$P = \int_A I dA \quad (2.33)$$

Durch die Kombination von 2.32 und 2.33 erhält man:

$$P = \frac{1}{2} \frac{1}{377\Omega} \int_A E^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{377\Omega} \int_x \int_y E_0^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx dy = \frac{1}{4} \frac{ab}{377\Omega} E_0^2 \quad (2.34)$$

Somit ist die maximale Feldamplitude in einem Rechteckhohlleiter mit den Seitenlängen a und b , in den eine Leistung P eingekoppelt wird:

$$E_0 = \sqrt{4P \frac{377\Omega}{ab}} \quad (2.35)$$

Geht man davon aus, daß die Verlustleistung in der Antenne vernachlässigbar ist, so erlaubt es Gleichung 2.34 auch, die maximale Feldstärke am Ausgang einer Hornantenne in Abhängigkeit der eingekoppelten Leistung zu berechnen.

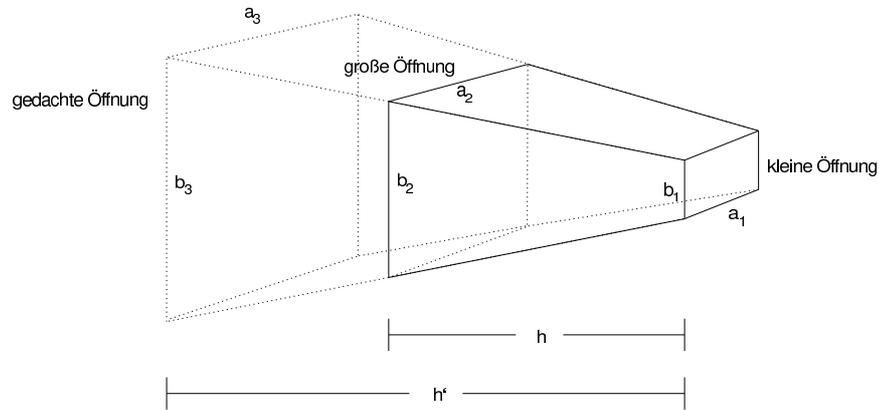


Abbildung 2.11: Geometrieparameter der Hornantenne

Zu einer Abschätzung der maximalen Feldstärke, die durch das Einkoppeln der Pumpstrahlung über die Antenne im Bereich des expandierenden Molekularstrahls erreicht werden kann, denkt man sich die Hornantenne bis in diesen Bereich verlängert. Für die Seitenlängen der Öffnung dieser gedachten Antenne ergibt sich aus der Geometrie der realen Hornantenne anhand von Abbildung 2.11:

$$a_3 = a_2 + (a_2 - a_1) \left(\frac{h'}{h} - 1 \right) \quad (2.36)$$

und

$$b_3 = b_2 + (b_2 - b_1) \left(\frac{h'}{h} - 1 \right) \quad (2.37)$$

Auf diese hypothetische Antenne läßt sich dann Gleichung 2.34 anwenden. Anhand des Beispiels der Antenne für den Frequenzbereich von 11.9 bis 18.0 GHz aus Tabelle 2.35 soll im Folgenden die maximal erreichbare Feldstärke abgeschätzt werden. In diesem Fall ist $h = 10 \text{ cm}$, $a_1 = 1.58 \text{ cm}$, $b_1 = 0.79 \text{ cm}$, $a_2 = 8.1 \text{ cm}$ und $b_2 = 6.7 \text{ cm}$. Da der Abstand zwischen Antenne und Resonatorachse 50 cm beträgt, wird $h' = 60 \text{ cm}$ und

für die gedachte Antennenöffnung ergibt sich:

$$a_3 = 8.1 \text{ cm} + (8.1 \text{ cm} - 1.58 \text{ cm}) \left(\frac{60 \text{ cm}}{10 \text{ cm}} - 1 \right) \approx 40.7 \text{ cm}$$

$$b_3 = 6.7 \text{ cm} + (6.7 \text{ cm} - 0.79 \text{ cm}) \left(\frac{60 \text{ cm}}{10 \text{ cm}} - 1 \right) \approx 36.3 \text{ cm}$$

Bei einer Einkoppelleistung in die Antenne von $P = 100 \text{ mW}$ führt diese Geometrie mit Gleichung 2.34 zu einer maximalen Feldstärke von:

$$E_0 = \sqrt{4P \frac{377\Omega}{ab}} = \sqrt{0.4 \text{ mW} \frac{377\Omega}{0.148 \text{ m}^2}} \approx 32 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Der so berechnete Wert von $32 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ dürfte sicherlich deutlich über dem tatsächlichen Wert liegen, der im Bereich des Molekularstrahls erreicht werden kann. Er kann jedoch als obere Grenze für den Wert der Feldstärke bei der Simulation des Effektes, den das Einstrahlen eines Pumpulses auf das beobachtbare Signal hat, verwendet werden. Die Ergebnisse einer solchen Simulation werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

2.6 Simulation der Spektren

Die Gleichung 2.27 erlaubt es, die zu erwartenden Spektren zu simulieren, um so die theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Befunden zu vergleichen und diese zu erklären. Zunächst soll hierbei der Fall eines homogenen Pumpfeldes betrachtet werden, obgleich dieser mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau nicht zu realisieren ist. Erst in einem zweiten Schritt erfolgt der Übergang zu einem inhomogenen Pumpfeld⁶, welcher den experimentellen Bedingungen entspricht. Zur Simulation der Spektren wurde ein Programm geschrieben, welches anhand von Gleichung 2.27 das Zeitsignal unter Hinzufügung von statistischem Rauschen und unter der Miteinbeziehung der Doppelaufspaltung berechnet und das Fourier transformierte Signal in Form eines Spektrums darstellt. Die Bedieneroberfläche erlaubt es dabei, die Frequenzverstimmung der

⁶Tatsächlich wird in der Simulation nicht ein inhomogenes Feld verwendet, sondern die Überlagerung mehrerer Felder mit unterschiedlicher Feldstärke (siehe 2.6.2).

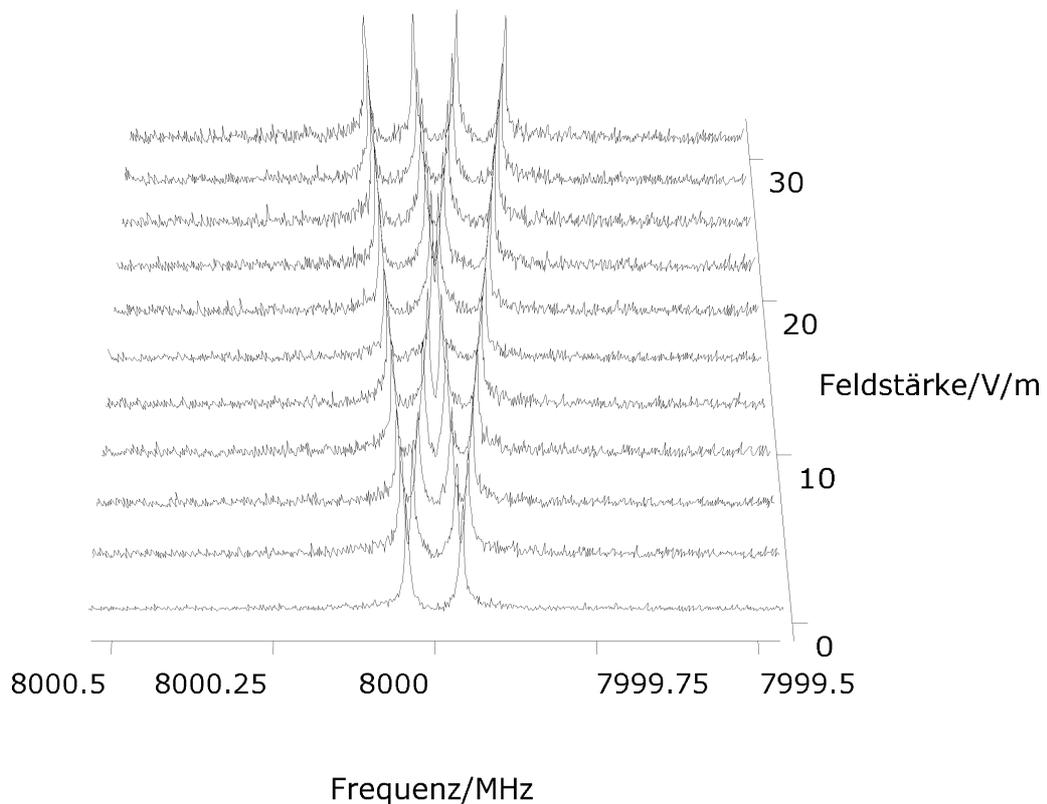


Abbildung 2.12: Abhängigkeit der Aufspaltung des Javan-Doublets von der Feldstärke der Pumpstrahlung (mit simulierter Doppler-Aufspaltung).

Pumpstrahlung ($\Delta\omega_{bc}$), die Feldstärke des Pumpfeldes (ϵ_{bc}), das Dipolübergangsmoment des Pumpübergangs (μ_{bc}) und den Relaxationsparameter (γ) zu variieren.

2.6.1 Homogenes Pumpfeld

Die Einstrahlung eines zum Pumpübergang resonanten Pumpfeldes führt zu einer Aufspaltung des beobachteten Signals in die vier durch 2.27 beschriebenen Komponenten. Da jedoch zwei der vier Amplituden sehr klein sind, tritt nur das wohlbekannte Javan-Doublet auf, dessen Aufspaltung proportional zu der Feldstärke der Pumpstrahlung ist. In Abbildung 2.12 ist diese Abhängigkeit für $\mu_{bc} = 1.0D$ dargestellt.

Die maximal mögliche Feldstärke, die mit dem experimentellen Aufbau erreicht werden kann, wurde in Abschnitt 2.5 auf ca. $30 \frac{V}{m}$ abgeschätzt. Abbildung 2.12 ist zu entnehmen, daß eine solche Feldamplitude zu einer Aufspaltung von ca. 150 kHz führt. Die Größe dieser Aufspaltung ist von außerordentlicher Wichtigkeit, da sie den Bereich bestimmt, über den sich die Gesamtintensität bei der Verwendung eines inhomogenen Pumpfeldes verteilt. Nur wenn dieser Bereich groß genug ist, gelingt es, die Intensität des Signals unter den Rauschpegel zu senken und die Linie damit verschwinden zu lassen. Da bei der Aufnahme eines Doppelresonanzübersichtsspektrums die Signalintensität in Abhängigkeit von der Pumpfrequenz aufgenommen wird, ist eine Resonanz im Pumpfrequenzbereich deutlicher zu erkennen, je mehr die Intensität des Signalübergangs abnimmt. Daher entspricht in einem solchen Übersichtsspektrum eine verschwindende Signalintensität einem hohen Signal-zu-Rausch Verhältnis.

2.6.2 Inhomogenes Pumpfeld

Die Herleitung der Gleichung 2.27 erfolgte unter der Annahme, daß es sich bei dem Pumpfeld um ein homogenes Feld handelt (siehe Gleichung 2.2). Dies bedeutet, daß das gesamte Ensemble der gleichen Pumpfeldstärke ausgesetzt ist. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten ist diese Annahme jedoch nicht mehr realistisch, da die Moleküle im Molekularstrahl über ein endliches Volumen verteilt sind und die Feldstärke aufgrund der Abstrahlcharakteristik der Hornantennen ortsabhängig ist. Daher kommt es in jedem Volumenelement zu einer unterschiedlichen Feldstärke. In der Simulation wird diesem Umstand dadurch Rechnung getragen, daß statt eines homogenen Feldes mit fester Feldstärke mehrere Felder mit unterschiedlicher Feldstärke verwendet werden. Jedes einzelne dieser Felder bewirkt dann die Aufspaltung des Signals in zwei Komponenten. Die Gesamtintensität des ungestörten Signals verteilt sich dabei auf alle auftretenden Komponenten, so daß die maximale Amplitude mit der Anzahl der Felder

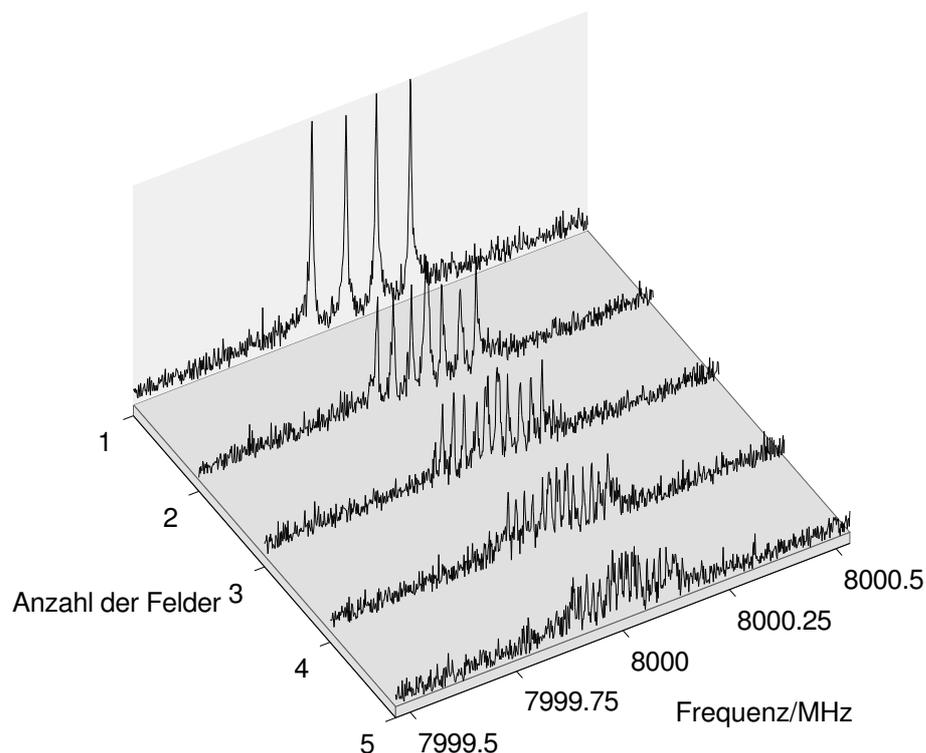


Abbildung 2.13: Abhängigkeit des Signals von der Anzahl der Felder mit unterschiedlicher Amplitude für $\gamma = 1.4 * 10^4 \frac{1}{s}$, $\mu_{bc} = 1.0$ und $\epsilon_{bc}^{max} = 30 \frac{V}{m}$.

abnimmt⁷. In Abbildung 2.13 ist das Ergebnis einer solchen Simulation mit Feldern unterschiedlicher Feldstärke dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß das Signal mit steigender Anzahl unterschiedlicher Pumpfelder immer weiter aufspaltet. Bereits bei nur fünf Pumpfeldern ist die Maximalintensität so weit abgesunken, daß das Signal nur noch schwer vom Rauschen zu trennen ist. In der Realität kommt es im Bereich des Molekularstrahls zu einer kontinuierlichen Verteilung der Feldstärke über den Raum, was einer unendlichen Anzahl von Pumpfeldern entspricht. Bei hinreichend großer Maximalfeldstärke (hinreichend große Einkoppelleistung in die Hornantenne) sollte es also immer möglich sein, die Intensität auf das Niveau des Rauschlevels abzusinken.

⁷Diese Aussage hat nur eingeschränkte Gültigkeit, da der Bereich, über den sich die Komponenten verteilen, durch die maximale Amplitude festgelegt ist. Daher kann es zu einer zufälligen Überlagerung verschiedener Komponenten kommen, die die Intensität scheinbar leicht erhöht.

Wie bereits erwähnt, ist die Realisierung eines homogenen Pumpfelds im Bereich des Molekularstrahls nur äußerst schwer zu erreichen. Vielmehr wird sich für jedes Volumenelement ein unterschiedliches Feld ergeben. Dies führt dazu, daß es im Experiment nicht zu einer endlichen Anzahl von diskreten Signalen kommt, sondern daß das Signal mit wachsender Pumpleistung schwächer wird. In Abbildung 2.14 ist am Beispiel des Fluorbenzols dargestellt wie im Fall des resonanten Pumpens die Signalintensität mit steigender Ausgangsleistung der Pumpstrahlungsquelle abnimmt.

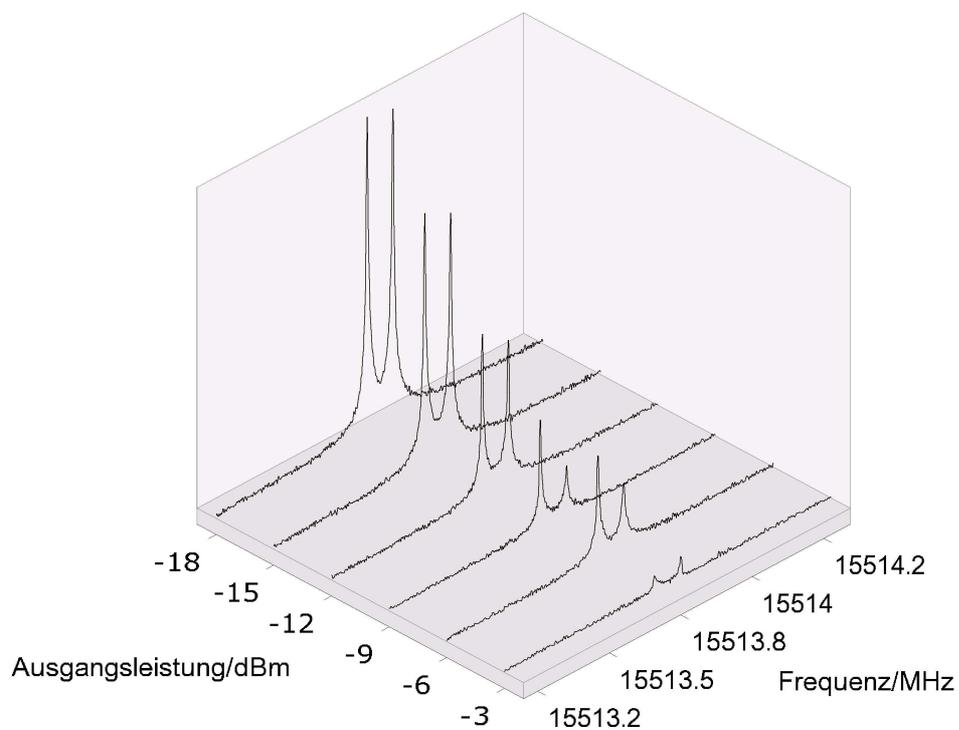


Abbildung 2.14: Signalintensität in Abhängigkeit von der Pumpfeldstärke am Beispiel von Fluorbenzol (Signalübergang $4_{14} \leftrightarrow 3_{13}$, Pumpübergang $3_{13} \leftrightarrow 2_{12}$)

2.7 Doppelresonanz als Zuordnungshilfe

Seinen besonderen Wert zeigt das vorgestellte Doppelresonanzverfahren, wenn es als Zuordnungshilfe verwendet wird. Eine der größten Schwierigkeiten bei der Zuordnung von Spektren besteht in der Querempfindlichkeit des Spektrometers. Diese Querempfindlichkeit führt dazu, daß das gesuchte Spektrum von Spektren anderer Moleküle oder Molekülkomplexe⁸ überlagert wird. Anhand des Beispiel des 1,2-Difluorbenzol ··· H₂O soll im Folgenden gezeigt werden, wie sich die aufgenommenen Spektren durch solche ungewünschten Spezies verkomplizieren können und wie ein Doppelresonanzübersichtsspektrum das Problem vereinfacht. Im Fall des 1,2-Difluorbenzol ··· H₂O kann es zu einer Überlagerung des Spektrums mit den Spektren diverser andere Moleküle oder Komplexe kommen. Neben dem Spektrum des 1,2-Difluorbenzol Monomers, das sich leicht anhand der extrem hohen Intensität identifizieren läßt, können auch die Spektren der ¹³C Isotopomere des 1,2-Difluorbenzols, des 1,2-Difluorbenzol ··· Neon Dimers (bei der Verwendung von Neon als Trägergas) oder auch des 1,2-Difluorbenzol Dimers in der gleichen Mischung beobachtet werden. Mit dem Doppelresonanzverfahren steht jedoch ein Werkzeug zur Verfügung, das es ermöglicht, diese Spektren deutlich zu vereinfachen und voneinander zu trennen. Hierzu wählt man zunächst einen in den Übersichtsspektren gefundenen Übergang aus, der in Bezug auf die Polarisationsbedingungen und der Intensität dem gesuchten Übergang entsprechen kann. Dieser Übergang wird dann als Signalübergang für die Aufnahme eines Doppelresonanz-Übersichtsspektrums verwendet. Da sich in diesem Übersichtsspektrum nur Übergänge zeigen werden, die ein gemeinsames Energieniveau mit dem Signalübergang haben, zeigt dieses Übersichtsspektrum keinerlei Querempfindlichkeit mehr. Wählt man in einem weiteren Schritt einen der im Doppelresonanz-Übersichtsspektrum auftretenden Übergänge

⁸Es kann zudem sein, daß sich bei entsprechender Gasmischung Edelgas-Edelgas Komplexe bilden. Da diese jedoch aufgrund ihres für gewöhnlich sehr geringen Dipolmoments besonders hohe Anregungsleistung und Pulsdauern erfordern, stellen diese Spektren unter normalen Umständen kein Problem dar.

als Signalübergang für ein erneutes Doppelresonanz-Übersichtsspektrum, so lassen sich weitere Übergänge finden, die eindeutig zum gleichen Molekül/Komplex gehören. Somit vereinfacht die vorgestellte Methode die Zuordnung eines Spektrums erheblich. Abbildung 2.15 zeigt einen Vergleich zwischen einem normal Übersichtsspektrum und einem Doppelresonanz-Übersichtsspektrum am Beispiel des 1,2-Difluorbenzol \cdots H₂O. Während das normale Spektrum mindestens 25 verschiedene Signale zeigt, ist in dem entsprechenden Doppelresonanzspektrum nur ein einziger Übergang zu erkennen.

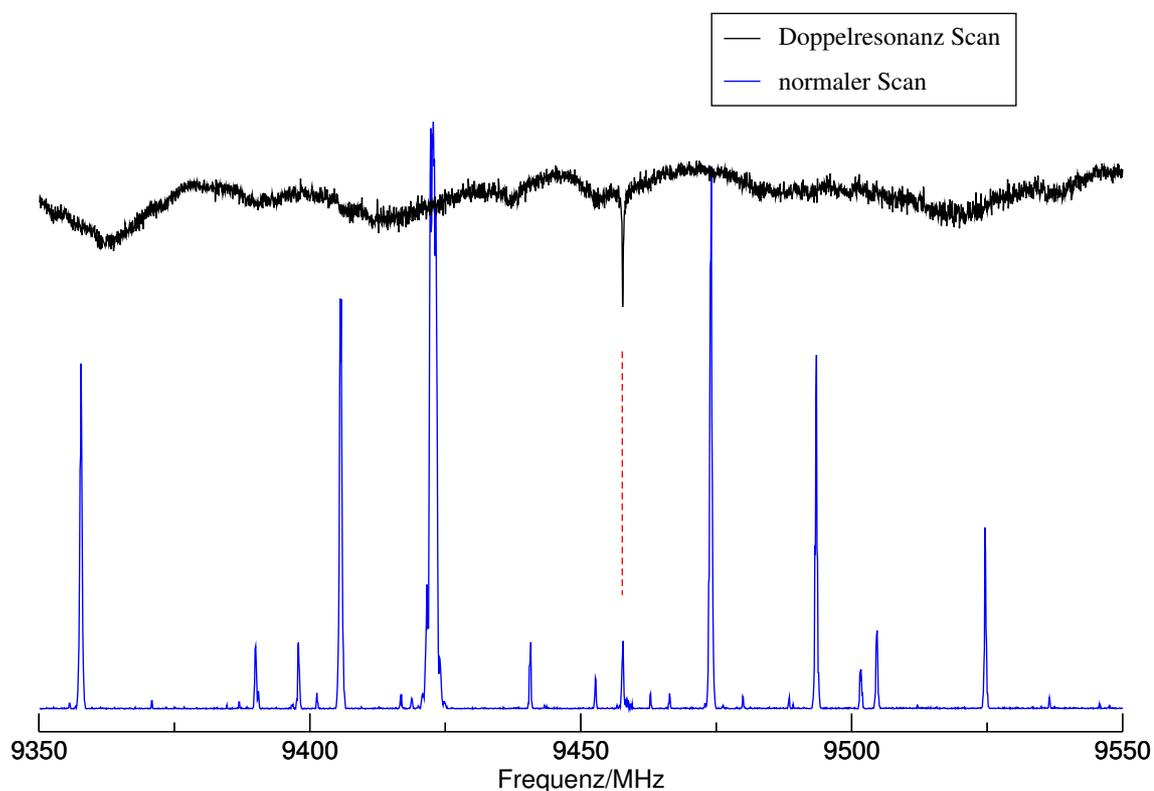


Abbildung 2.15: Vergleich zwischen Einfach- und Doppelresonanz-Übersichtsspektrum

Neben dieser Methode zur Zuordnung eines Spektrums kann die Doppelresonanz

zudem auch zur Verifizierung einer einer solchen verwendet werden, wenn eine geeignete Übergangskombination vorliegt.

2.8 Selektivität und Anregungsbreite

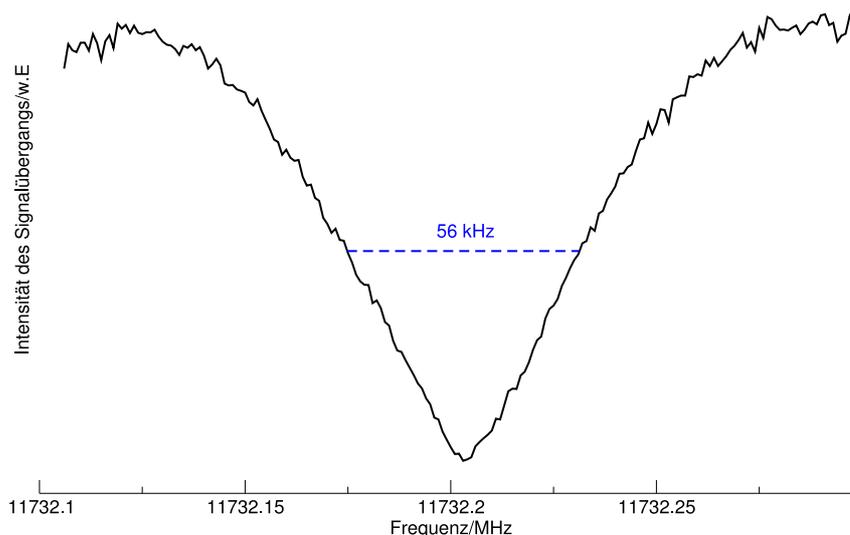


Abbildung 2.16: Signalintensität beim Überfahren des Pumpübergangs mit einer Schrittweite von 1 kHz

Will man die Doppelresonanzmethode als Zuordnungshilfe benutzen, so spielt insbesondere die Anregungsbandbreite und die damit einhergehende Selektivität der Methode eine große Rolle. Besonders im Fall nah beieinander liegender Übergänge, wie sie beispielsweise in den Spektren vom Hexafluorbenzol \cdots H₂O auftreten, ist eine eindeutige Zuordnung von Pump- zu Signalübergang nur möglich, wenn die Pumpenanregung schmalbandig genug erfolgt. In Abbildung 2.16 ist ein hochaufgelöstes Übersichtsspektrum mit dem $3_{13} \leftrightarrow 4_{14}$ Übergang des Fluorbenzols als Signal- und dem $2_{12} \leftrightarrow 3_{13}$ Übergang als Pumpübergang. Anhand der dargestellten Messung ist zu erkennen, dass eine Beeinflussung des Signals über einen Bereich von ca. 100 kHz erfolgt (die volle Breite bei halber Höhe beträgt 56 kHz). Nimmt man ein weniger starkes Abnehmen der Intensität des

Signalübergangs in Kauf (was einer Verringerung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses entspricht), so läßt sich diese Anregungsbreite durch Herabsetzen der Pumpleistung weiter verringern. Wie selektiv mit der Doppelresonanzmethode gearbeitet werden kann, geht aus Abbildung 2.17 hervor. Hier ist am Beispiel des Hexafluorbenzols dargestellt, wie ge-

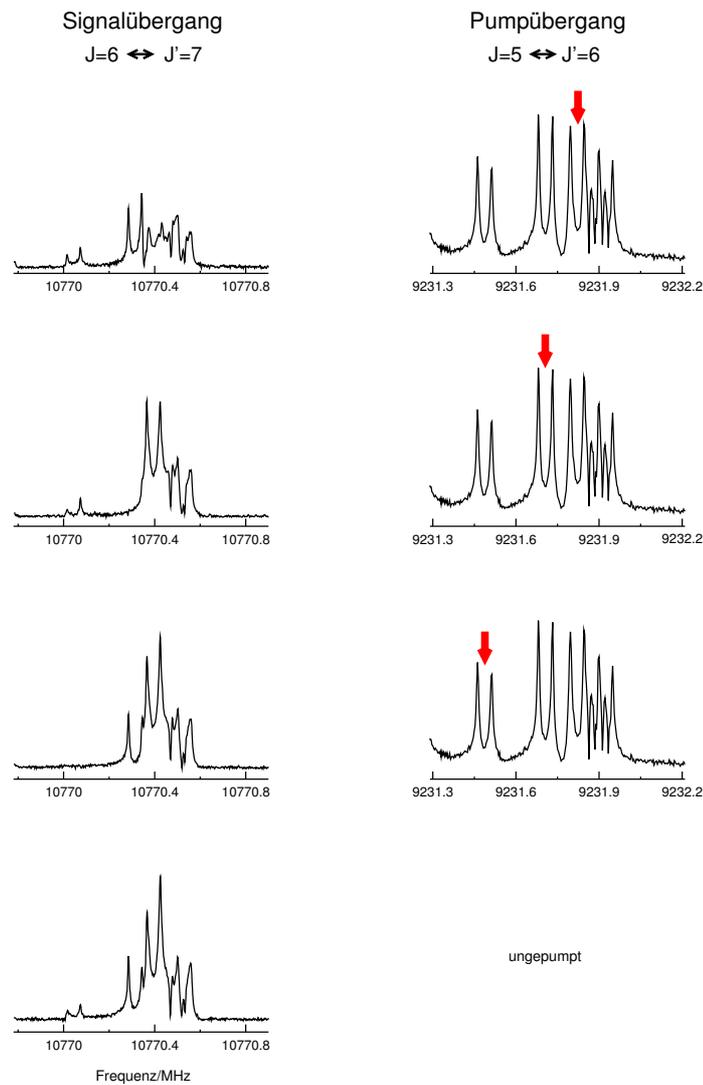


Abbildung 2.17: Selektives Pumpen am Beispiel des Hexafluorbenzols ··· H₂O. Die linke Spalte zeigt das Signalspektrum, rechts ist das Spektrum im Bereich der Pumpfrequenzen dargestellt. Die Pfeile markieren die Pumpfrequenz, bei der das jeweilig links nebenstehende Signalspektrum aufgenommen wurde.

zielt die Zuordnung von Signal- zu Pumpübergang erfolgen kann. In der rechten Spalte dieser Darstellung ist das Spektrum im Bereich des Pumpübergangs dargestellt und der rote Pfeil markiert die Lage der jeweiligen Pumpfrequenz, während in der linken Spalte die dazugehörigen Signalspektren zu sehen sind. Anhand dieser Darstellung ist zu erkennen, daß selbst bei einem so dichten Spektrum, wie es beim Hexafluorbenzol · · · H₂O vorliegt, mittels der Pumpfrequenz eine Selektion der Übergänge im Bereich des Signalspektrums möglich ist.

Am Beispiel vom Pentafluorbenzol ist in Abbildung 2.18 dargestellt, daß ein selekti-

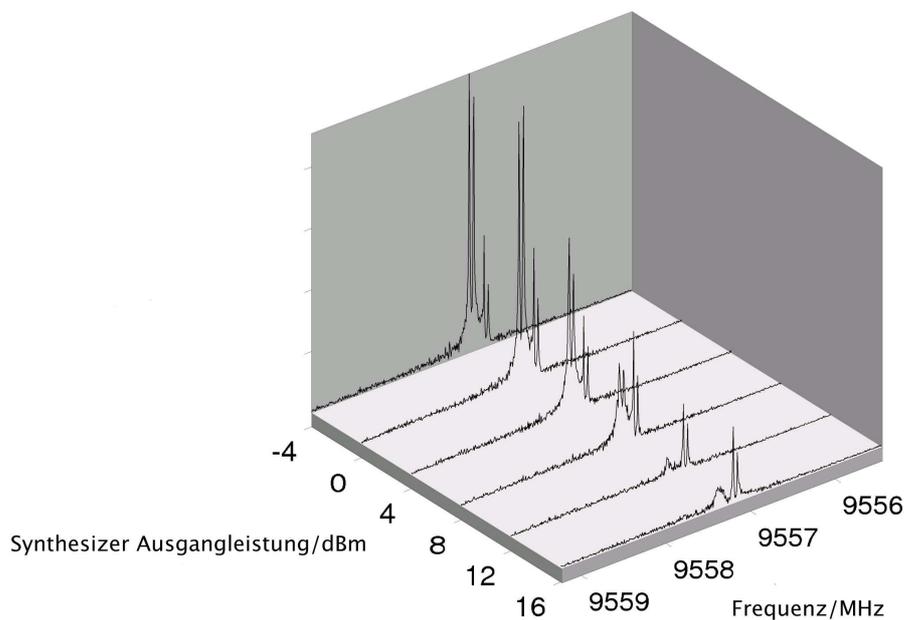


Abbildung 2.18: Selektives Pumpen einer Komponente

ves Pumpen über einen weiten Bereich der Pumpleistung (ca. 16 dBm) möglich ist, ohne daß es zu einem "mitpumpen" einer nahegelegenen weiteren Resonanz kommt. In diesem Fall wurde die Pumpfrequenz resonant zu der $\sigma = 1$ Komponenten des $10_{19} \leftrightarrow 11_{1,10}$ Übergangs eingestellt und das Spektrum des $9_{18} \leftrightarrow 10_{19}$ Übergangs ($\sigma = 0$ und $\sigma = 1$)

aufgenommen⁹. Obwohl die $\sigma = 0,1$ Komponenten des Pumpübergangs nur ca. 200 kHz auseinander liegen, ist bis zu einer Ausgangsleistung des Synthesizers von 8 dBm kein nennenswerter Einfluss auf die Intensität der ungepumpten Komponenten zu erkennen, während die Intensität der gepumpten Komponente bereits auf ein Fünftel der ursprünglichen Intensität abgesunken ist. Auch wenn das Signal der gepumpten Komponente nahezu vollständig verschwindet, bleibt die ungepumpte Komponente deutlich zu erkennen (Ausgangsleistung des Synthesizers ≥ 12 dBm).

⁹ $\sigma = 0,1$ bezeichnet den internen Rotationszustand des H₂O. Siehe Abschnitt 4.2

Kapitel 3

Entwicklung des Meßprogramms

Das ursprüngliche Meßprogramm FTMW [28] wurde für PCs mit 386 Prozessoren unter DOS entwickelt. Da es sich bei DOS jedoch nicht um ein Multitasking fähiges Betriebssystem handelt, kann der Meßrechner, während das Meßprogramm ausgeführt wird, keine weiteren Prozesse bedienen, so daß beispielsweise eine zeitgleiche Netzwerkanbindung und damit eine Fernüberwachung von einem anderen Rechner nicht möglich ist. Da auch eine Erweiterung des Programms auf die Ansteuerung der geplanten Doppelresonanzexperimente in Anbetracht des veralteten Betriebssystems nicht mehr als sinnvoll erschien, wurde der Entschluß gefaßt, ein komplett neues Steuerprogramm (*QFTMW*) basierend auf den C++ Grafikbibliotheken QT der Firma Trolltech [29] unter dem Betriebssystem Linux [30] zu programmieren. Alternativ wäre auch eine Programmierung unter Windows mit Hilfe der Entwicklungsumgebung LabView in Frage gekommen, die jedoch deutlich kostenintensiver gewesen wäre, da sowohl QT als auch Linux unter der GNU General Public License [31] im Gegensatz zu LabView und Windows frei verfügbar sind. Darüber hinaus bietet Linux durch die verwendete XServer Architektur die Möglichkeit, die Bildschirmausgabe eines Programms direkt an einen beliebigen Linux Rechner weiterzuleiten, was eine Fernsteuerung des Systems auf besonders einfache Art und Weise ermöglicht.

3.1 Modifizierung des Kernels

Der Übergang von einem Single-Task zu einem Multitasking Betriebssystem bringt zwar viele Vorteile mit sich, führt jedoch dazu, daß man Abstriche bei der Echtzeitfähigkeit hinnehmen muß¹. Glücklicherweise sind die Echtzeit-Anforderungen, die das Experiment an das Betriebssystem stellt, nicht sehr hoch, da alle Zeit-kritischen Aufgaben von der Pulskarte ausgeführt werden und die Phasensynchronisation so gewährleistet wird. Trotzdem wurde statt eines Standardkernels, wie er jeder Linux-Distribution beiliegt, ein modifizierter Kernel verwendet, der geringere Latenzzeiten² aufweist.

3.1.1 Kernel 2.4.24-ck1

Da zum Beginn der Programmentwicklung der 2.6 Kernel noch nicht in einer stabilen Version freigegeben war, musste auf einen Kernel der 2.4 Serie zurückgegriffen werden, der jedoch standardmässig keine Möglichkeit bietet, die Länge der verwendeten Zeitscheiben zu beeinflussen. Diese Zeitscheiben definieren die Zeit, die verstreicht bevor das Betriebssystem prüft, ob ein Wechsel zwischen verschiedenen Prozessen stattfinden soll, und ist beim 2.4er Kernel für x86 Prozessoren auf $\frac{1}{100}$ Sekunde festgesetzt. Dies bedeutet, daß die Latenzzeit ebenfalls $\frac{1}{100}$ Sekunde betragen kann. Es existiert jedoch ein sogenannter "Patch", d.h. eine Änderung am Quellcode des Kernels, der es erlaubt, Einfluss auf die Länge der Zeitscheiben zu nehmen [33]. Dieser Patch wurde installiert und der Kernel mit einer Zeitscheibenlänge von $\frac{1}{1000}$ Sekunde neu kompiliert. Der so modifizierte Kernel weist somit eine deutlich geringere Latenzzeit auf und genügt den Anforderungen des Experiments. Weiterführende Informationen zur Echtzeitfähigkeit

¹Es gibt zwar ein spezielles Echtzeit Linux System (RT-Linux [32]), daß auch harte Echtzeit-Anforderungen erfüllen soll. Dieses ist jedoch in Bezug auf Installation und Konfiguration relativ kompliziert, weshalb es nicht verwendet wurde.

²Als Latenzzeit wird hier die Zeit bezeichnet, die verstreichen kann, bis ein Prozess, der Rechenzeit anfordert, diese zugewiesen bekommt.

des Linux-Betriebssystems finden sich in [34]³.

3.2 Bedieneroberfläche

Bei der Entwicklung des Programms wurde das Hauptaugenmerk auf eine möglichst einfache Bedienbarkeit gelegt. Um diese zu realisieren, wurden die im normalen Betrieb am häufigsten benötigten Steuerelemente in die Bedieneroberfläche integriert. Abbildung 3.1 zeigt die Bedieneroberfläche von *QFTMW*.

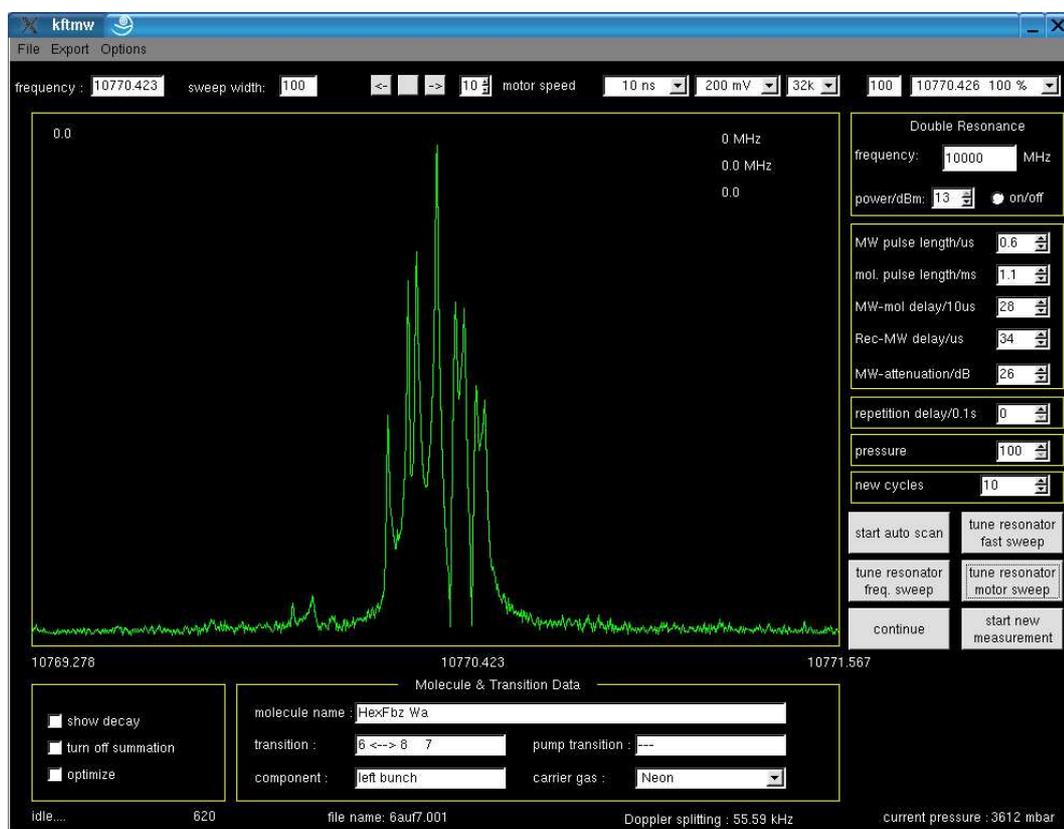


Abbildung 3.1: Bedieneroberfläche des Meßprogramms *QFTMW*

Da eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Funktionen des Programms in der

³Ab Version 2.6.0 ist die Einstellmöglichkeit der Länge der Zeitscheiben standardmässig integriert, wodurch die Modifikation des Kernels nicht mehr nötig ist.

auf der beiliegenden CD befindlichen Programmbeschreibung gegeben ist, sollen im Folgenden nur die gegenüber dem alten Meßprogramm neu eingeführten Funktionen kurz vorgestellt werden.

3.3 Doppelresonanz-Übersichtsspektren

Bei der wichtigsten Neuerung gegenüber dem ursprünglichen Experiment handelt es sich um die Möglichkeit, Doppelresonanz-Übersichtsspektren aufzunehmen. Hierbei wird das Spektrometer zunächst auf einen Signalübergang abgestimmt und dann die Startfrequenz und die Schrittweite für die Aufnahme des Übersichtsspektrums und die Anzahl der zu akkumulierenden Zyklen angegeben. Das Meßprogramm führt dann die gegebene Anzahl von Zyklen aus und trägt die maximale im Signalspektrum erreichte Intensität auf. Dann wird die Doppelresonanzfrequenz um den Wert der angegebenen Schrittweite verändert und eine erneute Messung bei gleicher Signalfrequenz durchgeführt. In einem Übersichtsgraphen trägt das Programm die beobachtete Maximalintensität gegen die Pumpfrequenz auf, so daß ein Übersichtsspektrum entsteht. Abbildung 3.2 zeigt am Beispiel von Fluorbenzol ··· H₂O, wie sich ein solches Doppelresonanz-Übersichtsspektrum im Meßprogramm darstellt. Während in der großen Box das aktuelle Signalspektrum zu sehen ist, zeigt die untere Box das aufgenommene Doppelresonanz-Übersichtsspektrum. Mittels eines Peak Markers (gestrichelte gelbe Linie) ist es möglich, noch während der Messung die Frequenz der Pumpresonanz zu bestimmen.

3.4 Fernsteuerung des Meßrechners

Ein positiver Nebeneffekt, der sich aus der Verwendung von Linux als zugrundeliegendem Betriebssystem ergibt, ist die damit verbundene Nutzung der XServer Architektur [35]. Diese erlaubt es auf besonders einfache Weise, die grafische Ausgabe des Programms auf einen anderen Rechner umzuleiten. Bei einem XServer handelt es sich um ein Programm, daß den Zugriff auf die Grafikkarte des Systems kontrolliert. Ein Pro-

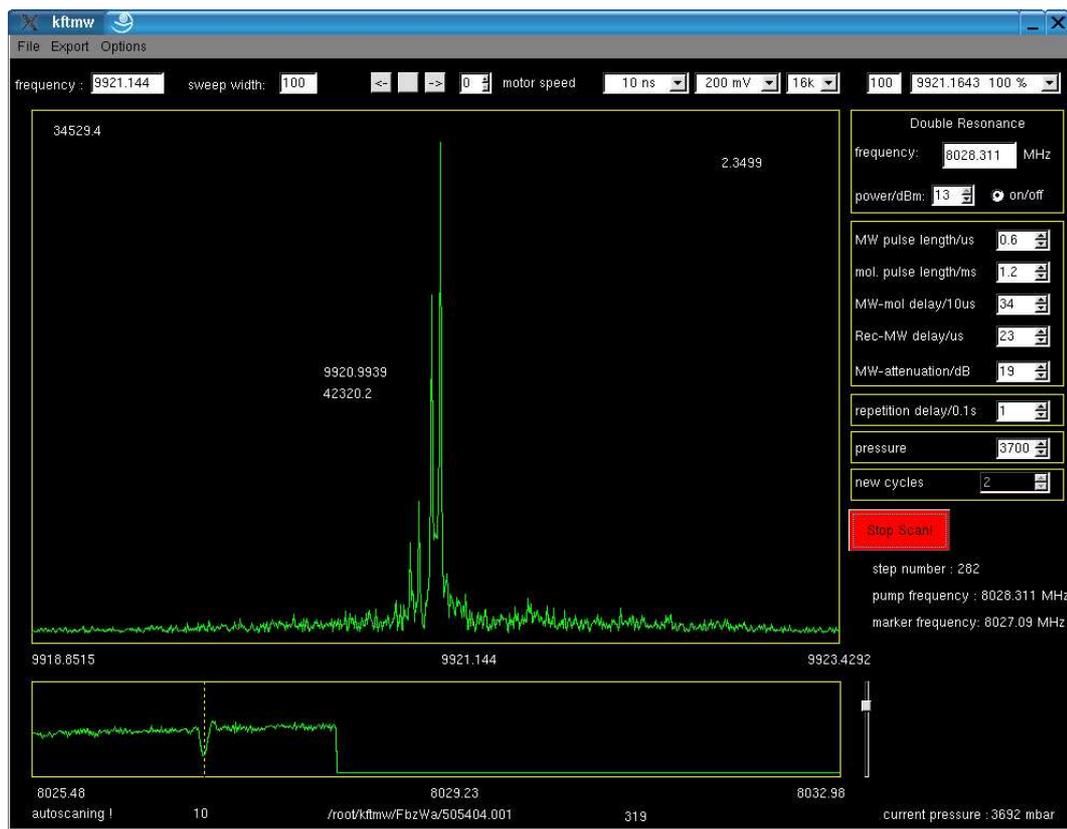


Abbildung 3.2: Aufnahme eines Doppelresonanz-Übersichtsspektrums am Beispiel des Fluorbenzol · · · H₂O

gramm, das grafische Ausgaben erzeugt, schickt die entsprechenden Zeichenbefehle an den XServer, der diese für die Grafikkarte aufarbeitet und das Resultat darstellt. Da die Kommunikation zwischen dem Programm und dem XServer über eine Netzwerkverbindung erfolgt, spielt es jedoch keine Rolle, auf welchem Rechner das Programm läuft, das die Zeichenbefehle produziert, solange es nur XServer konforme Befehle erzeugt. Damit ist es also möglich, die grafische Ausgabe eines jeden Programms auf jeden beliebigen Rechner im Netzwerk, auf dem ein XServer läuft, umzuleiten. Da es sich bei dem verwendeten Netzwerkprotokoll um TCP/IP handelt (das dem Internet zugrunde liegt), bedeutet dies, daß die Fernbedienung des Meßprogramms von jedem Rechner der Welt erfolgen kann. Grundvoraussetzung für die Fernsteuerung des Experiments

ist, daß alle für eine Messung wichtigen Einstellungen vom Meßprogramm aus erfolgen können. Insbesondere bedeutet dies, daß auch die Druckkontrolle und das Abstimmen des Resonators auf die gewünschte Signalfrequenz vom Meßprogramm erfolgt.

3.4.1 Druckkontrolle

Um vom Meßprogramm aus den Druck kontrollieren zu können wurde die vorhandene Flußregler-Steuereinheit um ein Computerinterface erweitert, so daß es nun möglich ist, denn Soll- und den aktuellen Wert des Drucks vor der Düse über die serielle Schnittstelle des PCs zu setzen bzw. auszulesen. Genauere Informationen zu den Befehlen zur Kontrolle der Flußregler-Steuereinheit sind der Programmbeschreibung zu entnehmen.

3.4.2 Resonatorabstimmung

In dem ursprünglichen Versuchsaufbau wird der Resonator auf die Signalfrequenz abgestimmt, in dem der Synthesizer in den Sweep Mode versetzt wird, so daß ein definierter Frequenzbereich um die gewünschte Frequenz überstrichen wird. Während dieses Frequenzsweeps gibt der Synthesizer zudem eine zur Frequenz proportionale Spannung aus, die an den x-Kanal eines Oszilloskops (betrieben im xy-Modus) angeschlossen wird, während die Leistungsdiode das Signal für den y-Kanal liefert. So kommt es zu einer Darstellung des Modenbilds auf dem Oszilloskop. Durch Variation des Spiegelabstands mit Hilfe des Schrittmotors ist es dann möglich, den Resonator abzustimmen. Auch diese Methode ist im neuen Meßprogramm implementiert. Da bei der Fernsteuerung die Möglichkeit der Nutzung des Oszilloskops jedoch wegfällt, muß das Auslesen der Diodenspannung über den A/D-Wandler erfolgen. Zum Abstimmen des Resonators wird der Spiegelabstand variiert und der jeweilige Wert der Diodenspannung aufgetragen, so daß auch in diesem Fall ein Modenbild entsteht. Abbildung 3.3 zeigt ein solches Modenbild, wie es vom Meßprogramm ausgegeben wird.

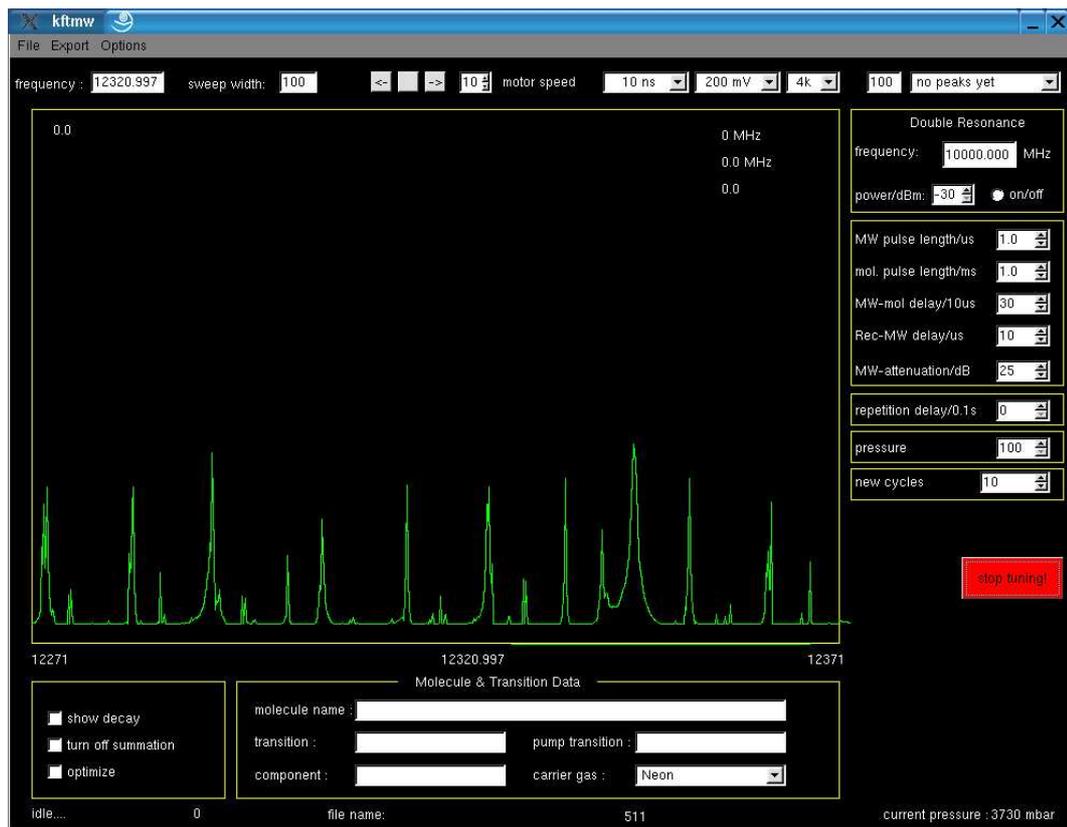


Abbildung 3.3: Abstimm-Modus des Meßprogramms

Teil II

Spektroskopische Untersuchungen

Kapitel 4

Planare Spezies

Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen an den Dimeren fluorierter Benzole mit H_2O ist eine Veröffentlichung von Brutschy et al. zum Fluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ und 1,4-Difluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ zu sehen [36], in dem die Resultate von *ab initio* Rechnungen zu den Geometrien und Bindungsenergien dieser beiden Dimere vorgestellt werden. Die durchgeführten Geometrieoptimierungen lieferten sowohl für das Fluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ als auch für das 1,4-Difluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ verschiedene Strukturen, die je einem Minimum der Bindungsenergie entsprechen und sich gemäß der Art der auftretenden Wechselwirkung klassifizieren lassen. So finden sich zum einen Strukturen, bei denen sich das H_2O über der Ringebene befindet und es zur sogenannten π -Wechselwirkung zwischen dem aromatischen π -Elektronensystem und einem Wasserstoffatom des H_2O kommt. Eine solche Art der Wechselwirkung wurde beispielsweise im Fall des Benzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ beobachtet [37]. Zum anderen ergaben sich Strukturen, bei denen es zu einer sogenannten σ -Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom des Rings mit dem Sauerstoffatom des H_2O und einem Wasserstoffatom des H_2O mit dem Fluoratom kommt, so daß eine der O-H Bindungen in der Ebene des Ringes liegt¹. Zwar führen die

¹Im Fall des Fluorbenzol $\cdots\text{H}_2\text{O}$ ergab sich zu dem noch eine Struktur, die einer dritten Art von Wechselwirkung entspricht, welche sich aus einer Kombination aus π - und σ -Wechselwirkung ergibt und ebenfalls zu einer Position des H_2O über der Ringebene führt.

σ -Konfigurationen zu höheren Bindungsenergien (im Fall des Fluorbenzol \cdots H₂O ergaben sich auf MP2/6-311++G(2d,p) Niveau $3.06 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ für die σ -Konfiguration und $2.42 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ für die π -Konfiguration), trotzdem stellt sich im Hinblick auf die ermittelte Struktur des Benzol \cdots H₂O die Frage, ob nicht auch die nicht-planare Struktur unter den Bedingungen des Molekularstrahls stabil ist. Zunächst wurden bei der Vorhersage der Spektren vom Fluorbenzol \cdots H₂O sowohl die der planaren Geometrie als auch die der nicht-planaren Geometrie entsprechenden Rotationskonstanten verwendet. Da jedoch bei den Aufnahmen der ersten Übersichtsspektren ein Gasgemisch mit einem viel zu hohen H₂O-Anteil (ein Gasgemisch bestehend aus ca. 0.5% Fluorbenzol in Neon wurde durch ein Gefäß mit H₂O geleitet) verwendet wurde, konnten keine Signale beobachtet werden, die sich dem Fluorbenzol \cdots H₂O zuordnen ließen. Erst mit Hilfe der von Kang und Pratt aus elektronischen Spektren ermittelten Rotationskonstanten des 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O [38] konnten so präzise Vorhersagen für die Lage der Übergänge getroffen werden, daß es möglich war, den zu durchsuchenden Bereich auf wenige hundert Kilohertz einzuschränken. Diese Beschränkung des Frequenzbereichs ermöglichte es, die Suche nach den Übergängen mit einer hohen Anzahl von Mittelungszyklen (>4000) durchzuführen. So war es möglich, auch die aufgrund der ungeeigneten Anmischung extrem schwachen Signale zu detektieren. Anhand des ersten gefundenen Übergangs gelang es dann, die Anmischung der Gasprobe so zu optimieren, daß bereits mit 10 Mittelungszyklen ein hinreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis erzielt werden konnte.

4.1 Experimentelle Bedingungen

Zur Anmischung einer geeigneten Gasprobe wurden zunächst ca. 12 mbar H₂O in die zuvor evakuierte Gasflasche (ca. 2 Liter Fassungsvermögen) eingelassen. In einem zweiten Schritte wurde dann mit dem entsprechenden fluorierten Benzol auf ca. 24 mbar

aufgefüllt², um so ein 1:1 Verhältnis von H₂O zu fluoriertem Benzol zu erhalten. Dieses Gemisch wurde mit Neon bis auf einen Druck von 6 bar aufgefüllt, so daß sich eine ca. 0.2 prozentige Mischung von H₂O beziehungsweise fluorierten Benzol in Neon ergab. Da sich ein Hintergrunddruck von 6 bar vor der Düse als zu hoch erwies, wurde dieser mit Hilfe des Flußreglers auf 3.6 bar gemindert. Damit war es möglich, mit einer Wiederholrate der Düsenöffnung von 2 Hz zu arbeiten. Unter diesen Bedingungen konnte eine Gasfüllung auch bei intensiver Nutzung mehrere Tage verwendet werden.

4.2 Tunnelbewegung und Aufspaltung

Die in sämtlichen Spektren der untersuchten planaren Spezies (für eine Übersicht über sämtliche untersuchten Spezies siehe Tabelle 4.3) auftretende Aufspaltung der Rotationslinien in ein Doublett (mit einem charakteristischen Intensitätsverhältnis von 1:3) läßt sich als das Resultat einer gehinderten Rotation des Wasser Moleküls um dessen C₂-Achse deuten. Aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts kommt es zu einer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Rotors im klassisch verbotenen Torsionswinkelbereich, aus der eine Aufspaltung der Energieniveaus in eine symmetrische und eine antisymmetrische Tunnelkomponente resultiert. Zu diesen beiden Tunnelkomponenten gehören separate Rotationsniveauschemata, denen aufgrund des Pauli-Prinzips unterschiedliche Spinfunktionen der Wasserstoffkerne zugeordnet werden müssen. Da im expandierenden Molekularstrahl keine spinumklappenden Wechselwirkungen auftreten, kann es nicht zu einer Relaxation von einem in den anderen Tunnelzustand kommen und es lassen sich daher Rotationsübergänge innerhalb beider Tunnelzustände beobachten. Das bereits erwähnte Intensitätsverhältnis läßt sich mit Hilfe der Theorie der molekularen Symmetrie Gruppen (MS-Gruppen Theorie [39]) erklären, worauf im nächsten Abschnitt genauer eingegangen werden soll.

²Hierfür genügt der Dampfdruck, der bei den fluorierten Benzolen bei 25° Celsius zwischen ca. 70 – 150 mbar liegt.

4.2.1 Molekulare Symmetriegruppe der planaren Spezies

Die Schwierigkeit bei der Anwendung der Theorie zur molekularen Symmetriegruppe besteht oftmals darin, aus der vollständigen Permutations-Inversionsgruppe des Moleküls durch geeignete Wahl der sogenannten "feasible elements" [40] die molekulare Symmetriegruppe abzuleiten. Im Fall der Dimere der fluorierten Benzole mit Wasser ist die Bestimmung dieser Elemente jedoch relativ einfach. Da aufgrund energetischer Überlegungen Brüche der vorhandenen kovalenten Bindungen auszuschließen sind, kommen nur Rotationen der beiden Monomere in Frage, die äquivalente Geometrien ineinander überführen. Im Fall des in Abbildung 4.1 schematisch dargestellten

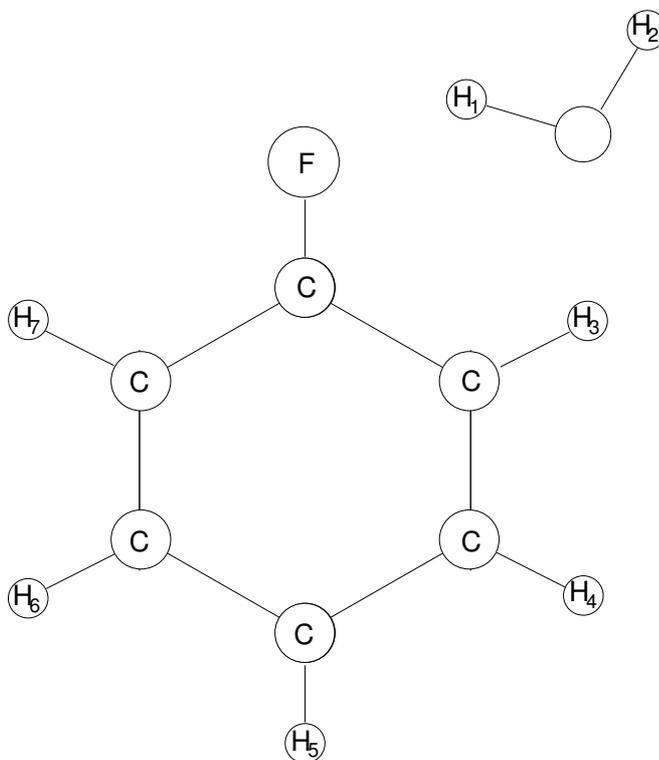


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung zur Numerierung der Wasserstoffkerne im Fluorbenzol...H₂O Dimer

Fluorbenzol...H₂O handelt es sich bei diesen Rotationen um die des H₂O um dessen C₂-Achse (dies entspricht der Permutations-Operation (12)) und um die Rotati-

G_8 :	E	(12)(37)(46)	E^*	(12)(37)(46)*	(12)	(37)(46)	(12)*	(37)(46)*
	R^0	R_a^π	R_c^π	R_b^π	R^0	R_a^π	R_c^π	R_b^π
A'_1 :	1	1	1	1	1	1	1	1
A''_1 :	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
A'_2 :	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
A''_2 :	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B'_1 :	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B''_1 :	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
B'_2 :	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B''_2 :	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1

Tabelle 4.1: Charaktertafel der Molekularen Symmetriegruppe G_8

on des Fluorbenzols um dessen a-Achse (Permutations-Operation (37)(46)). Aus der Kombination dieser Permutations-Operationen mit der Inversions-Operation E^* ergeben sich sämtliche Symmetrieoperationen der entsprechenden molekularen Symmetriegruppe, bei der es sich in diesem Fall um die Gruppe G_8 handelt. Die Charaktertafel dieser Gruppe ist in Tabelle 4.1 aufgeführt, welche neben den Symmetrieoperationen der Gruppe auch die dazugehörigen äquivalenten Rotationen, die sich aus dem Effekt der Symmetrieoperation auf die Eulerwinkel ergeben [39], enthält. Die Operation R_g^π , $g = a, b, c$, entspricht einer Rotation um 180° um die molekülfeste g -Achse, während R^0 der Identität entspricht. Da in den beobachteten Spektren nur eine Aufspaltung der Rotationslinien in zwei Komponenten auflösbar ist (ein typisches Spektrum des Fluorbenzol $\cdot \cdot \cdot$ H₂O ist in Abbildung 4.2 dargestellt), muß jedoch bei einer der beiden Rotationen, die den Operationen (12) bzw. (37)(46) entsprechen, das Hinderungspotential so hoch sein, daß das entsprechende Element als "unfeasible" anzusehen ist. Hierbei

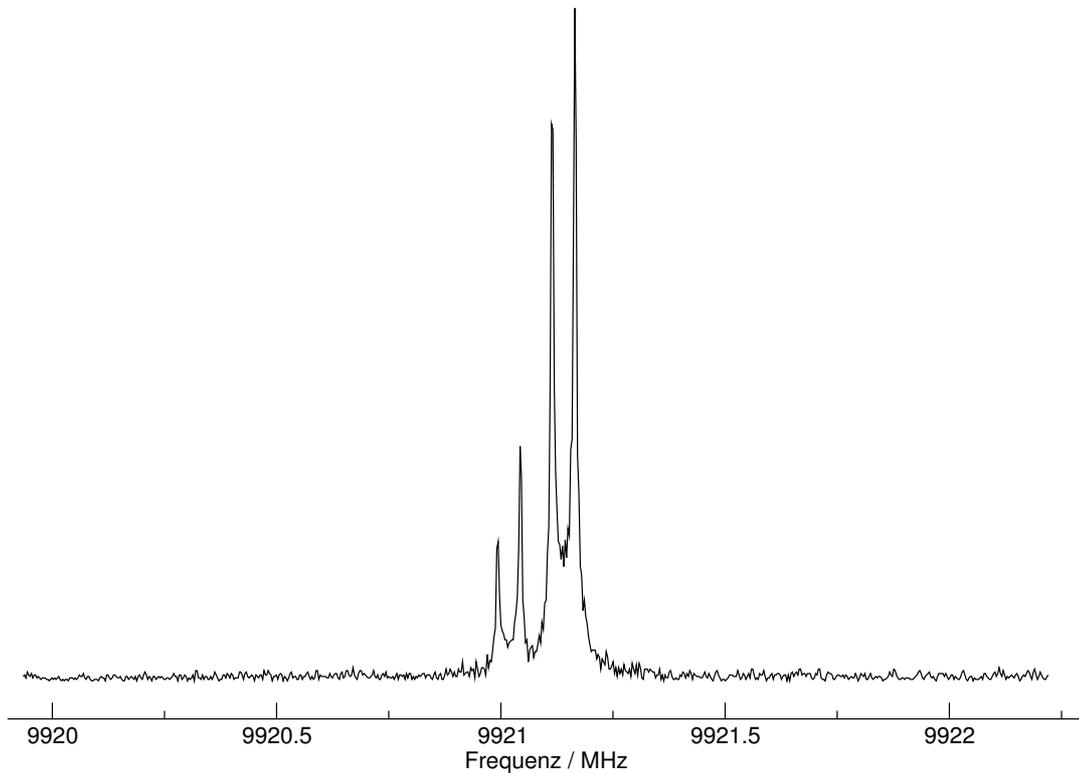


Abbildung 4.2: Spektrum des $4_{04} \leftrightarrow 5_{05}$ des Fluorbenzol \cdots H₂O (10 ns Abtastintervall, 32k Datenpunkte transformiert, 100 Mittelungszyklen)

muß jedoch beachtet werden, daß die Entscheidung, ob eine Operation "feasible" ist, stets relativ zum Auflösungsvermögen des Spektrometers gefällt werden muß. Auch im vorliegenden Fall wird die Rotation des Fluorbenzols um seine a -Achse stattfinden, da sich aufgrund des Tunneleffekts eine endliche Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ergibt. Dies geschieht jedoch auf einer Zeitskala, die länger ist, als der Beobachtungszeitraum des Spektrometers, so daß die resultierende Aufspaltung nicht aufgelöst werden kann. Eine Entscheidung, welche der beiden Rotationen ursächlich für die Aufspaltung in den Spektren ist, kann mit Hilfe des Spinstatistik gefällt werden. Für die zwei Wasserstoffkerne des H₂O gibt es vier verschiedene Kombinationen der beiden Spinfunktionen

der Wasserstoffkerne:

$$\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow \quad (4.1)$$

Man kann nun abzählen, wie viele dieser Spinkombinationen unter den jeweiligen Operationen der Symmetriegruppe G_8 invariant bleiben und erhält so die reduzible Darstellung Γ^{H_2O} , die durch die Spinfunktionen der Wasserstoffkerne von H_2O erzeugt wird:

G_8	E	(12)(37)(46)	E^*	(12)(37)(46)^*	(12)	(37)(46)	(12)^*	(37)(46)^*
Γ^{H_2O}	4	2	4	2	2	4	2	4

Durch Ausreduktion von Γ^{H_2O} ist es möglich, die enthaltenen irreduziblen Darstellungen zu ermitteln [39]:

$$\Gamma^{H_2O} = 3A'_1 \oplus B''_2 \quad (4.2)$$

Für die Spinfunktionen der vier Wasserstoffkerne des Fluorbenzols ergibt die analoge Vorgehensweise folgende reduzible Darstellung:

$$\Gamma^{Fbz} = 10A'_1 \oplus 6B'_2 \quad (4.3)$$

Nach dem Pauli-Prinzip muß die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch gegenüber einer ungeraden Anzahl von Vertauschungen zweier Fermionen sein und symmetrisch gegenüber eine geraden Anzahl von Vertauschungen. Dies bedeutet, daß sich die Gesamtwellenfunktion $\psi = \psi_{spin}\psi_{rot-tor}$ wie die irreduzible Darstellung B'_1 oder B''_2 transformieren muß. Somit muß das Produkt der irreduziblen Darstellung der Rotations-Torsionsfunktion $\Gamma^{rot-tor}$ mit der reduziblen Darstellung der Spinfunktion Γ^{spin} die Spezies B''_2 oder B'_2 enthalten:

$$\Gamma^{rot-tor} \otimes \Gamma^{Spin} \supset B''_1 \text{ oder } B''_2 \quad (4.4)$$

Für die Spinfunktionen des H_2O bedeutet dies, daß sich die Rotations-Torsionsfunktion entweder wie die irreduzible Darstellung B''_2 (Spingewicht 3) oder wie die irreduzible Darstellung A'_1 (Spingewicht 1) transformieren muß.

Im Fall der Wasserstoffkerne des Fluorbenzols hingegen muß sich die Rotations-Torsionsfunktion entweder wie die irreduzible Darstellung B_2'' (Spingewicht 10) oder wie die irreduzible Darstellung A_1'' (Spingewicht 6) transformieren.

Mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse in den beobachteten Spektren und den ermittelten Spingewichten läßt sich nun überprüfen, welche der beiden denkbaren Tunnelbewegungen ursächlich für die beobachtete Aufspaltung ist. Ein Blick auf das Spektrum in Abbildung 4.2 zeigt, daß das Intensitätsverhältnis des beiden Komponenten ungefähr 1:3 ist. Dies deutet darauf hin, daß die gehinderte Rotation des Wassers um seine C_2 -Achse zur der Aufspaltung führt. Im Sinne der molekularen Symmetriegruppe bedeutet dies, daß die Operationen $(12)(37)(46)$, $(12)(37)(46)^*$, $(37)(46)$ und $(37)(46)^*$ als "unfeasible" zu betrachten sind, was dazu führt, daß die Beschreibung nun durch die Gruppe G_4 möglich wird, deren Charaktertafel in Tabelle 4.2 dargestellt ist. Aus

G_4	E	(12)	E^*	$(12)^*$
	R^0	R^0	R_c^π	R_c^π
A_1 :	1	1	1	1
A_2 :	1	1	-1	-1
B_1 :	1	-1	-1	1
B_2 :	1	-1	1	-1

Tabelle 4.2: Charaktertafel der Molekularen Symmetriegruppe G_4

der Korrelation zwischen der Gruppe G_4 und der Gruppe G_8 ergibt sich, daß sich die zum Spingewicht 3 gehörige Rotations-Torsionswellenfunktion wie B_2 transformiert, während die zum Spingewicht 1 gehörige Funktion sich wie A_1 transformiert. Unter der Annahme, daß sich die Rotations-Torsionswellenfunktion als Produkt einer Rotations- und einer Torsionsfunktion schreiben läßt,

$$\psi_{rot-tor} = \psi_{rot}\psi_{tor} \quad (4.5)$$

ist es möglich, auch die erlaubten Symmetrien der Torsionsfunktion zu ermitteln. Die Rotationsfunktion muß sich, je nachdem ob die zugehörige Quantenzahl K_c gerade (e) oder ungerade (o) ist, unter der Rotation R_c^π symmetrisch oder antisymmetrisch verhalten. Daher kann sich die Rotationsfunktion nur wie die A_1 oder A_2 Spezies transformieren. Für Torsionsfunktionen, die der A_1 oder A_2 Spezies angehören, ergibt das direkte Produkt

$$\Gamma_{rot-tor} = \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{tor} = A_1 \text{ oder } A_2 \quad (4.6)$$

was, wie oben gezeigt, einem spinstatistischen Gewicht von 1 entspricht. Torsionsfunktionen mit B_1 oder B_2 Symmetrie hingegen wird

$$\Gamma_{rot-tor} = \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{tor} = B_1 \text{ oder } B_2 \quad (4.7)$$

und das entsprechende Spingewicht ist 3. Für die Torsionsfunktion soll im Folgenden die Form

$$\Psi_{v\sigma}(\tau) = \sum_k A_k^{(v)} e^{i(2k+\sigma)\tau} \quad (4.8)$$

mit

$$\sigma = 0, 1$$

angenommen werden [41]. Betrachtet man das Verhalten von τ unter den Operationen von G_4 ergibt sich:

$$E : \tau \rightarrow \tau; \quad (12) : \tau \rightarrow \tau + \pi; \quad E^* : \tau \rightarrow -\tau; \quad (12)^* : \tau \rightarrow -\tau + \pi$$

Damit ergeben sich im Schwingungsgrundzustand $v = 0$ folgende Spezies der Torsionsfunktion:

$$A_1 : \sigma = 0 \quad \text{Spingewicht 1;}$$

$$B_2 : \sigma = 1 \quad \text{Spingewicht 3;}$$

4.3 Der RAS Hamilton-Operator

Zur Beschreibung der bei schwach gebundenen Molekülkomplexen häufig auftretenden großamplitudigen Tunnelbewegungen wurde von H. Pickett der sogenannte RAS (reduced axis system) Hamiltonoperator, eingeführt [42], dessen Matrixdarstellung für den Schwingungsgrundzustand $v = 0$ folgende Gestalt annimmt:

$$\hat{H}_{v=0} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{00} & \hat{H}_{01} \\ \hat{H}_{10} & \hat{H}_{11} + \Delta E \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Hierbei entsprechen die $\hat{H}_{\sigma\sigma}$ den Hamiltonoperatoren zentrifugalverzerrter asymmetrischer Kreisel im Torsionszustand $\sigma = 0$ und $\sigma = 1$, während es sich bei den außerdiagonalen $\hat{H}_{\sigma\sigma'}$ um die Coriolis-Kopplungsterme handelt. Für diese gilt:

$$\hat{H}_{v\sigma\sigma'} = F_{ac}(\hat{P}_a\hat{P}_c + \hat{P}_c\hat{P}_a) + F_{ab}(\hat{P}_a\hat{P}_b + \hat{P}_b\hat{P}_a) + F_{bc}(\hat{P}_b\hat{P}_c + \hat{P}_c\hat{P}_b) \quad (4.10)$$

ΔE entspricht der Energiedifferenz der beiden Tunnelniveaus. Aus Gleichung 4.9 ergeben sich daher zwei unterschiedliche Sätze von Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten, die zu den beiden Tunnelzuständen gehören. Ist der Einfluß der $F_{gg'}$ groß genug, so ist neben diesen auch ΔE bestimmbar. Im Fall des Benzonitril-H₂O Dimers war es so möglich, die effektiven Rotationskonstanten in den beiden Tunnelzuständen in Kombination mit ΔE und den Coriolis-Kopplungskonstanten F_{ac} und F_{bc} zu bestimmen [43]. Im Fall der verschiedenen fluorierten Benzole mit Wasser jedoch lassen sich die zu den beiden Tunnelzuständen gehörigen Rotationsspektren bereits an das Modell eines zentrifugalverzerrten asymmetrischen Kreisels mit einer Genauigkeit, die der experimentellen Präzision entspricht, anpassen³. Daraus läßt sich schließen, daß der Einfluß der $F_{gg'}$ sehr klein ist, was dazu führt, daß Anpaßversuche an das Modell des RAS-Hamiltonoperators zu keinem Erfolg führten.

³Die Standardabweichung der Anpassungen liegt für gewöhnlich unter 2 kHz.

4.4 Anpassung der Spektren

Da, wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, der Einfluß der Coriolis-Kopplungsterme bei sämtlichen untersuchten planaren Spezies (siehe Tabelle 4.3) sehr gering war, wurden die zu den beiden Torsionszuständen $\sigma = 0$ und $\sigma = 1$ gehörigen Übergänge separat an das Modell eines zentrifugalverzerrten asymmetrischen Kreisels mit Hilfe des Programms *spfit* von H. Pickett angepaßt [44]. Hierbei wurde stets die

Fluorbenzol ··· H ₂ O	1,3-Difluorbenzol ··· H ₂ O	1,4-Difluorbenzol ··· D ₂ O
Fluorbenzol ··· H ₂ ¹⁸ O	1,4-Difluorbenzol ··· H ₂	1,3,5-Trifluorbenzol ··· H ₂ O
Fluorbenzol ··· DHO	1,4-Difluorbenzol ··· H ₂ ¹⁷ O	1,2,4,5-Tetrafluorbenzol ··· H ₂ O
Fluorbenzol ··· D ₂ O	1,4-Difluorbenzol ··· H ₂ ¹⁸ O	Pentafluorbenzol ··· H ₂ O
1,2-Difluorbenzol ··· H ₂ O	1,4-Difluorbenzol ··· DHO	

Tabelle 4.3: Übersicht über sämtliche untersuchte planare Spezies

I^r -Repräsentation [45] und die Watson A-Reduktion [46] für die Zentrifugalverzerrungskonstanten vierter Ordnung verwendet. In Tabelle 4.3 sind sämtliche Spezies aufgeführt, deren Spektren analysiert wurden und im Anhang A finden sich die Linienlisten sowie die Ergebnisse der entsprechenden Anpassung. Allerdings war es nicht in allen Fällen möglich, die Tunnelaufspaltung aufzulösen. So kommt es beispielsweise bei den deuterierten Spezies zu einer zusätzlichen Aufspaltung, da der Deuteriumkern ein elektrisches Quadrupolmoment besitzt. Aufgrund der Wechselwirkung dieses Quadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns kommt es zu einer Kopplung zwischen dem Kernspin des Deuteriums und dem Rotationsdrehimpuls des Moleküls, was zu der sogenannten Quadrupolhyperfeinstruktur führt [47]. Aufgrund dieser Aufspaltung kam es zu einer Überlappung der zu den beiden Tunnelzuständen gehörigen Komponenten, so daß bei der Anpassung nur ein Mittelwert für den Rotationsüber-

gang angegeben werden konnte. Da der ^{17}O Kern ebenfalls ein Kernquadrupolmoment besitzt, zeigen auch die Spektren des 1,4-Difluorbenzol $\cdots\text{H}_2^{17}\text{O}$ eine solche Hyperfeinstruktur. In diesem Fall war es möglich, die zur $\sigma = 1$ gehörige Hyperfeinstruktur aufzulösen und neben den Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten auch die Quadrupolkopplungskonstanten zu bestimmen. Hierauf wird in Abschnitt 4.5.3 näher eingegangen.

4.5 Strukturanalysen

Die wohl wichtigste Informationen, die aus den Rotationspektren von Molekülen ermittelt werden können, sind die Rotationskonstanten, da diese in direktem Zusammenhang mit den Hauptträgheitsmomenten und damit mit der Struktur des untersuchten Moleküls oder Komplexes stehen. Der Hamiltonoperator eines starren asymmetrischen Kreisels lautet [48]:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{P}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} \quad (4.11)$$

Hierbei sind die I_g , $g = a, b, c$ die Hauptträgheitsmomente

$$I_a = \sum m_i(b_i^2 + c_i^2) \quad (4.12)$$

$$I_b = \sum m_i(a_i^2 + c_i^2) \quad (4.13)$$

$$I_c = \sum m_i(a_i^2 + b_i^2) \quad (4.14)$$

und die \hat{P}_g die Komponenten des Gesamtdrehimpulsoperators bezüglich der Hauptträgheitsachsen. Drückt man die \hat{P}_g in Einheiten von h aus und führt die Rotationskonstanten

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

ein, so ergibt sich für \hat{H} in Frequenzeinheiten:

$$\hat{H} = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2 \quad (4.15)$$

Somit ist es also möglich, anhand der ermittelten Rotationskonstanten Aussagen über die einem Molekül zugrundeliegende Struktur zu machen. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Methoden vorgestellt, die es ermöglichen, wertvolle Informationen über die Strukturen der untersuchten Dimere anhand der ermittelten Rotationskonstanten zu gewinnen.

4.5.1 Planarmomente

Die Planarmomente

$$P_g = \sum m_i g_i^2 \quad (4.16)$$

liefern Informationen über die Massenverteilung außerhalb der zur g -Achse senkrechten Ebene und sind damit ein Maß für die Planarität. Es läßt sich zeigen [49], daß folgender Zusammenhang zwischen den Planarmomenten und den Hauptträgheitsmomenten gilt:

$$P_a = \frac{1}{2}(-I_a + I_b + I_c) \quad \text{zyklisch in a,b,c} \quad (4.17)$$

Für ein ideal starres planares Molekül, dessen sämtliche Atome in der ab -Ebene liegen, liefert Gleichung 4.17 $P_c = 0$. Bei realen Molekülen treten jedoch Nullpunktsschwingungen auf, die zu einer endlichen Massenverteilung außerhalb der Molekülebene führen, so daß das entsprechende Planarmoment nicht exakt Null wird. In Tabelle 4.4 sind die für die vermessenen Dimere aus den Rotationskonstanten bestimmten Planarmomente aufgeführt. Neben den Planarmomenten der Dimere sind zum Vergleich auch die Planarmomente (für die Fälle, in denen mikrowellenspektroskopische Daten vorlagen) der entsprechenden Monomere angegeben.

Den Werten für P_c in Tabelle 4.4 ist zu entnehmen, daß es für die Dimere im Vergleich zum entsprechenden Monomer zu einer Erhöhung des jeweiligen Planarmoments kommt. Vergleicht man die hier ermittelten Werte jedoch mit dem Wert von $0.995 \text{ u}\text{\AA}^2$, der sich beim Phenol \cdots H₂O [54] für das Planarmoment P_c ergibt und einem mittleren Torsionswinkel des H₂O von 90° entspricht, lassen sich die hier gefundenen Strukturen als im Wesentlichen planar auffassen. Dabei kann die relativ geringe Erhöhung des Planarmoments P_c als Resultat der gehinderten internen Rotation des Wassers um dessen C_2 -Achse aufgefaßt werden. Betrachtet man darüber hinaus den Einfluß, den die Substitution durch ^{17}O bzw. ^{18}O auf die Planarmomente hat, so stellt man fest, daß der Sauerstoffkern in der Ringebene lokalisiert sein muß. Lediglich das Ersetzen der Protonen am Wasser durch Deuterium führt zu einer signifikanten Änderung, woraus sich schließen läßt, daß diese Kerne im Mittel leicht aus der Ebene gedreht sind.

	P_a [$\text{u}\text{\AA}^2$]	P_b [$\text{u}\text{\AA}^2$]	P_c [$\text{u}\text{\AA}^2$]
Fluorbenzol ^a	196.612	89.248	-0.018
Fluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 1$)	437.733	127.000	0.390
Fluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 0$)	437.767	126.991	0.402
Fluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁸ O ($\sigma = 1$)	462.067	127.847	0.400
Fluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁸ O ($\sigma = 0$)	462.076	127.857	0.387
Fluorbenzol \cdots DHO	446.651	126.804	0.412
Fluorbenzol \cdots D ₂ O	464.489	127.149	0.500
1,2-Difluorbenzol ^b	226.865	154.880	-0.024
1,2-Difluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 1$)	463.331	222.758	0.371
1,2-Difluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 0$)	463.338	222.768	0.359
1,3-Difluorbenzol ^c	287.083	134.998	-0.023
1,3-Difluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 1$)	454.426	246.630	0.310
1,3-Difluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 0$)	454.434	246.632	0.300
1,4-Difluorbenzol ^d	—	—	—
1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 1$)	626.523	152.311	0.375
1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 0$)	626.529	152.315	0.367
1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁷ O ($\sigma = 1$)	640.864	153.630	0.378
1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁸ O ($\sigma = 1$)	655.004	154.859	0.372
1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ ¹⁸ O ($\sigma = 0$)	655.012	154.863	0.364
1,4-Difluorbenzol \cdots D ₂ O	647.324	153.803	0.420
1,3,5-Trifluorbenzol ^d	—	—	—
1,3,5-Trifluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 1$)	624.524	288.224	0.364
1,3,5-Trifluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 0$)	624.533	288.227	0.353
1,2,4,5-Trifluorbenzol ^d	—	—	—
1,2,4,5-Tetrafluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 1$)	634.088	415.749	0.275
1,2,4,5-Tetrafluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 0$)	634.093	415.758	0.264
Pentafluorbenzol ^e	492.429	343.328	0.007
Pentafluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 1$)	747.354	469.433	0.292
Pentafluorbenzol \cdots H ₂ O ($\sigma = 0$)	747.376	469.442	0.276

Tabelle 4.4: Übersicht über die aus den Rotationskonstanten ermittelten Planarmomente

^agemäß Rotationskonstanten aus [50]

^bgemäß Rotationskonstanten aus [51]

^cgemäß Rotationskonstanten aus [52]

^daufgrund des fehlenden Dipolmoments liegen keine experimentell bestimmten Rotationskonstanten

aus MW-Daten vor

^egemäß Rotationskonstanten aus [53]

4.5.2 Anpassung der Dimer Strukturen

Die Analyse der Planarmomente liefert zwar wertvolle Informationen über die Planarität der Dimere, sie nutzt jedoch die in den Rotationskonstanten enthaltenen Informationen nicht vollständig. So ist es unter der Annahme, daß sich die Strukturen der freien Monomere nur unwesentlich von denen im gebundenen Zustand unterscheiden, möglich, auch Informationen über die Position des Wasser relativ zum Ring zu gewinnen. In Tabelle 4.5

Spezies	r [Å]	α [°]	β [°]	$A^{obs-calc}$	$B^{obs-calc}$	$C^{obs-calc}$
Fbz \cdots H ₂ O	2.503(6)	138.49(21)	79(9)	-22 kHz	-792 kHz	800 kHz
Fbz \cdots H ₂ ¹⁸ O				-3 kHz	-526 kHz	868 kHz
Fbz \cdots D ₂ O				219 kHz	4815 kHz	4454 kHz
1,4-DiFbz \cdots H ₂ O	2.440(18)	134.34(24)	81(9)	435 kHz	-8812 kHz	-5051 kHz
1,4-DiFbz \cdots H ₂ ¹⁷ O				680 kHz	-8581 kHz	-4999 kHz
1,4-DiFbz \cdots H ₂ ¹⁸ O				569 kHz	-8701 kHz	-5019 kHz
1,4-DiFbz \cdots D ₂ O				-3598 kHz	8185 kHz	5881 kHz

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Strukturanpassungen (Fluorbenzol ist hier mit Fbz abgekürzt)

sind die Ergebnisse einer sogenannten r_0 -Strukturanpassung [55] an den Mittelwert experimentell ermittelten Rotationskonstanten⁴ wurden für das Fluorbenzol \cdots H₂O und das 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O dargestellt. Hierbei wurden die Strukturparameter r , α und β (siehe Abbildung 4.3 für die Definition der Parameter) unter der Annahme der Planarität mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Computer Programm *mwstr*) an die Rotationskonstanten der Normal- und der isotopierten Spezies angepaßt.

⁴Im Fall der Normal-, H₂¹⁷O- und H₂¹⁸O-Spezies wurden die Rotationskonstanten der $\sigma = 1$ Komponente und für die D₂O-Spezies die aus den Mittelwerten der beobachteten Linien abgeleiteten Rotationskonstanten verwendet.

Neben den angepaßten Strukturparametern sind auch die resultierenden Abweichungen der mit Hilfe der angepaßten Struktur berechneten Rotationskonstanten von den beobachteten Rotationskonstanten aufgeführt.

Da bislang lediglich für Fluorbenzol \cdots H₂O und 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O Rotationskonstanten für verschiedene Isotopomere vorliegen, war die Freigabe aller drei Strukturparameter während der Anpassung nur in diesen Fällen möglich. Insbesondere die geringe Abhängigkeit der Rotationskonstanten von der Orientierung des Wassermoleküls in der Ringebene macht eine Anpassung von β ohne Informationen über die Rotationskonstanten der Spezies mit deuteriertem Wasser unmöglich⁵. Daher wurde für die

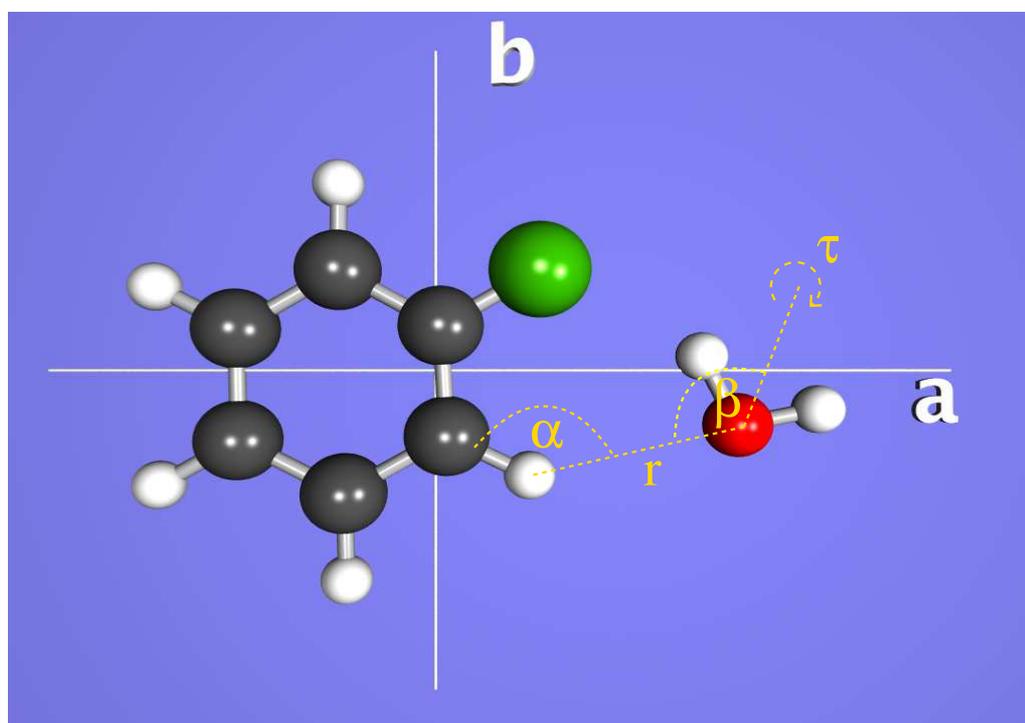
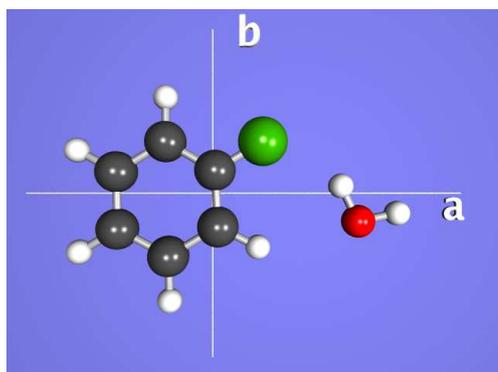
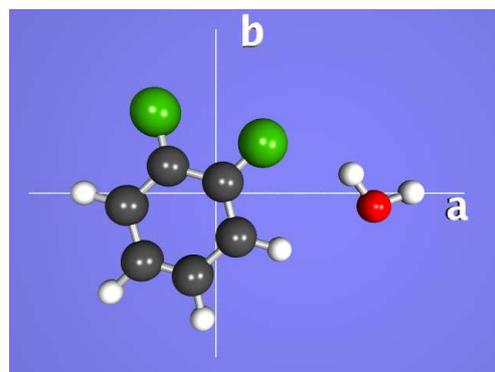
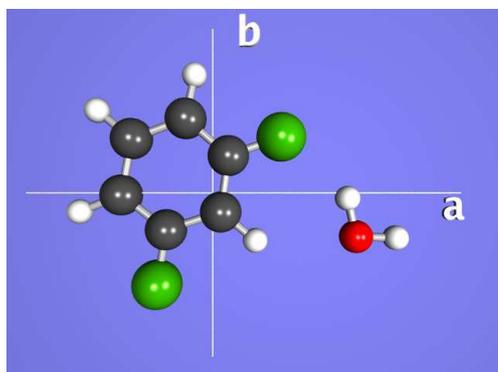
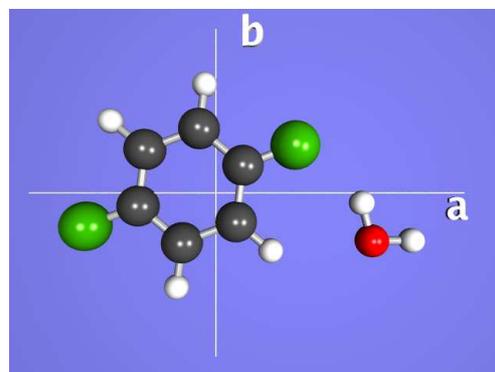
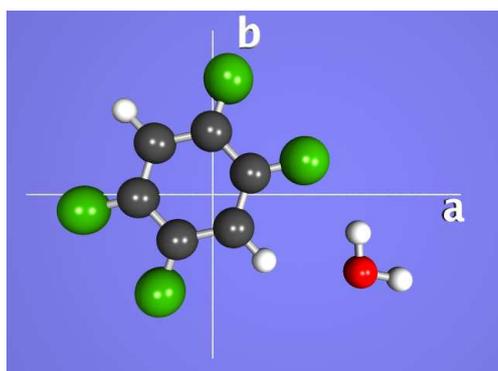
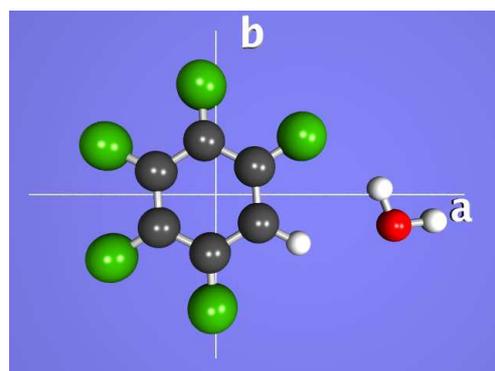


Abbildung 4.3: Struktur des Fluorbenzol \cdots H₂O und Definition der Strukturparameter

⁵Die im Vergleich zum fluorierten Benzol (Masse zwischen 96 u und 168 u) geringe Masse der Wasserstoffkerne führt dazu, daß die Rotationskonstanten des Dimers im Wesentlichen durch die Position des Massenmittelpunkts des Wassers bestimmt sind.

Fluorbenzol \cdots H₂O1,2-Difluorbenzol \cdots H₂O1,3-Difluorbenzol \cdots H₂O1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O1,2,4,5-Difluorbenzol \cdots H₂OPentafluorbenzol \cdots H₂O**Abbildung 4.4:** Übersicht über die ermittelten Strukturen

Spezies	r [Å]	α [°]	$A^{obs} - A^{calc.}$	$B^{obs} - B^{calc.}$	$C^{obs} - C^{calc.}$
1,2-DiFbz-Wa	2.509(1)	139	-9 kHz	-26 kHz	783 kHz
1,3-DiFbz-Wa	2.437(0)	138	-2 kHz	-28 kHz	625 kHz
1,2,4,5-TetraFbz-Wa	2.339(2)	140	-69 kHz	-271 kHz	142 kHz
Pentafluorbenzol-Wa	2.340(1)	142	-8 kHz	-77 kHz	169 kHz

Tabelle 4.6: Übersicht über die angepaßten Strukturparameter (β festgesetzt auf 134.4°)

Strukturanpassungen der übrigen Spezies der Wert für β auf den Mittelwert aus Tabelle 4.5 festgesetzt und dann r und α angepaßt. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt und die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Im Fall des 1,3,5-Trifluorbenzol $\cdot \cdot \cdot$ H₂O ließen sich die Strukturparameter aus den experimentellen Daten nicht eindeutig bestimmen.

4.5.3 Struktur und ¹⁷O Quadrupolhyperfein-Struktur

Da der ¹⁷O Kern ein Quadrupolmoment besitzt, kommt es in den Spektren des 1,4-Difluorbenzol $\cdot \cdot \cdot$ H₂¹⁷O zu einer zusätzlichen Aufspaltung. Diese wird verursacht durch die Tatsache, daß es aufgrund der nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung zu einem Gradienten im elektrischen Feld am Ort des ¹⁷O Kerns kommt. Diese Anisotropie hat zu Folge, daß unterschiedliche Orientierungen des Kernspins zu unterschiedlichen Energien führen. Die resultierende Aufspaltung der Rotationsenergieniveaus schlägt sich in den Spektren als zusätzliche Aufspaltung nieder. Für die Energie, die zu den unterschiedlichen Orientierungen gehört, läßt sich im Rahmen einer Störungsrechnung für den Fall eines asymmetrischen Kreisels der folgenden Ausdruck angeben [56]:

$$E_Q = \frac{2}{J(J+1)} Y(I, J, F) \sum_g \chi_{gg} \langle J\gamma | \hat{P}_g^2 | J\gamma \rangle \quad g = x, y, z \quad (4.18)$$

mit

$$Y(I, J, F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2J-1)(2J+3)(2I-1)}$$

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

Bei den χ_{gg} handelt es sich um die Diagonalelemente des Kernquadrupolkopplungstensors, dessen Elemente abhängig von der Lage des Quadrupolmomenttensors des kopplenden Kerns bezüglich des Hauptträgheitsachsensystems des Moleküls sind. Somit kann ein Vergleich der Kopplungskonstanten des ^{17}O im freien H_2O mit denen im 1,4-Difluorbenzol $\cdots \text{H}_2^{17}\text{O}$ Rückschlüsse auf die Position und Dynamik des H_2^{17}O im Dimer zulassen. Dieser Sachverhalt soll im Folgenden näher erläutert werden.

Drehung des Kopplungstensors

Geht man in einem ersten Schritt davon aus, daß die intermolekularen Bindungskräfte so groß sind, daß keine interne Bewegung des H_2^{17}O möglich ist und daß der Feldgradient am Ort des ^{17}O Kerns durch die Bildung des Dimers nicht maßgeblich beeinflußt wird, so erhält man den Kopplungstensor im Dimer aus einer geeigneten Drehung des Kopplungstensors des freien Wassers gemäß der Transformationsvorschrift:

$$\hat{\chi}' = \hat{D}^t \hat{\chi} \hat{D} \quad (4.19)$$

mit der Drehmatrix \hat{D} . Da unter der Annahme der Planarität die c -Achse des H_2^{17}O kollinear zur c -Achse des Dimers ist, ergibt sich die Orientierung des H_2^{17}O im Dimer durch eine Rotation um diese Achse. Eine solche Rotation wirkt jedoch nur auf die a und b Koordinaten und daher sollte χ_{cc}^{Dimer} des Dimers mit $\chi_{cc}^{H_2^{17}O}$ des freien H_2^{17}O identisch sein. Wie jedoch der Vergleich in Tabelle 4.7 zeigt, kommt es zu einer erheblichen Änderung von χ_{cc} . Dieser Effekt läßt sich als das Resultat der internen Rotation des Wassers um dessen C_2 -Achse deuten. Daher sollte sich das $\hat{\chi}^{Dimer}$ des Dimers durch zwei aufeinanderfolgende Drehungen des $\hat{\chi}^{H_2^{17}O}$ ergeben. Die Drehwinkel der ersten Drehung ist durch die Orientierung der C_2 -Achse des H_2^{17}O im Dimer gegeben, während

	1,4-Difluorbenzol ··· H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁷ O
χ_{aa}	-2.797(6)	-8.891 MHz
χ_{bb}	-3.342(5)	-1.224 MHz
χ_{cc}	6.140(4)	10.115 MHz

Tabelle 4.7: Quadrupolkopplungskonstanten des 1,4-Difluorbenzol ··· H₂¹⁷O und des freien H₂¹⁷O [1]

der Drehwinkel der zweiten Drehung aus dem Torsionswinkel τ folgt. Um sowohl den Orientierungswinkel der C_2 -Achse in der a - b -Ebene des Dimers als auch den Torsionswinkel aus den gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten zu ermitteln, wird zunächst eine Drehung um die c -Achse ausgeführt, bis χ'_{bb} gleich χ_{bb}^{Dimer} wird, da χ'_{bb} unter der nachfolgenden Drehung um die C_2 -Achse invariant ist. Für $\chi'_{bb} = \chi_{bb}^{Dimer}$ gilt bei dieser Drehung

$$\chi_{bb}^{Dimer} = \chi_{aa} \sin^2 \alpha + \chi_{bb} \cos^2 \alpha \quad (4.20)$$

Damit ergibt sich α aus der Gleichung:

$$\alpha = \arcsin \sqrt{\frac{\chi'_{bb} - \chi_{bb}}{\chi_{aa} - \chi_{bb}}} \quad (4.21)$$

Für α ergibt sich mit den Daten aus Tabelle 4.7 ein Winkel von 31.7° zwischen C_2 -Achse des Wassers und der b -Achse des Dimers. Der resultierende Quadrupolkopplungstensor lautet:

$$\hat{\chi}' = \begin{pmatrix} -6.774 & -4.522 & 0 \\ -4.522 & -3.341 & 0 \\ 0 & 0 & 10.115 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Die anschließende Drehung um $\tau = 29^\circ$ um die C_2 -Achse ergibt den Quadrupolkopplungstensor im Dimer System:

$$\hat{\chi}^{Dimer} = \begin{pmatrix} -2.804 & -3.955 & -7.161 \\ -3.955 & -3.341 & -2.192 \\ -7.161 & -2.192 & 6.145 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Sowohl bei dem Vergleich der Diagonalelemente des berechneten Tensors 4.23 mit den experimentellen Werten aus Tabelle 4.7, als auch bei dem Vergleich des bestimmten Orientierungswinkels von 31.7° mit dem sich aus der Strukturanalyse ergebenden Winkel von 37.4° zeigt, daß die vorgestellte Vorgehensweise zur Auswertung der in den Quadrupolkopplungskonstanten enthaltenen Informationen gerechtfertigt scheint.

4.6 Kraftkonstante

In den vorherigen Abschnitten wurden aus den Rotationskonstanten und den Quadrupolkopplungskonstanten Informationen über die Struktur der verschiedenen Dimere abgeleitet. Darüber hinaus beinhalten jedoch auch die Zentrifugalverzerrungskonstanten Informationen über die Kraftkonstanten der intra- und intermolekularen Streckschwingungen. Wie Millen gezeigt hat [57], läßt sich insbesondere im Fall schwach gebundener Molekülkomplexe die zur Abstandsänderung der Monomere gehörige Kraftkonstante k_s anhand der Zentrifugalverzerrungskonstante D_J abschätzen. Für planare asymmetrische Kreisel mit C_{2v} -Symmetrie leitete Millen die Gleichung

$$k_s = 16 \frac{\pi^4 \mu^2 R_{cm}^2}{h D_J} [4B^4 + 4C^4 - (B - C)^2 (B + C)^2] \quad (4.24)$$

ab, wobei μ der reduzierten Masse des Dimers entspricht. Auch bei Dimeren, die keine C_2 -Symmetrie aufweisen, läßt sich mit Gleichung 4.24 die Kraftkonstante abschätzen, wenn die Streckbewegung im Wesentlichen entlang der a-Achse erfolgt. So wurde beispielsweise beim $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ [58] und auch beim Pyrrolidin $\cdots \text{H}_2\text{O}$ [59] mit Hilfe von Gleichung 4.24 die Kraftkonstante der Streckschwingung bestimmt. Da bei den

Dimer	k_s [$\frac{N}{m}$]
Fluorbenzol \cdots H ₂ O	4.8
1,2-Difluorbenzol \cdots H ₂ O	8.1
1,3-Difluorbenzol \cdots H ₂ O	6.1
1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ O	5.3
1,2,4,5-Tetrafluorbenzol \cdots H ₂ O	7.0
Pentafluorbenzol \cdots H ₂ O	12.3

Tabelle 4.8: Gemäß Gleichung 4.24 bestimmte Kraftkonstanten

hier untersuchten planaren Dimeren die Massenmittelpunkte der Monomere nahe der a-Achse liegen, ist es in diesem Fall ebenfalls möglich, einen Wert für das jeweilige k_s mit Gleichung 4.24 zu berechnen. Für diese Rechnungen wurde D_J (Watson s-Reduktion) aus Δ_J und δ_k (Watson a-Reduktion) mit Hilfe der Gleichung [60]:

$$D_J = \Delta_J - \frac{2\delta_k(B - C)}{2A - B - C} \quad (4.25)$$

ermittelt. Die in Tabelle 4.8 aufgeführten Werte für die Kraftkonstante k_s liegen in dem für Wasserstoffbrücken-gebundene Dimere erwarteten Bereich (z.B. $7.0 \frac{N}{m}$ beim Pyrrolidin \cdots H₂O und $9.3 \frac{N}{m}$ beim CH₃NO₂ \cdots H₂O) und damit mindestens eine Größenordnung unter den Werten, die sich bei kovalenten Bindungen ergeben [61]. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß diese Werte nur eine Abschätzung liefern, da die Voraussetzungen, die bei der Herleitung von Gleichung 4.24 gemacht wurden, nur näherungsweise erfüllt sind.

4.7 Dynamik und flexibles Modell

Deutet man die bei den planaren Spezies beobachteten Aufspaltungen der Rotationsübergänge als das Resultat einer Tunnelbewegung des Wassers um dessen C_2 -Achse, so entsprechen die beiden Komponenten den Übergängen innerhalb des symmetrischen bzw. antisymmetrischen Tunnelzustandes. Hierbei ist der symmetrische Zustand der energetisch niedrigere und der antisymmetrische hat eine um ΔE erhöhte Energie. Aufgrund der unterschiedlichen Schwingungs-Rotations Wechselwirkung ergibt sich für jeden dieser beiden Zustände ein unterschiedlicher Satz effektiver Rotationskonstanten, die die beiden Spektren beschreiben. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Sätzen von Rotationskonstanten enthalten also Informationen über die Dynamik der Tunnelbewegung. Im Folgenden soll ein flexibles Modell angewendet werden, das erlaubt, diese Information auszuwerten. Die Anwendung beschränkt sich jedoch auf Fluorbenzol $\cdots H_2O$ und 1,4-Difluorbenzol $\cdots H_2O$, da nur bei diesen beiden Dimeren die Differenz in den Rotationskonstanten der beiden Tunnelzustände groß genug ist, um eine aussagekräftige Analyse durchführen zu können.

4.7.1 Das flexible Modell

Das hier verwendete flexible Modell wurde bereits 1979 entwickelt [62]. Im Rahmen dieses Modells wird der Hamiltonoperator eines Moleküls, der neben den drei Freiheitsgraden der Rotation noch einen weiteren enthält, aufgestellt. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad erlaubt es beispielsweise, eine interne Rotation einzuführen und darüber hinaus die Struktur des Moleküls in Abhängigkeit vom Torsionswinkels τ zu variieren. Der verwendete Hamiltonoperator hat die allgemeine Form:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}g^{-\frac{1}{4}}(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z, \hat{p})g^{\frac{1}{2}}g^{mn}(\tau) \begin{pmatrix} \hat{P}_x \\ \hat{P}_y \\ \hat{P}_z \\ \hat{p} \end{pmatrix} g^{-\frac{1}{4}} + V(\tau) \quad (4.26)$$



Abbildung 4.5: Blockdiagramm zum Algorithmus des Programms *fmx0*

Hierbei stellt g^{mn} den verallgemeinerten inversen Trägheitstensors dar und g dessen Determinante. Die P_g ($g = x, y, z$) repräsentieren die Komponenten des Gesamtdrehimpulses in Richtung der Achsen g eines molekülbezogenen Koordinatensystems und \hat{p} ist der zum Torsionswinkel τ kanonisch konjugierte Impuls. Die allgemeine Formulierung 4.26 erlaubt, daß sich die Lage der Hauptträgheitsachsen in einem Molekül bezogenen System im Verlauf der internen Bewegung ändert. Damit ist es zum einen möglich, interne Rotationen zu behandeln, bei denen es während der internen Rotation aufgrund der Symmetrie des Rotors zu einer Änderung der Hauptträgheitsmomente kommt.⁶ Zum anderen ist es somit auch möglich, Strukturrelaxation, d.h. Änderungen von Bindungslängen und Winkeln, in Abhängigkeit vom Torsionswinkel einzuführen.

Um die aus dieser Bewegung resultierenden effektiven Rotationskonstanten zu berechnen, ermittelt das Programm zum flexiblen Modell *fmx0* (siehe [62]) die Energien des $J=0$ Niveaus und die der drei Energieniveaus für $J=1$ im Grundzustand ($\sigma = 0$) und im ersten angeregten Zustand ($\sigma = 1$) der internen Bewegung. Hierzu ist es jedoch nötig, die Funktionen für Abhängigkeit der potentiellen Energie sowie die Änderungen

⁶Bei einer Methylgruppe hängen beispielsweise die Hauptträgheitsmomente des Moleküls nicht vom Torsionswinkel τ des Rotors ab. In diesem Fall findet die PAM [63] oder die IAM Methode [64] ihre Anwendung.

der Struktur vom Parameter der internen Bewegung anzugeben. Dies geschieht, indem man geeignete Unterroutrinen in den bestehenden Fortrancode implementiert, die die potentielle Energie und die entsprechenden Struktur für verschiedene τ berechnet. In Abbildung 4.5 ist die Funktionsweise des Programms *fm x 0* zum flexiblen Modell schematisch dargestellt. Aus den berechneten Energieniveaus lassen sich dann direkt die effektiven Rotationskonstanten des Torsionsgrundzustands ($\sigma = 0$) A, B und C und des ersten angeregten Torsionszustand ($\sigma = 1$) A', B' und C' ableiten, da im Fall eines asymmetrischen Kreisels für die Differenzen der Energien zwischen dem Grundzustand und den ersten drei angeregten Zuständen folgende einfache Gleichungen gelten:

$$E_{101} - E_{000} = B + C \quad (4.27)$$

$$E_{111} - E_{000} = A + C \quad (4.28)$$

$$E_{110} - E_{000} = A + B \quad (4.29)$$

Darüber hinaus liefert die Differenz der Energien der beiden berechneten $J=0$ Zustände den Betrag der Tunnelaufspaltung. In Abbildung 4.6 ist dieser Umstand anhand der Tunnelaufspaltung in einem zweizähligen Potential schematisch dargestellt.

4.7.2 Anwendung auf Fluorbenzol \cdots H₂O und 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O

Ziel bei der Anwendung des flexiblen Modells im Fall des Fluorbenzol \cdots H₂O und 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O war es, eine geeignete Kombination aus Potentialfunktion und Strukturrelaxation zu ermitteln, die zu den im Experiment beobachteten Differenzen zwischen den effektiven Rotationskonstanten der beiden Tunnelzustände führt. Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, ist für die Anwendung des flexiblen Modells jedoch die Kenntnis des Potentials in Abhängigkeit vom Parameter τ notwendig. Zur Berechnung

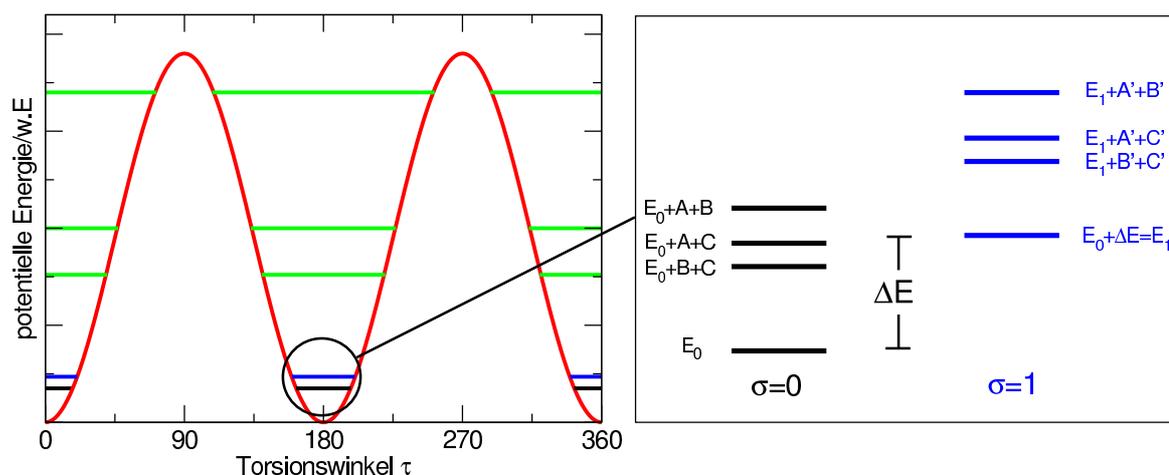


Abbildung 4.6: Darstellung der Energieniveaus der Torsionsbewegung in einem zweizähligen Potential

eines solchen Potentials kamen *ab initio* Rechnungen zum Einsatz, die im folgenden Abschnitt genauer beschrieben werden sollen.

***Ab initio* Rechnungen**

Für die *ab initio* Rechnungen wurde das Programmpaket Molpro2002 verwendet [65]. Als Methode der Wahl bietet sich bei den Rechnungen zu diesen schwach gebundenen Molekülkomplexen die MP2 Methode an, die einen Kompromiss zwischen den genaueren aber auch langwierigeren Methoden wie MP4 oder CCSD(T) und der sehr schnellen aber auch zu ungenauen Hartree-Fock Methode darstellt [66]. Als Basissatz wurde der aug-cc-pVDZ Basissatz [67] verwendet, mit dem bei der Größe der zu berechnenden Dimere die vorhandenen Rechnerressourcen ausgelastet wurden. Basierend auf den von Tarakeshwar et al. [36] berechneten planaren Strukturen wurde das mittels der counterpoise Methode [68] zur Minimierung des "basis set superposition errors" (BSSE) korrigierte Torsionspotential in Abhängigkeit von α , β und r (Definition siehe Abbildung 4.3) berechnet. Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf der potentiellen Energie als Funktion des Torsionswinkels τ und dem Orientierungswinkel β der C_2 -Achse von H_2O .

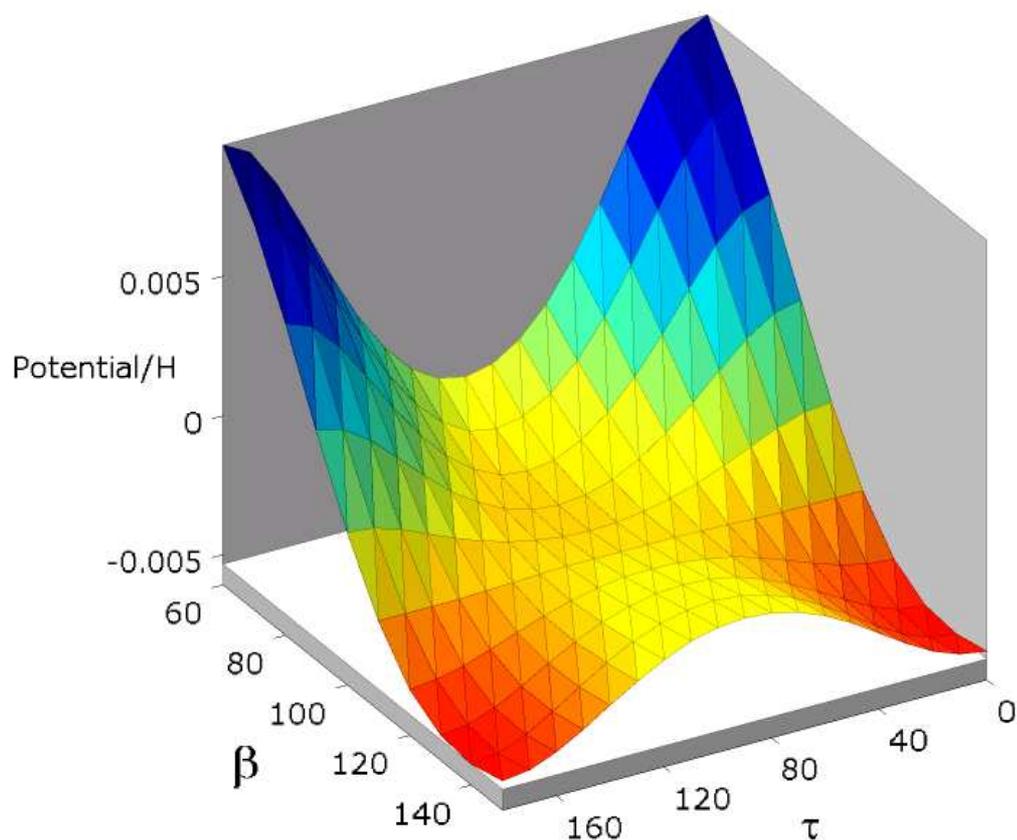


Abbildung 4.7: Bindungsenergie in Abhängigkeit von β und τ aus *ab initio* Rechnungen (MP2/aug-cc-pVDZ) für das 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O

Anhand dieser Potentialfläche ist deutlich zu erkennen, daß es bei der Torsion auch zu einer Reorientierung der C_2 -Achse des Wassers in der ab-Ebene des Dimers kommt. Während das Minimum der potentiellen Energie in der koplanaren Konfiguration bei einem β von 140° zu finden ist, findet es sich bei $\beta = 90^\circ$ wieder, wenn der Torsionswinkel τ auf 90° angewachsen ist. Neben dieser Winkeländerung kommt es während der Torsion auch zu einer Erhöhung des Abstands r ($r_{\tau=0} \approx 2.38 \text{ \AA}$, $r_{\tau=90} \approx 2.64 \text{ \AA}$). Anhand dieser Informationen über die Strukturrelaxation aus den *ab initio* Rechnungen wurden geeignete Funktionen für die Potentialfunktion und die Abhängigkeit der

Strukturparameter des Dimers vom Torsionswinkel τ in das flexible Modell integriert.

Anpassung der Differenzen der Rotationskonstanten

Zur Modellierung der Strukturrelaxation wurde im Rahmen des flexiblen Modells die Relaxation von r und β in Abhängigkeit von τ zugelassen. Aufgrund der C_2 Symmetrie des Wassers kamen hierbei wie auch bei der Potentialfunktion Cosinus-Funktionen zum Einsatz:

$$r(\tau) = r_0 - r_1 \cos(2\tau) \quad (4.30)$$

$$\beta(\tau) = \beta_0 + \beta_1 \cos(2\tau) \quad (4.31)$$

$$V(\tau) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos(2\tau)) \quad (4.32)$$

In Tabelle 4.9 sind die Werte für r_0 , r_1 , β_0 , β_1 und V_0 aufgeführt, für die sich bei Fluorbenzol \cdots H₂O bzw. 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O die besten Übereinstimmungen zwischen den experimentellen und den durch das flexible Modell berechneten Daten ergaben. Anhand von Tabelle 4.10 ist zu erkennen, daß es gelingt, die experimentellen

	Fluorbenzol \cdots H ₂ O	1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ O
r_0	2.50Å	2.50Å
r_1	0.07Å	0.07Å
β_0	137°	137°
β_1	7°	7°
V_0	360 cm ⁻¹	346 cm ⁻¹

Tabelle 4.9: Werte der im flexiblen Modell verwendeten Struktur- und Potentialparameter

	Fluorbenzol \cdots H ₂ O		1,4-Difluorbenzol \cdots H ₂ O	
	flexib. Modell	exp. Werte	flexib. Modell	exp. Werte
$A - A'$	124 kHz	101 kHz	103kHz	106kHz
$B - B'$	7 kHz	-1 kHz	2 kHz	2 kHz
$C - C'$	-5 kHz	-7 kHz	-8 kHz	-8 kHz
$P_a - P'_a$	0.002 uÅ ²	0.002 uÅ ²	0.007 uÅ ²	0.007 uÅ ²
$P_b - P'_b$	0.001 uÅ ²	0.001 uÅ ²	0.001 uÅ ²	0.004 uÅ ²
$P_b - P'_b$	-0.005 uÅ ²	-0.012 uÅ ²	-0.006 uÅ ²	0.008 uÅ ²
ΔE	861 MHz	—	961 MHz	—

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Anpassung mit Hilfe des flexiblen Modells für Fluorbenzol \cdots H₂O und 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O (die ungestrichenen Größen gehören zu $\sigma = 0$ während die gestrichenen zu $\sigma = 1$ gehören).

Daten mit dem flexiblen Modell recht gut zu reproduzieren. Die so gewonnenen Werte liefern in den beiden vorgestellten Fällen eine gut Abschätzung für die Höhe der Barriere der Tunnelbewegung und die daraus resultierende Aufspaltung der Torsionsniveaus. Ein Vergleich mit den Werten, die sich aus einem vereinfachten Modell ergeben, das jedoch weder die Änderung der Orientierung der Hauptträgheitsachsen in Abhängigkeit vom Torsionswinkel noch die Strukturrelaxation berücksichtigt [41], zeigt, daß die errechneten Barrierehöhen recht gut übereinstimmen. Die Aussagekraft dieses einfachen Modells ist jedoch beschränkt, da es mit diesem nur möglich war, die Differenzen der A Konstanten korrekt anzupassen. Die Ergebnisse, die mit dem flexiblen Modell ermittelt wurden, lassen jedoch interessante Rückschlüsse über die interne Dynamik zu. So zeigen die Daten, daß die Rotation des H₂O mit einer Reorientierung dessen C₂-Achse in der ab-Ebene einhergeht. Diese Reorientierung entspricht zum einen einer Ausrichtung eines "lone pairs" des H₂O zum Wasserstoff am Ring, zum anderen führt sie dazu, daß

sich beide Wasserstoffatome bei einem Torsionswinkel des H_2O von 90° zum Fluoratom neigen.

Kapitel 5

Hexafluorbenzol ··· H₂O

Anders als bei sämtlichen im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Dimeren, kann es beim Hexafluorbenzol ··· H₂O nicht durch Anlagerung des Wassers an ein H-Atom zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke kommen, die zu einer Stabilisierung des Dimers führen würde. Ähnlich wie im Fall des Benzol ··· H₂O besteht jedoch die Möglichkeit, daß es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem H₂O und dem π -Elektronensystem des Rings kommt. Beim Benzol ··· H₂O führt diese Wechselwirkung zu einer Position des Wassers über der Ringebene, wobei die Wasserstoffatome dieser zugewandt sind [37]. Interpretiert man das System Benzol ··· H₂O als Lewis Säure/Base Paar, so entspricht in diesem Bild das Benzol der Lewis-Base und das H₂O der Lewis-Säure [69]. Beim Hexafluorbenzol jedoch führt die hohe Elektronegativität der Fluor- atome zu einer Erniedrigung der Elektronendichte des π -Systems, so daß dieses nicht mehr als Elektronen-Donator fungieren kann [70]. Für das Hexafluorbenzol ··· H₂O bedeutet dies, daß das Hexafluorbenzol nicht die Rolle der Lewis-Base einnehmen kann. So haben die *ab initio* Rechnungen von Danten et al. [69] ergeben, daß sich das Hexafluorbenzol in diesem Fall wie die Lewis-Säure verhält, während das Sauerstoffatom des H₂O mit seinen "lone pairs" als Elektronen-Donator dient und so der korrespondierenden Lewis-Base entspricht. Diese Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystem und dem Sauerstoffatom führt schließlich zu einer Struktur des Hexafluorbenzol ··· H₂O, bei der das H₂O wie auch beim Benzol ··· H₂O über dem π -Elektronensystem positioniert ist, jedoch zeigen in diesem Fall die Wasserstoffatome vom Ring weg (siehe Abbildung 5.1). Zu dem selben qualitativen Ergebnis bezüglich der Struktur sind Gallivan et al. mit Hilfe von elektrostatischen Betrachtungen gelangt [2]. Hierbei wird die Wechselwirkung von H₂O mit dem Quadrupolmoment vom Hexafluorbenzols betrachtet. Die unterschiedliche Orientierung des Wassers im Vergleich zu Benzol ··· H₂O resultiert in dieser Betrachtung aus dem Vorzeichenwechsel des Quadrupolmoments zwischen Benzol und Hexafluorbenzol [71]. Das Minimum der von Danten et al. berechneten Bindungsenergie ergibt sich für eine kollineare Anordnung von C₂-Achse des Wassers und C₆-Achse des Hexafluorbenzols. Neben der Struktur wurden mit Hilfe dieser Rechnungen auch die

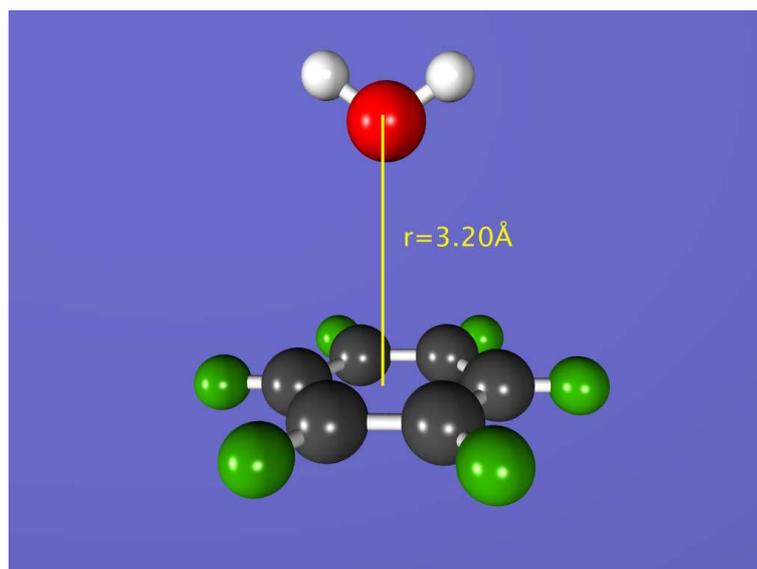


Abbildung 5.1: Struktur vom Hexafluorbenzol \cdots H₂O gemäß Daten aus [2]

Hinderungsbarrieren der internen Rotation des H₂O um dessen Hauptträgheitsachsen ermittelt. Während die Rotationen des Wassers um die b-Achse (C₂-Achse) quasi frei ist, sind die Rotationen um die a- und c-Achse deutlich stärker gehindert. Die quasi freie Rotation des Wassers um die b-Achse scheint ursächlich für die ungewöhnliche Struktur der Spektren zu sein, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden soll.

5.1 Vorausrechnungen der Spektren

Mit Hilfe der in Abbildung 5.1 dargestellten Struktur von Hexafluorbenzol \cdots H₂O wurden Rotationskonstanten bestimmt, die zur Berechnung eines vorläufigen Spektrums verwendet werden. Aus der Tatsache, daß in dieser Struktur die C₂-Achse von H₂O und die C₆-Achse kollinear sind und die Masse der beiden Wasserstoffatome im Vergleich zum Hexafluorbenzol sehr gering ist, ergibt sich, daß die Rotationskonstanten A und B fast identisch sind, was nahe dem Grenzfall eines abgeflachten symmetrischen Kreisels ist. In Fall eines solchen schwach asymmetrischen Kreisels wird die Lage der Energie-

niveaus im Wesentlichen durch den Term $BJ(J + 1)$ bestimmt und der relativ kleine Einfluß der C -Konstante kann im Rahmen einer Störungsrechnung behandelt werden. Für die zu erwartenden Spektren bedeutet dies, das sich in Abständen von je $2B$ eine Anhäufung von Rotationsübergängen zeigen sollte, die alle zum selben $J \leftrightarrow J + 1$ Übergang gehören, jedoch unterschiedlichen $k_o \leftrightarrow k_o'$ Komponenten entsprechen.

Erste Vorhersagen wurden mit den Rotationskonstanten¹:

$$A = 756.86 \text{ MHz}$$

$$B = 755.56 \text{ MHz}$$

$$C = 513.06 \text{ MHz}$$

gemacht.

5.2 Experimentelle Bedingung

Zur Anmischung eines geeigneten Gasgemisches wurden zunächst ca. 12 mbar H₂O in die zuvor evakuierte Gasflasche (2L Fassungsvermögen) eingelassen. In einem zweiten Schritt wurde dann mit dem Dampfdruck von Hexafluorbenzol auf ca. 24 mbar aufgefüllt, um so ein 1:1 Verhältnis von H₂O zu Hexafluorbenzol zu erhalten. Dieses Gemisch wurden dann mit Neon bis auf einen Druck von 6 bar aufgefüllt, so daß sich eine ca. 0.2 prozentige Mischung von H₂O beziehungsweise Hexafluorbenzol in Neon ergab. Da sich ein Hintergrunddruck von 6 bar vor der Düse als zu hoch erwies, wurde dieser mit Hilfe des Flußreglers auf 4.0 bar gemindert.

¹Für die Struktur von Hexafluorbenzol wurde ein C-C Abstand von 1.394 Å und ein C-F Abstand von 1.327 Å angenommen. Die H₂O Struktur wurde [72] entnommen.

5.3 Struktur der Spektren

Mit Hilfe der vorläufigen Rotationskonstanten konnten erste zum Hexafluorbenzol \cdots H₂O gehörige Signale recht schnell lokalisiert werden. Vereinfacht wurde die Zuordnung durch charakteristische Struktur der zu einem $J \leftrightarrow J + 1$ Übergang gehörenden Komponenten im Übersichtsspektrum und durch das Wissen um den Abstand von 2B zum nächst höheren Übergang. Abbildung 5.2 zeigt Übersichtsspektren der Übergänge $3 \leftrightarrow 4$, $4 \leftrightarrow 5$ und $5 \leftrightarrow 6$ des Hexafluorbenzol \cdots H₂O. In diesen Spektren ist eine wiederkehrende Grobstruktur zu erkennen, die für alle $J \leftrightarrow J + 1$ die gleiche ist. Außenliegend beobachtet man zwei einzelne Komponenten und um deren Mitte finden sich zwei Progressionen.

5.3.1 $k = \pm 1$ Doublets

Im Fall eines leicht asymmetrischen Kreisels ist es zweckmäßig, den Hamilton Operator 4.15 wie folgt umzuschreiben:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \hat{P}_z^2 + \frac{A+B}{2} \hat{P}^2 + \frac{A-B}{2} (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \quad (5.1)$$

Bei den \hat{P}_g ($g = x, y, z$) handelt es sich um die Komponenten des Drehimpulsoperators \hat{P} . Wählt man als Quantisierungsachse die z -Achse (hier $z = c$), so trägt in der symmetrischen Kreiselsbasis neben \hat{P}^2 auch \hat{P}_z^2 nur Diagonalelemente zur Matrixdarstellung des Hamiltonoperators bei. Dem dritten Summanden in 5.1 kommt jedoch eine besondere Bedeutung zu, da sowohl \hat{P}_x^2 als auch \hat{P}_y^2 neben Beiträgen auf der Diagonalen auch Elemente auf der zweiten Außerdiagonalen beitragen [73]:

$$\langle J, K, M | \hat{P}_x^2 | J, K \pm 2, M \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

$$\langle J, K, M | \hat{P}_y^2 | J, K \pm 2, M \rangle = \frac{\hbar^2}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

A	770.26902(42) MHz
B	768.37873(42) MHz
C	513.0 MHz ¹⁾
D_J	0.220(45) kHz
σ	4 kHz

¹⁾ festgesetzt gemäß Strukturannahme

Tabelle 5.1: Aus der Anpassung an die $K=\pm 1$ Komponenten ermittelte Rotationskonstanten

Aus diesen Matrixelementen ergibt sich eine Besonderheit für die $K = \pm 1$ Niveaus, die sich in den Spektren niederschlägt. Da diese Niveaus direkt durch ein Matrixelement verbunden sind, kommt es zu einer Aufspaltung, die abhängig von der Differenz zwischen A und B ist und die im Grenzfall $A=B$ die vorliegende Entartung dieser Niveaus aufhebt.

Interpretiert man die beiden in den Spektren außenliegenden Komponenten (siehe Abbildung 5.2) als die zu $K = \pm 1$ gehörenden Übergänge, so lassen sich A und B sowie die Zentrifugalverzerrungs-Konstante D_J für diesen leicht asymmetrischen Kreisel anpassen. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Diese Anpassung liefert aber lediglich Informationen über die Rotationskonstanten A und B, nicht jedoch über C, so daß diese Konstante gemäß der vorausgesetzten Struktur festgesetzt wurde.

Frequenztiere Progression

Bislang gelang es nur im Fall des Hexafluorbenzol ··· DHO, die frequenztiere Progression an das Spektrum eines asymmetrischen Kreisel anzupassen. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind im Anhang A.14.2 aufgeführt. Sowohl bei der Normal- als auch bei der D₂O-Spezies gelang es jedoch bislang nicht, die frequenztiere Progression an das Spektrum eines asymmetrischen Kreisels anzupassen. So konnten beispielsweise beim

$J=3 \leftrightarrow J'=4$ Übergang der Normalspezies mindestens 7 Komponenten innerhalb der Progression gefunden werden, obwohl nach Abzug des außenliegenden $K=\pm 1$ Komponenten lediglich 5 weitere Übergänge zu erwarten wären. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß die frequenz tiefere Progression neben einem asymmetrischen Kreiselspektrum eventuell noch das Spektrum eines höher angeregten Zustands enthält.

5.3.2 Symmetrische Kreisel Progression

Die frequenz höhere der beiden Progressionen läßt sich an das Spektrum eines zentrifugalverzerren symmetrischen Kreisels anpassen. Dies gilt sowohl für die normal Spezies als auch die Dimere mit DHO und D_2O . Die Ergebnisse dieser Anpassung im Fall des Hexafluorbenzol $\cdot \cdot \cdot H_2O$ sind in Tabelle A.14.4 aufgeführt.

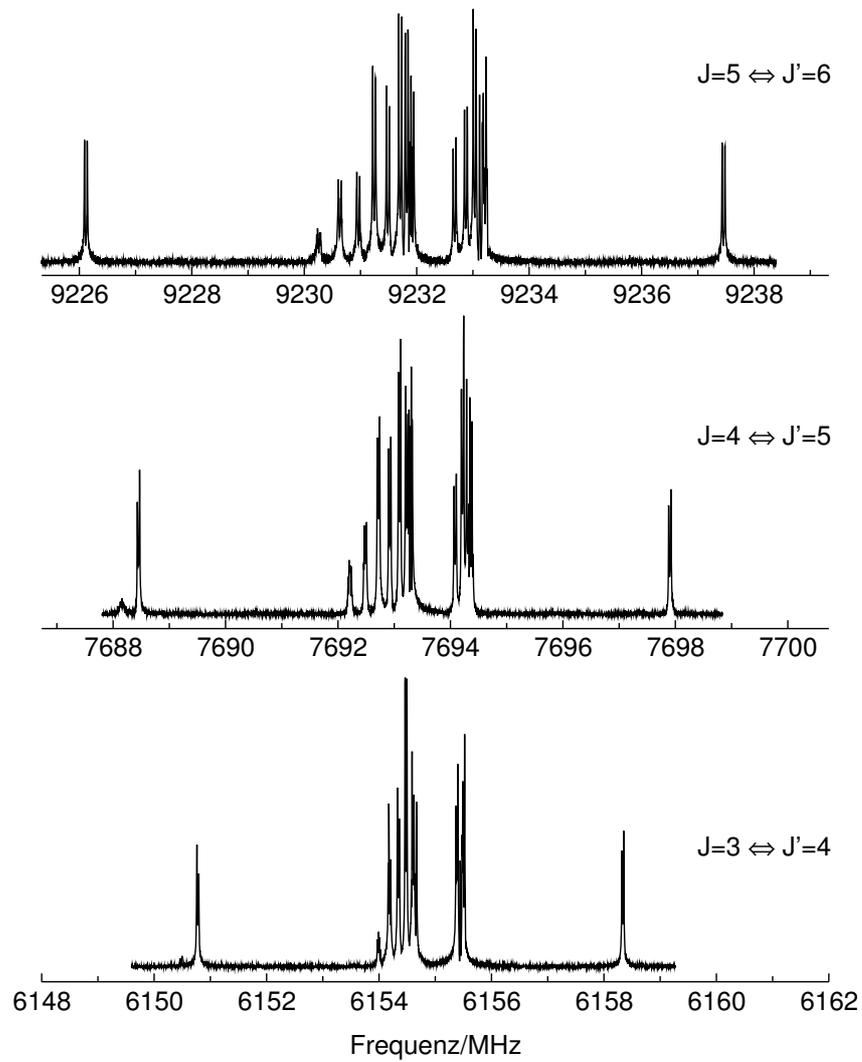


Abbildung 5.2: Übersichtsspektren der Übergänge $J=3 \leftrightarrow J'=4$, $J=4 \leftrightarrow J'=5$ und $J=5 \leftrightarrow J'=6$ des Hexafluorbenzol ··· H₂O

5.4 Dynamik des Hexafluorbenzol ··· H₂O

Um die komplexen Spektren des Hexafluorbenzol ··· H₂O zu erklären, wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung der internen Dynamik dieses Dimers verwendet. Bisher gelang es jedoch mit keinem dieser Modelle, sämtliche im Spektrum auftretenden Komponenten zu erklären. So gelingt es zwar, mit einem auf der PAM-Methode [74] basierenden, vereinfachten Hamiltonoperator für den Fall eines schweren internen symmetrischen Kreisels (im vorliegenden Fall also das Hexafluorbenzol) wie er im Fall des Dimers Benzol ··· OCS angewendet wurde [75], die beobachtete symmetrische Kresel Progression zu erklären. Jedoch vermag dieses Modelle weder die Asymmetrie-Aufspaltung noch die frequenz tiefere Progression zu erklären. Bei der Analyse basierend auf IAM-Methode [64] wiederum konnte die Asymmetrie-Aufspaltung reproduziert werden und auch ein Teil der frequenz tieferen Progression, jedoch ergab sich in diesem Fall kein symmetrisches Kresel Spektrum im Bereich der frequenz höheren Progression. Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich bei der Analyse der Spektren des Benzol ··· H₂O [12], [11]. In diesen Spektren zeigten sich zwei Progressionen und ebenfalls je eine einzelne Komponente zu tieferen bzw. höheren Frequenz. Auch in diesem Fall konnte kein Modell für die interne Bewegung gefunden, das sämtliche Komponenten des Spektrums vorhersagen konnte. Lediglich ein Teil der beobachteten Übergänge konnte mit der Frequenzformel:

$$\nu = 2(J + 1)(B - D_{JK}K^2 - D_{Jm}m^2 - D_{JKm}Km - H_{JKm}m^2K^2) - 4(J + 1)^3D_J \quad (5.4)$$

angepaßt werden, die von Fraser et al. für die Beschreibung der Spektren von CF₃H ··· NH₃ verwendet wurde [76] und in der m die zu den internen Rotationszuständen gehörige Quantenzahl ist. All diese Umstände deuten an, daß ein einfaches Modell der internen Bewegung, das nur die Rotation des H₂O um dessen C₂-Achse berücksichtigt, nicht geeignet ist, die Spektren zu beschreiben. Einen weiteren

Hinweis, daß die Bewegung des H₂O deutlich komplexer ist, liefert die Tatsache, daß sich in den Spektren von Hexafluorbenzol ··· DHO kein Anzeichen einer Deuterium-Quadrupolhyperfeinstruktur zeigte. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß es neben der Rotation von H₂O um dessen C₂-Achse auch um eine Rotation um die a- bzw. c-Achse des H₂O berücksichtigt werden muß, da sich nur aufgrund dessen der mittleren Feldgradienten am Ort des Deuteriumkerns verschwinden kann. Somit bedarf es an dieser Stelle der Entwicklung eines geeigneten Modells, daß unter Umständen alle drei Freiheitsgrade der Rotation des H₂O berücksichtigt.

5.4.1 Strukturanalyse

r_s -Strukturanalyse

Anhand der gewonnenen Daten ist es möglich zu überprüfen, ob es beim Hexafluorbenzol ··· H₂O tatsächlich zu der in Abbildung 5.1 dargestellten Struktur kommt, in der das Sauerstoffatom des Wassers zum Ring zeigt. Mit Hilfe der Rotationskonstanten der Normalspezies, der ¹⁸O substituierten und der DHO Spezies läßt sich eine sogenannte r_s -Strukturanalyse durchführen, die Informationen über die Koordinaten der substituierten Atome bezogen auf die Hauptträgheitsachsen der Normalspezies² liefert [77]. Für die Beträge dieser Koordinaten gelten folgende einfache Gleichungen:

$$|x| = \left[\frac{\Delta P_x}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_x - I_y} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_x - I_z} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

$$|y| = \left[\frac{\Delta P_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_y - I_z} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_y - I_x} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

$$|z| = \left[\frac{\Delta P_z}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_x} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_z - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

mit

$$\Delta P_x = \frac{1}{2}(-\Delta I_x + \Delta I_y + \Delta I_z)$$

$$\Delta P_y = \frac{1}{2}(-\Delta I_y + \Delta I_x + \Delta I_z)$$

$$\Delta P_z = \frac{1}{2}(-\Delta I_z + \Delta I_x + \Delta I_y)$$

und

ΔI_g : Differenz des Trägheitsmomentes der substituierten und der unsubstituierten

²Mit der Bezeichnung Normalspezies ist in diesem Fall nicht notwendigerweise das Isotopomer mit der größten natürlichen Häufigkeit gemeint. So wäre es im Fall der Sauerstoff Substitution auch denkbar, sich auf die ¹⁸O-Spezies zu beziehen und die ¹⁶O-Spezies als substituierte Spezies aufzufassen, die dann eine Massendifferenz von $\Delta m \approx -2u$ aufweist. Hier und im Folgenden wird jedoch stets die Spezies mit der größten natürlichen Häufigkeit als Normalspezies betrachtet.

Spezies

Die Anwendung der Gleichungen 5.5-5.7 auf das System Hexafluorbenzol ··· H₂O/Hexafluorbenzol ··· H₂¹⁸O führt zu:

$$|b_{18O}| = 0.045 \text{ \AA}$$

$$|c_{18O}| = 2.814 \text{ \AA}$$

Der Wert von $|a|$ konnte nicht bestimmt werden, da sich ein imaginärer Wert ergab. Hier spiegelt sich die begrenzte Genauigkeit der ermittelten Rotationskonstanten wider. Vernachlässigt man den relativ geringen Wert, der sich für den Betrag der b Koordinate ergibt, und setzt $|a_{18O}| = |b_{18O}| = 0$, so läßt sich mit der Schwerpunktsbedingung

$$\sum_i c_i m_i = 0 \quad (5.8)$$

der Abstand zwischen dem Sauerstoffkern und der Ringebene des Hexafluorbenzols berechnen. Gleichung 5.8 liefert für den Abstand zwischen Ringebene und Massenmittelpunkt des H₂O einen Wert von $r_{cm-cm} = 3.155 \text{ \AA}$. Für den Abstand des Sauerstoffkerns von der Ringebene bedeutet dies einen Wert von $r_{O-Ring} = 3.070 \text{ \AA}$.

Auf die gleiche Weise läßt sich auch die Position der Wasserstoffkerne ermitteln. In diesem Fall ergeben die Gleichungen 5.5-5.7

$$|b_H| = 0.414 \text{ \AA}$$

$$|c_H| = 3.515 \text{ \AA}$$

womit die in Abbildung 5.4 angegebene Struktur verifiziert wird. Unter der Annahme, daß sich die Struktur des H₂O im Komplex nur unwesentlich von der Struktur des freien H₂O unterscheidet, ist es durch Auswertung des Unterschiedes zwischen der c Koordinaten des Sauerstoffkerns und der des Wasserstoffkerns möglich, den in Abbildung 5.3 definierten Kippwinkel ϕ der C₂-Achse des H₂O zur c-Achse zu bestimmen. Anhand von Abbildung 5.3 ergibt sich für ϕ :

$$\phi = \alpha - \arccos \frac{\Delta c}{r_{OH}} = 8.9^\circ \quad (5.9)$$

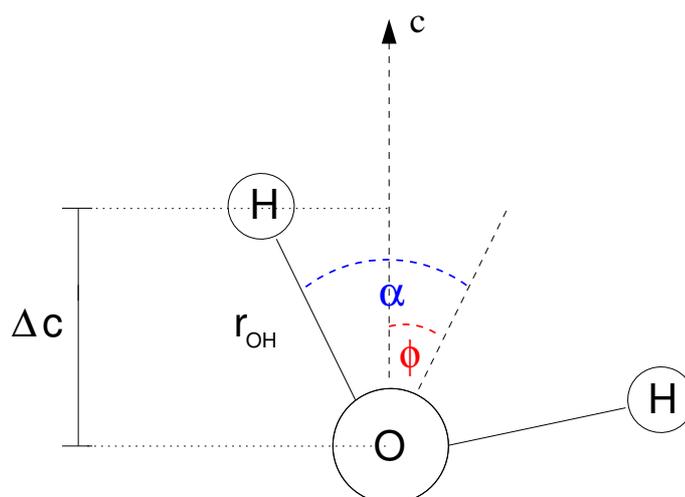


Abbildung 5.3: Definition des Kippwinkels ϕ des Wassers im Hexafluorbenzol ··· H₂O

Der so gewonnene Wert darf jedoch nicht als exakter Wert für den Winkel zwischen C_2 -Achse des Wassers und c -Achse des Dimers im Sinne eines starren Modells verstanden werden. Vielmehr deutet dieser von Null verschiedene Wert darauf hin, daß die intramolekulare Dynamik des Wassers in diesem Dimer dazu führt, daß die gemittelte Lage der C_2 -Achse nicht mit der c -Achse zusammenfällt. Es sei hier jedoch noch einmal darauf hingewiesen, daß die Daten eine eindeutige Aussage über die Orientierung des Wassers in Bezug auf die Ringebene des Hexafluorbenzols zulassen. Es kommt also tatsächlich zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den "lone pairs" des Sauerstoffs und dem π -Elektronensystem, wie es auch von den Rechnungen aus [2] vorhergesagt wurde.

r_0 -Strukturanalyse

Ähnlich wie bei den oben beschriebenen planaren Spezies Fluorbenzol ··· H₂O und 1,4-Difluorbenzol ··· H₂O läßt sich auch im Fall des Hexafluorbenzol ··· H₂O eine direkte Anpassung der Struktur an die bestimmten Rotationskonstanten durchführen. Für diese Anpassung wurden die Rotationskonstanten A und B, wie sie bei der Normalpe-

zies, der D₂O Spezies und der H₂¹⁸O Spezies aus den $K = \pm 1$ Aufspaltungen abgeleitet wurden, in Kombination mit A, B und C der DHO Spezies verwendet. Bei dieser Anpassung wurden die besten Ergebnisse erzielt, wenn als zu variierende Anpassungsparameter der Sauerstoffkern-Ring Abstand und der Kippwinkel ϕ gewählt wurden. Dabei wurde $a_O = b_O = 0$ gesetzt, was einer Position des Sauerstoffs auf der C₆-Achse des Hexafluorbenzols entspricht. Mit diesen beiden Parametern führte die Anpassung auf einen Sauerstoffkern-Ring Abstand von $3.092 \text{ \AA} \pm 0.006 \text{ \AA}$ und auf einen Kippwinkel von $\phi = 6^\circ \pm 4^\circ$. Auch in diesem Fall ergibt sich ein kleiner Wert für den Kippwinkel, der jedoch aufgrund der relativ schlecht bestimmten Rotationskonstanten ein recht großen Fehler aufweist. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

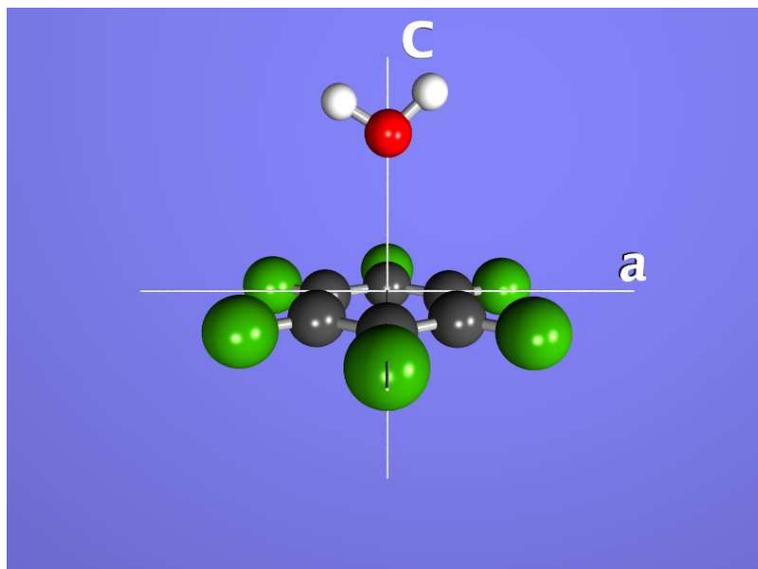


Abbildung 5.4: Mit Hilfe der r_0 -Strukturanpassung gewonnene Struktur des Hexafluorbenzol ··· H₂O

5.5 Kraftkonstante

Auch im Fall des Hexafluorbenzol ··· H₂O Dimers ist es wie bei den planaren Spezies (siehe Abschnitt 4.6) anhand der Zentrifugalverzerrungskonstante D_J möglich, zu einer

Abschätzung für die Kraftkonstante der Abstandsänderung von H₂O zur Ringebene zu kommen. Für den Fall eines asymmetrischen Kreisels mit einer Bindung senkrecht zu einem planaren Monomer lautet die Formel zur Berechnung von k_s :

$$k_s = \frac{64\pi^4\mu^2d^2}{\Delta_J h} (B^4 + C^4) \quad (5.10)$$

Bei μ handelt es sich wiederum um die reduzierte Masse des Dimers, und d entspricht dem Abstand der Massenmittelpunkte der Komplexpartner.

Zur Berechnungen des k_s sollen in diesem Fall die Rotationskonstanten des Hexafluorbenzol...DHO verwendet werden, da es in diesem Fall möglich war, auch die Rotationskonstante C zu bestimmen. Verwendet man dazu den in Abschnitt 5.4.1 bestimmten Abstand zwischen den Massenmittelpunkten der Dimere von $d = 3.155 \text{ \AA}$, so ergibt sich ein k_s von 2.4 Nm^{-1} . Wie auch im Fall der planaren Spezies (siehe Abschnitt 4.6) liegt dieser Wert in der für schwach gebundene Molekülkomplexe erwarteten Größenordnung.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden sowohl apparative als auch experimentelle Arbeiten auf dem Gebiet der Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellen Spektroskopie vorgestellt.

Auf dem Bereich der apparativen Arbeiten konnte gezeigt werden, wie es mit Hilfe von Mikrowellen-Mikrowellen Doppelresonanzexperimenten gelingen kann, die vielfach mühsame Arbeit der Zuordnung komplizierter Rotationsspektren erheblich zu erleichtern. Zu diesem Zweck wurde ein neues Meßprogramm entwickelt, das die Aufnahme sogenannter Doppelresonanz-Übersichtsspektren ermöglicht. Im Zuge dieser Entwicklung wurde dafür Sorge getragen, daß sämtliche zum Betrieb des Spektrometers notwendige Parameter vom Meßrechner ausgelesen bzw. gesetzt werden können. Hierdurch wurde erreicht, daß das gesamte Experiment fernbedienbar wird, und es erstmals möglich ist, von nahezu jedem Rechner mit Netzwerkanschluß an dem Spektrometer zu arbeiten.

Der spektroskopische Teil der Arbeit befaßte sich mit der Analyse der Rotationsspektren der Dimere fluorierter Benzole mit H_2O . Die im Fall der Dimere $\text{C}_6\text{F}_n\text{H}_{6-n} \cdots \text{H}_2\text{O}$ mit $n < 6$ beobachtbare Aufspaltung der Rotationsübergänge in zwei Komponenten konnte mit Hilfe der Theorie der molekularen Symmetriegruppe als Effekt einer gehinderten Rotation von H_2O um dessen C_2 -Achse gedeutet werden.

Basierend auf *ab initio* Rechnungen wurde eine Analyse der internen Dynamik mit

Hilfe eines flexiblen Modells durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß es im Verlauf der internen Rotation zu einer Reorientierung der C_2 -Achse von H_2O in der Ebene des Aromaten kommt, als Folge deren sich die Wasserstoffatome des H_2O zu dem Fluoratom neigen.

Neben diesen dynamischen Analysen wurden aus den ermittelten Rotationskonstanten der Normalspezies und verschiedener Isotopomere die Strukturen dieser Dimere ermittelt, die sich allesamt als planar erwiesen.

Zudem konnte mit Hilfe der Zentrifugalverzerrungs-Analyse ein Wert für die Kraftkonstante der Abstandsänderung der Massenmittelpunkte der Monomere abgeschätzt werden.

Auch im Fall des Hexafluorbenzol $\cdots H_2O$ konnte durch die Analyse der sehr komplexen Spektren die Struktur dieses Dimers bestimmt werden. Zwar ergab sich in diesem Fall eine nicht planare Struktur wie sie auch beim Benzol $\cdots H_2O$ beobachtet wurde. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die Wasserstoffkerne des H_2O , anders als beim Benzol $\cdots H_2O$, vom π -Elektronensystem wegweisen und die Stabilisierung des Dimers somit über eine Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren am Sauerstoff und dem π -Elektronensystem erfolgt. Neben dieser wichtigen strukturellen Information konnte auch die Kraftkonstante der Abstandsänderung von H_2O zur Ebene vom Hexafluorbenzol abgeschätzt werden.

Eine vollständige Analyse der Spektren im Rahmen eines Modells zur internen Rotation von H_2O , welches das Auftreten sämtlicher in den Spektren beobachteter Übergänge erklärt, gelang allerdings bislang noch nicht. An dieser Stelle deutete sich an, daß ein vereinfachtes Modell, welches lediglich die Rotation von Wasser um die Symmetrie-Achse des Dimers berücksichtigt, nicht für die Beschreibung der Dynamik geeignet ist.

Mit der vorliegenden Arbeit ist ein Grundstein für zukünftige Untersuchungen auf dem Gebiet der Komplexe von fluorierten Benzolen mit Wasser gelegt. Dabei sind sicherlich Komplexe höherer Ordnung wie beispielsweise Fluorbenzol $\cdots (H_2O)_n$ oder

Hexafluorbenzol $\cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n > 1$ von besonderem Interesse in Hinblick auf ein besseres Verständnis der Lösungsprozesse dieser Aromaten. Bei der zu erwartenden Komplexität der Spektren dieser Spezies kann dann das hier vorgestellte Verfahren zur Vereinfachung der Zuordnung von großer Bedeutung sein.

Anhang A

Linienlisten

A.1 Fluorbenzol...H₂O

A.1.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
1 _{1,1} \leftrightarrow 0 _{0,0}	4861.991	4861.990	0.001
2 _{1,2} \leftrightarrow 1 _{0,1}	6651.748	6651.748	-0.000
3 _{1,3} \leftrightarrow 2 _{1,2}	5746.665	5746.666	-0.001
3 _{1,3} \leftrightarrow 2 _{0,2}	8318.962	8318.963	-0.001
4 _{0,4} \leftrightarrow 3 _{0,3}	8027.081	8027.079	0.002
4 _{0,4} \leftrightarrow 3 _{1,3}	5785.250	5785.249	0.001
4 _{1,3} \leftrightarrow 3 _{1,2}	8673.539	8673.542	-0.003
4 _{1,4} \leftrightarrow 3 _{0,3}	9885.747	9885.748	-0.001
4 _{1,4} \leftrightarrow 3 _{1,3}	7643.918	7643.918	0.000
5 _{0,5} \leftrightarrow 4 _{0,4}	9921.138	9921.139	-0.001
5 _{0,5} \leftrightarrow 4 _{1,4}	8062.470	8062.470	-0.000
5 _{1,4} \leftrightarrow 4 _{1,3}	10805.092	10805.089	0.003
5 _{1,5} \leftrightarrow 4 _{0,4}	11386.118	11386.118	-0.000
5 _{1,5} \leftrightarrow 4 _{1,4}	9527.448	9527.449	-0.001
6 _{0,6} \leftrightarrow 5 _{0,5}	11761.139	11761.137	0.002

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	10296.157	10296.158	-0.001
$6_{1,5} \leftrightarrow 5_{1,4}$	12908.203	12908.204	-0.001
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	12861.053	12861.052	0.001
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	11396.073	11396.073	0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	13559.167	13559.167	0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	12459.253	12459.253	0.000
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	13249.735	13249.736	-0.001

A.1.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$1_{1,1} \leftrightarrow 0_{0,0}$	4862.091	4862.091	-0.000
$2_{1,2} \leftrightarrow 1_{0,1}$	6651.799	6651.797	0.002
$3_{1,3} \leftrightarrow 2_{1,2}$	5746.579	5746.576	0.003
$3_{1,3} \leftrightarrow 2_{0,2}$	8318.940	8318.943	-0.003
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	8026.996	8027.001	-0.005
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	5785.147	5785.148	-0.001
$4_{1,3} \leftrightarrow 3_{1,2}$	8673.584	8673.581	0.003
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	9885.653	9885.649	0.004
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	7643.798	7643.796	0.002
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	9921.017	9921.017	-0.000
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	8062.372	8062.369	0.003
$5_{1,4} \leftrightarrow 4_{1,3}$	10805.119	10805.123	-0.004
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	11385.940	11385.939	0.001
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	9527.291	9527.291	-0.000
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	10296.040	10296.040	-0.000
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	11760.961	11760.962	-0.001
$6_{1,5} \leftrightarrow 5_{1,4}$	12908.238	12908.236	0.002
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	11395.873	11395.874	-0.001

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
6 _{1,6} ↔ 5 _{0,5}	12860.794	12860.796	-0.002
7 _{0,7} ↔ 6 _{0,6}	13558.929	13558.930	-0.001
7 _{0,7} ↔ 6 _{1,6}	12459.096	12459.096	0.000
7 _{1,7} ↔ 6 _{1,6}	13249.489	13249.487	0.002

A.1.3 Fitergebnisse Fluorbenzol ··· H₂O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	3967.04975(147)	3967.171325(38)
B/MHz	1153.38109(47)	1153.3966480(57)
C/MHz	894.854140(265)	894.83009735(306)
Δ_J /MHz	0.79883(311)E-03	0.793528(33)E-03
Δ_{JK} /MHz	-3.305(58)E-03	-3.22980(147)E-03
Δ_K /MHz	-0.061326 ¹⁾	-0.061326(36)
δ_J /MHz	0.20225(293)E-03	0.1976518(305)E-03
δ_K /MHz	0.01211699 ¹⁾	0.01211699(100)
σ /kHz	2.455	2.359

¹⁾ Wurde auf den Wert der $\sigma = 0$ Komponente festgesetzt.

A.2 Fluorbenzol...H₂¹⁸O

A.2.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
1 ₁₁ ↔ 0 ₀₀	4797.417	4797.417	0.000
2 ₁₂ ↔ 1 ₀₁	6510.844	6510.846	-0.002
3 ₀₃ ↔ 2 ₀₂	5792.415	5792.416	-0.001
3 ₁₂ ↔ 2 ₁₁	6193.338	6193.338	0.000
3 ₁₃ ↔ 2 ₀₂	8111.773	8111.771	0.002
3 ₁₃ ↔ 2 ₁₂	5485.789	5485.786	0.003
4 ₀₄ ↔ 3 ₀₃	7659.989	7659.989	-0.000
4 ₀₄ ↔ 3 ₁₃	5340.634	5340.633	0.001
4 ₁₄ ↔ 3 ₁₃	7299.112	7299.113	-0.001
5 ₀₅ ↔ 4 ₁₄	7521.220	7521.222	-0.002
5 ₁₅ ↔ 4 ₀₄	11059.317	11059.316	0.001
5 ₁₅ ↔ 4 ₁₄	9100.839	9100.836	0.003
6 ₀₆ ↔ 5 ₀₅	11251.099	11251.100	-0.001
6 ₀₆ ↔ 5 ₁₅	9671.486	9671.486	-0.000
6 ₁₅ ↔ 5 ₁₄	12276.766	12276.766	0.000
6 ₁₆ ↔ 5 ₁₅	10889.767	10889.772	-0.005
7 ₀₇ ↔ 6 ₀₆	12982.241	12982.243	-0.002
7 ₀₇ ↔ 6 ₁₆	11763.959	11763.957	0.002
8 ₀₈ ↔ 7 ₀₇	14686.764	14686.765	-0.001
8 ₁₈ ↔ 7 ₁₇	14428.952	14428.950	0.002

A.2.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
2 ₁₂ ↔ 1 ₀₁	6510.894	6510.894	0.000

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
3 ₀₃ ↔ 2 ₀₂	5792.355	5792.357	-0.002
3 ₁₂ ↔ 2 ₁₁	6193.346	6193.345	0.000
3 ₁₃ ↔ 2 ₀₂	8111.750	8111.750	-0.000
3 ₁₃ ↔ 2 ₁₂	5485.688	5485.684	0.003
4 ₀₄ ↔ 3 ₀₃	7659.895	7659.895	0.000
4 ₀₄ ↔ 3 ₁₃	5340.504	5340.502	0.002
4 ₁₄ ↔ 3 ₁₃	7298.976	7298.973	0.003
5 ₀₅ ↔ 4 ₁₄	7521.087	7521.090	-0.003
5 ₁₅ ↔ 4 ₀₄	11059.127	11059.127	0.000
5 ₁₅ ↔ 4 ₁₄	9100.656	9100.656	0.000
6 ₀₆ ↔ 5 ₀₅	11250.903	11250.903	0.000
6 ₀₆ ↔ 5 ₁₅	9671.339	9671.337	0.002
6 ₁₆ ↔ 5 ₁₅	10889.541	10889.547	-0.006
7 ₀₇ ↔ 6 ₀₆	12981.983	12981.984	-0.001
8 ₀₈ ↔ 7 ₀₇	14686.448	14686.446	0.002

A.2.3 Fitergebnisse Fluorbenzol...H₂¹⁸O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	3940.63556(144)	3940.76174(218)
B/MHz	1092.78194(43)	1092.79295(59)
C/MHz	856.693077(231)	856.66751(34)
Δ_J /MHz	0.77687(271)E-03	0.7757(96)E-03
Δ_{JK} /MHz	-2.329(63)E-03	-2.097(179)E-03
Δ_K /MHz	-0.061326 ¹⁾	-0.061326 ¹⁾
δ_J /MHz	0.21093(232)E-03	0.2109(80)E-03
δ_K /MHz	0.012116990 ¹⁾	0.012116990 ¹⁾
σ /kHz	1.719	2.419

¹⁾ Wurde auf den Wert der $\sigma = 0$ Komponente des Normalisotopomers festgesetzt.

A.3 Fluorbenzol...DHO

A.3.1 Mittenfrequenz

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$1_{1,1} \leftrightarrow 0_{0,0}$	4853.899	4853.937	-0.038
$2_{1,2} \leftrightarrow 1_{0,1}$	6616.574	6616.546	0.028
$2_{1,1} \leftrightarrow 1_{1,0}$	4272.520	4272.518	0.002
$2_{0,2} \leftrightarrow 1_{0,1}$	4007.756	4007.749	0.007
$3_{1,3} \leftrightarrow 2_{1,2}$	5651.960	5651.965	-0.005
$3_{0,3} \leftrightarrow 2_{0,2}$	5972.843	5972.841	0.002
$3_{1,2} \leftrightarrow 2_{1,1}$	6398.627	6398.618	0.010
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	7893.696	7893.695	0.001
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	7519.020	7519.025	-0.005
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	9806.957	9806.946	0.010
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	9762.215	9762.205	0.010
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	9373.310	9373.313	-0.003
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	11286.565	11286.564	0.001
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	11579.001	11579.036	-0.035
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	11213.629	11213.629	0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	13354.381	13354.368	0.013

A.3.2 Fitergebnisse Fluorbenzol...DHO

A/MHz	3972.5647(67)
B/MHz	1130.43437(147)
C/MHz	881.28215(56)
Δ_J /MHz	0.793528E-03 ¹⁾
Δ_{JK} /MHz	-3.2298E-03 ¹⁾
Δ_K /MHz	-0.061326 ¹⁾
δ_J /MHz	0.1976518E-03 ¹⁾
δ_K /MHz	0.01211699 ¹⁾
σ /kHz	15.814

¹⁾ Wurde auf den Wert der $\sigma = 0$ Komponente festgesetzt.

A.4 Fluorbenzol...D₂O

A.4.1 Mittenfrequenz, Pickett Fit

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$3_{13} \leftrightarrow 2_{02}$	8119.391	8119.306	0.085
$3_{22} \leftrightarrow 2_{11}$	14440.990	14441.017	-0.027
$3_{03} \leftrightarrow 2_{02}$	5769.090	5769.134	-0.044
$3_{12} \leftrightarrow 2_{11}$	6163.281	6163.220	0.061
$4_{14} \leftrightarrow 3_{03}$	9623.375	9623.374	0.001
$2_{11} \leftrightarrow 1_{10}$	4114.694	4114.667	0.027
$4_{04} \leftrightarrow 3_{03}$	7631.065	7631.135	-0.070

A.4.2 Fitergebnisse Fluorbenzol...D₂O

A/MHz	3959.1247(76)
B/MHz	1086.8454(32)
C/MHz	854.19782(214)
Δ_J /MHz	0.793528E-03 ¹⁾
Δ_{JK} /MHz	-3.2298E-03 ¹⁾
Δ_K /MHz	-0.061326 ¹⁾
δ_J /MHz	0.1976518E-03 ¹⁾
δ_K /MHz	0.01211699 ¹⁾
σ /kHz	15.814

¹⁾ Wurde auf den Wert der $\sigma = 0$ Komponente des Normlaisotopomers festgesetzt.

A.5 1,2-Difluorbenzol ··· H₂O

A.5.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$2_{2,0} \leftrightarrow 1_{1,1}$	7953.063	7953.065	-0.002
$2_{2,1} \leftrightarrow 1_{1,0}$	7531.426	7531.426	0.000
$3_{1,3} \leftrightarrow 2_{0,2}$	5800.410	5800.409	0.001
$3_{2,1} \leftrightarrow 2_{1,2}$	10390.874	10390.873	0.001
$3_{2,2} \leftrightarrow 2_{1,1}$	9004.599	9004.601	-0.002
$3_{3,0} \leftrightarrow 2_{2,1}$	12285.658	12285.654	0.004
$3_{3,1} \leftrightarrow 2_{2,0}$	12208.820	12208.818	0.002
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	6156.776	6156.778	-0.002
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	7063.390	7063.389	0.001
$4_{3,1} \leftrightarrow 3_{2,2}$	14276.549	14276.549	-0.000
$4_{3,2} \leftrightarrow 4_{2,3}$	6966.503	6966.506	-0.003
$4_{4,1} \leftrightarrow 4_{3,2}$	9361.311	9361.312	-0.001
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	8184.997	8184.998	-0.001
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	7857.514	7857.514	-0.000
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	8023.762	8023.762	-0.000
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	8351.245	8351.246	-0.001
$5_{2,4} \leftrightarrow 4_{1,3}$	11428.158	11428.157	0.001
$5_{2,4} \leftrightarrow 5_{1,5}$	6879.045	6879.046	-0.001
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	9623.994	9623.994	0.000
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	9457.746	9457.746	-0.000
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	9536.114	9536.113	0.001
$6_{1,5} \leftrightarrow 5_{2,4}$	9462.809	9462.809	0.000
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	9702.361	9702.361	0.000
$6_{3,4} \leftrightarrow 6_{2,5}$	7767.087	7767.087	0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	10995.109	10995.109	-0.000
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	11108.608	11108.608	0.000
$8_{0,8} \leftrightarrow 7_{1,7}$	12498.449	12498.449	-0.000

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$8_{1,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	12548.782	12548.782	0.000
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{1,8}$	13984.988	13984.987	0.001
$9_{1,9} \leftrightarrow 8_{0,8}$	14006.593	14006.594	-0.001

A.5.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$2_{2,0} \leftrightarrow 1_{1,1}$	7953.158	7953.161	-0.003
$2_{2,1} \leftrightarrow 1_{1,0}$	7531.481	7531.479	0.002
$3_{1,3} \leftrightarrow 2_{0,2}$	5800.335	5800.335	0.000
$3_{2,1} \leftrightarrow 2_{1,2}$	10391.034	10391.035	-0.001
$3_{3,0} \leftrightarrow 2_{2,1}$	12285.776	12285.776	0.000
$3_{3,1} \leftrightarrow 2_{2,0}$	12208.927	12208.927	0.000
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	6156.715	6156.713	0.002
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	7063.271	7063.271	-0.000
$4_{3,1} \leftrightarrow 3_{2,2}$	14276.695	14276.695	-0.000
$4_{3,2} \leftrightarrow 4_{2,3}$	6966.661	6966.660	0.001
$4_{4,1} \leftrightarrow 4_{3,2}$	9361.467	9361.468	-0.001
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	8184.866	8184.866	-0.000
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	7857.411	7857.410	0.001
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	8351.093	8351.093	0.000
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	8023.635	8023.637	-0.002
$5_{2,4} \leftrightarrow 4_{1,3}$	11428.060	11428.061	-0.001
$5_{2,4} \leftrightarrow 5_{1,5}$	6879.377	6879.376	0.001
$5_{3,3} \leftrightarrow 5_{2,4}$	7278.284	7278.283	0.001
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	9623.826	9623.826	0.000
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	9457.600	9457.599	0.001
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	9702.178	9702.179	-0.001
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	9535.952	9535.953	-0.001

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$6_{1,5} \leftrightarrow 5_{2,4}$	9462.851	9462.851	-0.000
$6_{3,4} \leftrightarrow 6_{25}$	7767.350	7767.351	-0.001
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	10994.921	10994.921	-0.000
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	11108.398	11108.399	-0.001
$8_{0,8} \leftrightarrow 7_{1,7}$	12498.226	12498.223	0.003
$8_{1,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	12548.547	12548.544	0.003
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{1,8}$	13984.723	13984.725	-0.002
$9_{1,9} \leftrightarrow 8_{0,8}$	14006.325	14006.326	-0.001

A.5.3 Fitergebnisse des 1,2-Difluorbenzol ··· H₂O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	2264.94517(50)	2264.9689(54)
B/MHz	1089.87154(41)	1089.8856(42)
C/MHz	736.603366(151)	736.58608(150)
Δ_J /MHz	0.3092(56)E-03	0.3040(56)E-03
Δ_{JK} /MHz	0.7479(286)E-03	0.7908(292)E-03
Δ_K /MHz	-0.7258(231)E-03	-0.7211(238)E-03
δ_J /MHz	0.10006(267)E-03	0.09881(272)E-03
δ_K /MHz	0.983(40)E-03	0.957(39)E-03
σ /kHz	1.292	1.294

A.6 1,3-Difluorbenzol ··· H₂O

A.6.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
2 _{2,0} ↔ 1 _{1,1}	7349.990	7349.992	-0.002
2 _{2,1} ↔ 1 _{1,0}	6860.519	6860.519	-0.000
3 _{0,3} ↔ 2 _{1,2}	4492.802	4492.800	0.002
3 _{1,3} ↔ 2 _{0,2}	5499.018	5499.017	0.001
3 _{2,2} ↔ 2 _{1,1}	8302.268	8302.265	0.003
3 _{3,0} ↔ 2 _{2,1}	11220.775	11220.774	0.001
3 _{3,1} ↔ 2 _{2,0}	11105.477	11105.478	-0.001
4 _{0,4} ↔ 3 _{1,3}	6216.615	6216.616	-0.001
4 _{1,4} ↔ 3 _{0,3}	6751.907	6751.908	-0.001
4 _{2,3} ↔ 3 _{1,2}	9542.508	9542.509	-0.001
4 _{3,2} ↔ 3 _{2,1}	12736.059	12736.060	-0.001
5 _{0,5} ↔ 4 _{1,4}	7810.450	7810.451	-0.001
5 _{1,5} ↔ 4 _{0,4}	8056.778	8056.778	-0.000
5 _{2,4} ↔ 4 _{1,3}	10626.901	10626.901	0.000
6 _{1,6} ↔ 5 _{0,5}	9425.675	9425.676	-0.001
7 _{1,7} ↔ 6 _{0,6}	10834.675	10834.675	0.000
8 _{0,8} ↔ 7 _{1,7}	12247.881	12247.881	0.000

A.6.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
2 _{2,0} ↔ 1 _{1,1}	7350.179	7350.180	-0.00112
2 _{2,1} ↔ 1 _{1,0}	6860.691	6860.689	0.00204
3 _{0,3} ↔ 2 _{1,2}	4492.734	4492.733	0.00095

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$3_{2,2} \leftrightarrow 2_{1,1}$	8302.414	8302.413	0.00089
$3_{3,0} \leftrightarrow 2_{2,1}$	11221.071	11221.071	0.00006
$3_{3,1} \leftrightarrow 2_{2,0}$	11105.772	11105.772	-0.00087
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	6216.543	6216.544	-0.00084
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	6751.879	6751.879	0.00036
$4_{2,3} \leftrightarrow 3_{1,2}$	9542.624	9542.626	-0.00217
$4_{3,2} \leftrightarrow 3_{2,1}$	12736.341	12736.341	0.00077
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	7810.3689	7810.369	0.00005
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	8056.717	8056.719	-0.00204
$5_{2,4} \leftrightarrow 4_{1,3}$	10626.980	10626.980	0.00056
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	9425.590	9425.589	0.00116
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	10834.566	10834.565	0.00157
$8_{0,8} \leftrightarrow 7_{1,7}$	12247.746	12247.746	0.00018
$8_{1,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	12262.751	12262.752	-0.00121

A.6.3 Fitergebnisse des 1,3-Difluorbenzol ··· H₂O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	2046.55355(68)	2046.61411(69)
B/MHz	1111.36120(137)	1111.36672(138)
C/MHz	720.87819(42)	720.86789(45)
Δ_J /MHz	0.339(41)E-03	0.359(41)E-03
Δ_{JK} /MHz	-0.487(116)E-03	-0.467(116)E-03
Δ_K /MHz	1.395(89)E-03	1.402(88)E-03
δ_J /MHz	0.1210(207)E-03	0.1324(205)E-03
δ_K /MHz	0.408(164)E-03	0.425(168)E-03
σ /kHz	1.203	1.183

A.7 1,4-Difluorbenzol ··· H₂O

A.7.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
2 _{2,1} ↔ 1 _{1,0}	10578.419	10578.420	-0.001
3 _{2,1} ↔ 2 _{1,2}	12383.780	12383.781	-0.001
3 _{2,2} ↔ 2 _{1,1}	11876.205	11876.203	0.002
4 _{2,2} ↔ 3 _{1,3}	14144.400	14144.400	-0.000
4 _{2,3} ↔ 3 _{1,2}	13094.360	13094.360	0.000
5 _{0,5} ↔ 4 _{1,4}	5251.296	5251.296	-0.000
5 _{1,5} ↔ 4 _{1,4}	6852.682	6852.682	0.001
6 _{0,6} ↔ 5 _{0,5}	8493.916	8493.916	0.000
6 _{0,6} ↔ 5 _{1,5}	6892.530	6892.531	-0.001
6 _{1,6} ↔ 5 _{0,5}	9807.839	9807.838	0.001
6 _{1,6} ↔ 5 _{1,5}	8206.452	8206.453	-0.001
6 _{2,4} ↔ 5 _{2,3}	8933.942	8933.940	0.002
6 _{2,5} ↔ 5 _{2,4}	8697.911	8697.912	-0.001
7 _{0,7} ↔ 6 _{0,6}	9824.447	9824.448	-0.001
7 _{0,7} ↔ 6 _{1,6}	8510.526	8510.526	0.000
7 _{1,7} ↔ 6 _{0,6}	10866.632	10866.635	-0.003
7 _{1,7} ↔ 6 _{1,6}	9552.714	9552.713	0.001
7 _{2,6} ↔ 6 _{2,5}	10129.517	10129.516	0.001
7 _{4,4} ↔ 6 _{4,3}	10220.765	10220.766	-0.001
8 _{0,8} ↔ 7 _{1,7}	10090.200	10090.201	-0.001
8 _{1,7} ↔ 7 _{1,6}	12099.294	12099.294	-0.000
8 _{1,8} ↔ 7 _{0,7}	11933.593	11933.591	0.002
8 _{1,8} ↔ 7 _{1,7}	10891.404	10891.404	0.000
8 _{2,7} ↔ 7 _{2,6}	11552.975	11552.975	0.001

A.7.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
2 _{2,1} ↔ 1 _{1,0}	10578.724	10578.723	0.001
3 _{2,1} ↔ 2 _{1,2}	12384.106	12384.104	0.002
3 _{2,2} ↔ 2 _{1,1}	11876.489	11876.489	-0.000
4 _{2,2} ↔ 3 _{1,3}	14144.740	14144.742	-0.002
4 _{2,3} ↔ 3 _{1,2}	13094.622	13094.623	-0.001
5 _{0,5} ↔ 4 _{1,4}	5251.192	5251.191	0.001
5 _{1,5} ↔ 4 _{1,4}	6852.621	6852.621	-0.000
6 _{0,6} ↔ 5 _{0,5}	8493.857	8493.858	-0.001
6 _{0,6} ↔ 5 _{1,5}	6892.428	6892.427	0.001
6 _{1,6} ↔ 5 _{0,5}	9807.809	9807.810	-0.001
6 _{1,6} ↔ 5 _{1,5}	8206.379	8206.379	-0.000
6 _{2,4} ↔ 5 _{2,3}	8933.925	8933.924	0.001
6 _{2,5} ↔ 5 _{2,4}	8697.873	8697.872	0.001
7 _{0,7} ↔ 6 _{0,6}	9824.372	9824.373	-0.001
7 _{0,7} ↔ 6 _{1,6}	8510.421	8510.421	0.000
7 _{1,7} ↔ 6 _{0,6}	10866.578	10866.578	-0.000
7 _{1,7} ↔ 6 _{1,6}	9552.625	9552.626	-0.001
7 _{2,6} ↔ 6 _{2,5}	10129.467	10129.468	-0.001
7 _{4,4} ↔ 6 _{4,3}	10220.728	10220.728	-0.000
8 _{0,8} ↔ 7 _{1,7}	10090.091	10090.091	0.000
8 _{1,7} ↔ 7 _{1,6}	12099.271	12099.270	0.001
8 _{1,8} ↔ 7 _{0,7}	11933.512	11933.508	0.004
8 _{1,8} ↔ 7 _{1,7}	10891.300	10891.303	-0.003
8 _{2,7} ↔ 7 _{2,6}	11552.916	11552.916	-0.000

A.7.3 Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol \cdots H₂O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	3309.89092(125)	3309.99689(125)
B/MHz	806.153580(227)	806.155984(227)
C/MHz	648.888150(157)	648.879778(157)
Δ_J /MHz	0.15188(140)E-03	0.15041(140)E-03
Δ_{JK} /MHz	-0.7924(71)E-03	-0.7878(71)E-03
Δ_K /MHz	0.010322(254)	0.010732(254)
δ_J /MHz	0.03768(57)E-03	0.03921(57)E-03
δ_K /MHz	0.444(58)E-03	0.318(58)E-03
σ /kHz	1.027	1.273

A.8 1,4-Difluorbenzol...H₂¹⁸O

A.8.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
1 _{1,1} ↔ 0 _{0,0}	3879.654	3879.650	0.004
2 _{1,2} ↔ 1 _{0,1}	5127.708	5127.704	0.004
2 _{2,1} ↔ 1 _{1,0}	10390.777	10390.780	-0.003
3 _{1,2} ↔ 2 _{1,1}	4402.015	4402.027	-0.012
3 _{1,3} ↔ 2 _{0,2}	6304.667	6304.667	0.000
3 _{1,3} ↔ 2 _{1,2}	3960.917	3960.918	-0.001
4 _{0,4} ↔ 3 _{0,3}	5517.863	5517.864	-0.001
4 _{1,4} ↔ 3 _{1,3}	5274.202	5274.204	-0.002
4 _{1,3} ↔ 3 _{1,2}	5861.554	5861.544	0.010

A.8.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
1 _{1,1} ↔ 0 _{0,0}	3879.734	3879.731	0.003
2 _{1,2} ↔ 1 _{0,1}	5127.769	5127.768	0.001
2 _{2,1} ↔ 1 _{1,0}	10391.041	10391.042	-0.001
3 _{0,3} ↔ 2 _{0,2}	4160.126	4160.125	0.001
3 _{1,2} ↔ 2 _{1,1}	4402.015	4402.014	0.001
3 _{1,3} ↔ 2 _{0,2}	6304.710	6304.709	0.001
3 _{1,3} ↔ 2 _{1,2}	3960.879	3960.879	-0.000
4 _{0,4} ↔ 3 _{0,3}	5517.825	5517.825	-0.000
4 _{1,4} ↔ 3 _{1,3}	5274.151	5274.152	-0.001

A.8.3 Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol...H₂¹⁸O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	3255.6317(63)	3255.7221(63)
B/MHz	771.12377(291)	771.1240(40)
C/MHz	624.02610(224)	624.01746(236)
Δ_J /MHz	0.15188 ¹⁾	0.15188 ¹⁾
Δ_{JK} /MHz	-0.7924 ¹⁾	-0.7924 ¹⁾
Δ_K /MHz	0.010322 ¹⁾	0.010322 ¹⁾
δ_J /MHz	0.03768 ¹⁾	0.03768 ¹⁾
δ_K /MHz	0.444 ¹⁾	0.444 ¹⁾
σ /kHz	0.006	0.006

¹⁾ Werte wurden auf die Werte der $\sigma = 1$ Komponente der Normlaspezies festgesetzt.

A.9 1,4-Difluorbenzol...H₂¹⁷O

A.9.1 $\sigma = 1$ Komponente

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	$F \leftrightarrow F'$	calc/MHz	obs/MHz	obs-calc/MHz
$1_{1,1} \leftrightarrow 0_{0,0}$	$\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	3917.738	3917.740	-0.002
	$\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	3917.040	3917.038	0.002
	$\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	3918.042	3918.041	0.001
$2_{1,1} \leftrightarrow 1_{1,0}$	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	3000.536	3000.535	0.001
	$\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	2999.888	2999.890	-0.003
$3_{2,2} \leftrightarrow 2_{1,1}$	$\frac{11}{2} \leftrightarrow \frac{9}{2}$	11752.190	11752.192	-0.002
	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	11752.834	11752.837	-0.003
	$\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$	11753.270	11753.266	0.004
$2_{2,1} \leftrightarrow 1_{1,0}$	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	10480.512	10480.513	-0.001
	$\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	10479.766	10479.763	0.003
	$\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	10479.624	10479.623	0.001
	$\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	10479.226	10479.223	0.003
$2_{2,0} \leftrightarrow 1_{1,1}$	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	10638.792	10638.792	-0.000
	$\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	10639.382	10639.385	-0.003
	$\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$	10638.094	10638.096	-0.003
$3_{0,3} \leftrightarrow 2_{0,2}$	$\frac{11}{2} \leftrightarrow \frac{9}{2}$	4245.834	4245.833	0.001
	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	4245.787	4245.787	0.000
	$\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	4245.635	4245.633	0.002
$3_{1,2} \leftrightarrow 2_{1,1}$	$\frac{11}{2} \leftrightarrow \frac{9}{2}$	4496.405	4496.405	0.000
	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	4496.230	4496.228	0.002
$3_{1,3} \leftrightarrow 2_{1,2}$	$\frac{11}{2} \leftrightarrow \frac{9}{2}$	4040.619	4040.619	0.000
	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	4040.533	4040.534	-0.001
$3_{2,1} \leftrightarrow 2_{1,2}$	$\frac{11}{2} \leftrightarrow \frac{9}{2}$	12241.818	12241.819	-0.001
	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	12243.133	12243.129	0.004

Linienlisten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	$F \leftrightarrow F'$	calc/MHz	obs/MHz	obs-calc/MHz
	$\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	12242.819	12242.822	-0.003
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	$\frac{13}{2} \leftrightarrow \frac{11}{2}$	7523.017	7523.018	-0.001
	$\frac{11}{2} \leftrightarrow \frac{9}{2}$	7522.360	7522.358	0.002
	$\frac{9}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$	7522.780	7522.782	-0.002
	$\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$	7522.201	7522.201	-0.000
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	$\frac{15}{2} \leftrightarrow \frac{13}{2}$	6990.107	6990.107	-0.000
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	$\frac{15}{2} \leftrightarrow \frac{13}{2}$	5097.370	5097.371	-0.001
	$\frac{13}{2} \leftrightarrow \frac{11}{2}$	5097.862	5097.863	-0.001
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	$\frac{17}{2} \leftrightarrow \frac{15}{2}$	8322.691	8322.691	0.000
	$\frac{13}{2} \leftrightarrow \frac{11}{2}$	8322.522	8322.521	0.001
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	$\frac{19}{2} \leftrightarrow \frac{17}{2}$	9628.830	9628.831	-0.001
	$\frac{17}{2} \leftrightarrow \frac{15}{2}$	9628.723	9628.722	0.001
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	$\frac{19}{2} \leftrightarrow \frac{17}{2}$	9359.997	9359.997	0.000

A.9.2 Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol ··· H₂¹⁷O

$\sigma = 1$	
A/MHz	3281.48916(146)
B/MHz	788.12141(314)
C/MHz	636.09784(298)
Δ_J /MHz	0.1106(226)E-03
Δ_{JK} /MHz	-0.561(140)E-03
Δ_K /MHz	0.01102(37)
δ_J /MHz	0.0296(58)E-03
δ_K /MHz	-1.76(141)E-03
χ_{aa} /MHz	-2.7979(58)
$\chi_{bb} - \chi_{cc}$ /MHz	-9.4824(86)
σ /kHz	1.823

A.9.3 1,4-Difluorbenzol ··· DHO

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
2 ₂₀ ↔ 2 ₁₁	7496.506	7496.500	0.006
2 ₁₂ ↔ 1 ₀₁	5169.400	5169.407	-0.007
2 ₂₁ ↔ 2 ₁₂	7938.110	7938.120	-0.010
3 ₁₃ ↔ 2 ₀₂	6358.901	6358.905	-0.004
3 ₂₁ ↔ 3 ₁₂	7302.539	7302.545	-0.006
3 ₂₂ ↔ 2 ₁₁	11723.170	11723.119	0.051
3 ₂₂ ↔ 3 ₁₃	8166.145	8166.173	-0.028
4 ₂₃ ↔ 4 ₁₄	8472.349	8472.364	-0.015
4 ₁₄ ↔ 3 ₀₃	7484.611	7484.630	-0.019
4 ₂₂ ↔ 4 ₁₃	7076.615	7076.617	-0.002
5 ₁₅ ↔ 4 ₀₄	8559.858	8559.876	-0.018

A.9.4 Fitergebnisse des 1,4-Difluorbenzol···DHO

A/MHz	3276.91949(121)
B/MHz	780.20850(147)
C/MHz	630.83135(67)
Δ_J /MHz	0.15188 ¹⁾
Δ_{JK} /MHz	-0.7924 ¹⁾
Δ_K /MHz	0.010322 ¹⁾
δ_J /MHz	0.03768 ¹⁾
δ_K /MHz	0.444 ¹⁾
σ /kHz	6.0

¹⁾ Werte wurden auf die Werte der $\sigma = 1$ Komponente der Normlaspezies festgesetzt.

A.9.5 1,4-Difluorbenzol···D₂O

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$2_{12} \leftrightarrow 1_{01}$	5169.400	5169.407	-0.007
$2_{20} \leftrightarrow 1_{11}$	10617.346	10617.328	0.018
$2_{20} \leftrightarrow 2_{11}$	7496.506	7496.500	0.006
$2_{21} \leftrightarrow 2_{12}$	7938.110	7938.120	-0.010
$3_{13} \leftrightarrow 2_{02}$	6358.901	6358.905	-0.004
$3_{21} \leftrightarrow 3_{12}$	7302.539	7302.545	-0.006
$3_{22} \leftrightarrow 2_{11}$	11723.170	11723.119	0.051
$3_{22} \leftrightarrow 3_{13}$	8166.145	8166.173	-0.028
$4_{14} \leftrightarrow 3_{03}$	7484.611	7484.630	-0.019
$4_{22} \leftrightarrow 4_{13}$	7076.615	7076.616	-0.001
$4_{23} \leftrightarrow 4_{14}$	8472.349	8472.364	-0.015
$5_{15} \leftrightarrow 4_{04}$	8559.858	8559.876	-0.018

A.9.6 Fitergebnisse 1,4-Difluorbenzol ··· D₂O

A/MHz	3276.919512(243)
B/MHz	780.208550(294)
C/MHz	630.831355(135)
Δ_J /MHz	0.15188 ¹⁾
Δ_{JK} /MHz	-0.7924 ¹⁾
Δ_K /MHz	0.010322 ¹⁾
δ_J /MHz	0.03768 ¹⁾
δ_K /MHz	0.444 ¹⁾
σ /kHz	20.0

¹⁾ Werte wurden auf die Werte der $\sigma = 1$ Komponente der Normlaspezies festgesetzt.

A.10 1,3,5-Trifluorbenzol ··· H₂O

A.10.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
2 _{2,1} ↔ 1 _{1,0}	5807.297	5807.298	-0.001
3 _{3,1} ↔ 2 _{2,0}	9418.188	9418.188	-0.000
3 _{3,0} ↔ 2 _{2,1}	9468.396	9468.396	0.000
3 _{2,2} ↔ 2 _{1,1}	6914.659	6914.659	0.000
4 _{0,4} ↔ 3 _{0,3}	5063.981	5063.981	0.000
4 _{0,4} ↔ 3 _{1,3}	4568.262	4568.262	0.000
4 _{1,4} ↔ 3 _{1,3}	4862.591	4862.591	0.000
4 _{1,4} ↔ 3 _{0,3}	5358.310	5358.310	0.000
4 _{1,3} ↔ 3 _{1,2}	5852.957	5852.955	0.002
4 _{2,3} ↔ 3 _{2,2}	5414.331	5414.332	-0.001
4 _{3,1} ↔ 3 _{2,2}	10937.657	10937.657	-0.000
4 _{3,2} ↔ 3 _{2,1}	10685.726	10685.725	0.001
4 _{4,0} ↔ 3 _{3,1}	12949.363	12949.363	0.000
4 _{4,1} ↔ 3 _{3,0}	12943.804	12943.805	-0.001
5 _{1,5} ↔ 4 _{0,4}	6316.608	6316.608	0.000
5 _{0,5} ↔ 4 _{1,4}	5864.891	5864.892	-0.001
5 _{0,5} ↔ 4 _{0,4}	6159.220	6159.220	-0.000
5 _{1,5} ↔ 4 _{1,4}	6022.278	6022.279	-0.001
5 _{2,3} ↔ 4 _{2,2}	7361.270	7361.270	0.000
5 _{2,4} ↔ 4 _{2,3}	6712.112	6712.112	-0.000
5 _{3,2} ↔ 4 _{3,1}	7021.066	7021.067	-0.001
6 _{0,6} ↔ 5 _{1,5}	7083.879	7083.879	0.000
6 _{0,6} ↔ 5 _{0,5}	7241.266	7241.266	-0.000
6 _{1,6} ↔ 5 _{0,5}	7319.409	7319.409	0.000
6 _{1,6} ↔ 5 _{1,5}	7162.021	7162.021	-0.000
6 _{1,5} ↔ 5 _{1,4}	8449.198	8449.199	-0.001
6 _{2,5} ↔ 5 _{2,4}	7975.783	7975.783	-0.000

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$6_{2,4} \leftrightarrow 5_{2,3}$	8892.624	8892.624	0.000
$6_{3,3} \leftrightarrow 5_{3,2}$	8550.262	8550.263	-0.001
$6_{3,4} \leftrightarrow 5_{3,3}$	8307.537	8307.538	-0.001
$6_{4,2} \leftrightarrow 5_{4,1}$	8339.235	8339.235	-0.000
$6_{4,3} \leftrightarrow 5_{4,2}$	8322.834	8322.833	0.001
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	8365.798	8365.798	0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	8328.927	8328.927	0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	8250.784	8250.784	-0.000
$7_{1,6} \leftrightarrow 6_{2,5}$	8523.668	8523.668	0.000
$7_{2,6} \leftrightarrow 6_{2,5}$	9203.419	9203.418	0.001
$7_{2,6} \leftrightarrow 6_{1,5}$	10281.610	10281.610	-0.000
$7_{3,4} \leftrightarrow 6_{3,3}$	10142.817	10142.817	0.000
$8_{1,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	9441.369	9441.369	0.000
$8_{0,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	9424.587	9424.587	-0.000
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{1,8}$	10508.970	10508.970	0.000
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{0,8}$	10525.751	10525.752	-0.001
$10_{0,10} \leftrightarrow 9_{0,9}$	11629.980	11629.980	0.000
$10_{1,10} \leftrightarrow 9_{0,9}$	11633.209	11633.209	0.000
$10_{0,10} \leftrightarrow 9_{1,9}$	11622.542	11622.542	-0.000

A.10.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_p}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$2_{2,1} \leftrightarrow 1_{1,0}$	5807.414	5807.413	0.001
$3_{2,2} \leftrightarrow 2_{1,1}$	9418.388	9418.389	-0.001
$3_{3,0} \leftrightarrow 2_{2,1}$	6914.760	6914.758	0.002
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{0,3}$	5063.940	5063.942	-0.002
$4_{0,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	4568.199	4568.202	-0.003
$4_{1,4} \leftrightarrow 3_{1,3}$	4862.544	4862.544	0.000

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$4_{3,1} \leftrightarrow 3_{2,2}$	10937.857	10937.857	0.000
$4_{3,2} \leftrightarrow 3_{2,1}$	10685.913	10685.916	-0.003
$4_{4,0} \leftrightarrow 3_{3,1}$	12949.645	12949.645	-0.000
$4_{4,1} \leftrightarrow 3_{3,0}$	12944.088	12944.087	0.001
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	6316.559	6316.560	-0.001
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	5864.824	5864.823	0.001
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	6159.165	6159.166	-0.001
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	6022.218	6022.218	-0.000
$5_{2,4} \leftrightarrow 4_{2,3}$	6712.077	6712.076	0.001
$5_{3,2} \leftrightarrow 4_{3,1}$	7021.043	7021.043	0.000
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	7083.800	7083.7800	0.000
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	7241.195	7241.194	0.001
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	7319.341	7319.341	0.000
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	7161.946	7161.946	-0.000
$6_{1,5} \leftrightarrow 5_{1,4}$	8449.174	8449.172	0.002
$6_{2,5} \leftrightarrow 5_{2,4}$	7975.739	7975.737	0.002
$6_{3,3} \leftrightarrow 5_{3,2}$	8550.237	8550.237	0.000
$6_{3,4} \leftrightarrow 5_{3,3}$	8307.503	8307.503	0.000
$6_{4,2} \leftrightarrow 5_{4,1}$	8339.201	8339.201	-0.000
$6_{4,3} \leftrightarrow 5_{4,2}$	8322.799	8322.798	0.001
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	8365.711	8365.711	-0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	8328.838	8328.839	-0.001
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	8250.692	8250.692	-0.000
$7_{2,6} \leftrightarrow 6_{2,5}$	9203.357	9203.360	-0.003
$7_{3,4} \leftrightarrow 6_{3,3}$	10142.792	10142.792	-0.000
$8_{1,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	9441.267	9441.265	0.002
$8_{0,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	9424.485	9424.483	0.002
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{1,8}$	10508.848	10508.849	-0.001
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{0,8}$	10525.632	10525.631	0.001
$10_{0,10} \leftrightarrow 9_{0,9}$	11629.841	11629.844	-0.003
$10_{1,10} \leftrightarrow 9_{0,9}$	11633.075	11633.073	0.002

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$10_{0,10} \leftrightarrow 9_{1,9}$	11622.406	11622.406	-0.000

A.10.3 Fitergebnisse 1,3,5-Trifluorbenzol ··· H₂O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	1751.20553(36)	1751.24667(39)
B/MHz	808.746837(279)	808.74859(42)
C/MHz	553.686528(127)	553.678693(147)
Δ_J /MHz	0.10213(231)E-03	0.10199(283)E-03
Δ_{JK} /MHz	0.3405(102)E-03	0.3608(137)E-03
Δ_K /MHz	-0.3079(192)E-03	-0.3151(223)E-03
δ_J /MHz	0.03239(118)E-03	0.03319(153)E-03
δ_K /MHz	0.3648(219)E-03	0.3254(278)E-03
σ /kHz	0.599	1.358

A.11 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol ··· H₂O

A.11.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_o k_p} \leftrightarrow J'_{k'_o k'_p}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
4 _{1,3} ↔ 3 _{1,2}	5391.964	5391.966	-0.002
5 _{0,5} ↔ 4 _{0,4}	5307.301	5307.301	-0.000
5 _{1,5} ↔ 4 _{1,4}	5286.279	5286.280	0.000
6 _{0,6} ↔ 5 _{0,5}	6261.914	6261.914	-0.000
6 _{1,6} ↔ 5 _{1,5}	6255.538	6255.538	-0.000
6 _{3,3} ↔ 5 _{3,2}	8637.384	8637.384	0.000
6 _{4,3} ↔ 5 _{4,2}	8026.164	8026.164	-0.000
7 _{0,7} ↔ 6 _{0,6}	7221.936	7221.936	-0.000
7 _{1,6} ↔ 6 _{1,5}	8222.660	8222.659	0.001
7 _{1,7} ↔ 6 _{1,6}	7220.147	7220.147	-0.000
7 _{2,6} ↔ 6 _{2,5}	8165.800	8165.799	0.001
8 _{0,8} ↔ 7 _{0,7}	8183.790	8183.790	0.000
8 _{1,8} ↔ 7 _{1,7}	8183.312	8183.313	-0.001
8 _{1,7} ↔ 7 _{1,6}	9162.530	9162.531	-0.001
9 _{0,9} ↔ 8 _{0,8}	9146.215	9146.215	0.000
9 _{1,8} ↔ 8 _{1,7}	10116.032	10116.032	-0.000
9 _{1,9} ↔ 8 _{1,8}	9146.092	9146.092	0.000
9 _{2,7} ↔ 8 _{2,6}	11156.973	11156.973	-0.000
9 _{2,8} ↔ 8 _{2,7}	10109.822	10109.823	-0.001
9 _{3,6} ↔ 8 _{3,5}	12383.490	12383.489	0.001
9 _{3,7} ↔ 8 _{3,6}	11050.322	11050.322	0.000
10 _{0,10} ↔ 9 _{0,9}	10108.817	10108.817	-0.000
10 _{1,10} ↔ 9 _{1,9}	10108.787	10108.787	0.000
10 _{1,9} ↔ 9 _{1,8}	11075.098	11075.098	-0.000
10 _{2,8} ↔ 9 _{2,7}	12075.895	12075.895	0.000
10 _{2,9} ↔ 9 _{2,8}	11073.256	11073.256	0.000
10 _{3,8} ↔ 9 _{3,7}	12035.287	12035.286	0.001

$J_{k_o k_p} \leftrightarrow J'_{k'_o k'_p}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$10_{4,7} \leftrightarrow 9_{4,6}$	12906.020	12906.021	-0.001
$11_{0,11} \leftrightarrow 10_{0,10}$	11071.481	11071.480	0.001
$11_{1,10} \leftrightarrow 10_{1,9}$	12036.220	12036.220	-0.000
$11_{1,11} \leftrightarrow 10_{1,10}$	11071.471	11071.472	-0.001
$11_{2,10} \leftrightarrow 10_{2,9}$	12035.698	12035.698	0.000

A.11.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$4_{1,3} \leftrightarrow 3_{1,2}$	5391.964	5391.965	-0.001
$5_{0,5} \leftrightarrow 4_{0,4}$	5307.248	5307.247	0.000
$5_{1,5} \leftrightarrow 4_{1,4}$	5286.228	5286.227	0.000
$6_{0,6} \leftrightarrow 5_{0,5}$	6261.848	6261.847	0.001
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	6255.473	6255.473	0.000
$6_{3,3} \leftrightarrow 5_{3,2}$	8637.444	8637.443	0.001
$6_{4,3} \leftrightarrow 5_{4,2}$	8026.186	8026.186	0.000
$7_{0,7} \leftrightarrow 6_{0,6}$	7221.857	7221.857	0.000
$7_{1,6} \leftrightarrow 6_{1,5}$	8222.603	8222.604	-0.001
$7_{1,7} \leftrightarrow 6_{1,6}$	7220.068	7220.068	0.000
$7_{2,6} \leftrightarrow 6_{2,5}$	8165.750	8165.750	-0.000
$8_{0,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	8183.697	8183.698	-0.001
$8_{1,8} \leftrightarrow 7_{1,7}$	8183.220	8183.220	-0.000
$8_{1,7} \leftrightarrow 7_{1,6}$	9162.464	9162.464	0.000
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{0,8}$	9146.109	9146.109	-0.000
$9_{1,8} \leftrightarrow 8_{1,7}$	10115.954	10115.953	0.001
$9_{1,9} \leftrightarrow 8_{1,8}$	9145.986	9145.986	0.000
$9_{2,7} \leftrightarrow 8_{2,6}$	11156.913	11156.913	-0.000
$9_{2,8} \leftrightarrow 8_{2,7}$	10109.746	10109.745	0.001
$9_{3,6} \leftrightarrow 8_{3,5}$	12383.468	12383.468	0.000

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$9_{3,7} \leftrightarrow 8_{3,6}$	11050.277	11050.277	0.000
$10_{0,10} \leftrightarrow 9_{0,9}$	10108.699	10108.699	-0.000
$10_{1,10} \leftrightarrow 9_{1,9}$	10108.668	10108.668	0.000
$10_{1,9} \leftrightarrow 9_{1,8}$	11075.006	11075.006	-0.000
$10_{2,8} \leftrightarrow 9_{2,7}$	12075.826	12075.825	0.001
$10_{2,9} \leftrightarrow 9_{2,8}$	11073.165	11073.164	0.001
$10_{3,8} \leftrightarrow 9_{3,7}$	12035.224	12035.224	-0.000
$10_{4,7} \leftrightarrow 9_{4,6}$	12905.999	12906.000	-0.001
$11_{0,11} \leftrightarrow 10_{0,10}$	11071.349	11071.348	0.001
$11_{1,10} \leftrightarrow 10_{1,9}$	12036.114	12036.115	-0.001
$11_{1,11} \leftrightarrow 10_{1,10}$	11071.339	11071.340	-0.001
$11_{2,10} \leftrightarrow 10_{2,9}$	12035.593	12035.593	0.000

A.11.3 Fitergebnisse der Komponenten des 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol \cdots H₂O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	1214.77823(292)	1214.78227(293)
B/MHz	796.66792(92)	796.67493(92)
C/MHz	481.385462(124)	481.378806(124)
Δ_J /MHz	0.0999(93)E-03	0.0989(93)E-03
Δ_{JK} /MHz	-0.1709(192)E-03	-0.1434(192)E-03
Δ_K /MHz	0.729(190)E-03	0.682(190)E-03
δ_J /MHz	0.0398(47)E-03	0.0393(47)E-03
δ_K /MHz	0.0859(177)E-03	0.0955(178)E-03
σ /kHz	0.601	0.593

A.12 Pentafluorbenzol ··· H₂O

A.12.1 $\sigma = 1$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
5 _{1,4} ↔ 4 _{1,3}	5524.836	5524.836	0.000
5 _{2,4} ↔ 4 _{2,3}	5254.079	5254.080	-0.001
6 _{1,6} ↔ 5 _{1,5}	5396.116	5396.118	-0.002
6 _{2,4} ↔ 5 _{2,3}	7180.245	7180.246	-0.001
6 _{2,5} ↔ 5 _{2,4}	6165.055	6165.055	0.000
6 _{4,3} ↔ 5 _{4,2}	6823.013	6823.015	-0.002
6 _{5,1} ↔ 5 _{5,0}	6796.028	6796.025	0.003
6 _{5,2} ↔ 5 _{5,1}	6788.837	6788.834	0.003
7 _{1,6} ↔ 6 _{1,5}	7108.161	7108.162	-0.001
7 _{2,5} ↔ 6 _{2,4}	8103.537	8103.537	0.000
7 _{2,6} ↔ 6 _{2,5}	7036.856	7036.855	0.001
7 _{3,4} ↔ 6 _{3,3}	8589.330	8589.330	0.000
7 _{3,5} ↔ 6 _{3,4}	7680.510	7680.510	-0.000
7 _{4,3} ↔ 6 _{4,2}	8307.116	8307.116	-0.000
7 _{4,4} ↔ 6 _{4,3}	7968.041	7968.042	-0.001
7 _{6,1} ↔ 6 _{6,0}	7913.277	7913.278	-0.001
7 _{6,2} ↔ 6 _{6,1}	7911.842	7911.843	-0.001
8 _{0,8} ↔ 7 _{0,7}	7061.266	7061.264	0.001
8 _{1,8} ↔ 7 _{1,7}	7060.504	7060.504	-0.000
8 _{1,7} ↔ 7 _{1,6}	7912.622	7912.624	-0.002
8 _{2,6} ↔ 7 _{2,5}	8898.362	8898.361	0.001
8 _{2,7} ↔ 7 _{2,6}	7885.125	7885.122	0.003
8 _{3,5} ↔ 7 _{3,4}	9729.416	9729.417	-0.001
8 _{3,6} ↔ 7 _{3,5}	8624.121	8624.122	-0.001
8 _{4,4} ↔ 7 _{4,3}	9716.514	9716.514	0.000
8 _{4,5} ↔ 7 _{4,4}	9069.559	9069.559	-0.000
8 _{6,2} ↔ 7 _{6,1}	9105.218	9105.218	-0.000

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$8_{6,3} \leftrightarrow 7_{6,2}$	9096.445	9096.445	0.000
$9_{0,9} \leftrightarrow 8_{0,8}$	7891.491	7891.490	0.001
$9_{1,8} \leftrightarrow 8_{1,7}$	8731.570	8731.571	-0.001
$9_{6,3} \leftrightarrow 7_{6,2}$	10334.574	10334.573	0.000
$10_{0,10} \leftrightarrow 9_{0,9}$	8721.962	8721.963	-0.001
$10_{1,9} \leftrightarrow 9_{1,8}$	9557.334	9557.334	-0.000
$10_{2,9} \leftrightarrow 9_{2,8}$	9554.187	9554.187	0.000
$10_{3,8} \leftrightarrow 9_{3,7}$	10377.574	10377.573	0.001
$10_{4,6} \leftrightarrow 9_{4,5}$	12271.027	12271.026	0.001
$10_{5,5} \leftrightarrow 9_{5,4}$	12109.489	12109.489	-0.000
$10_{5,6} \leftrightarrow 9_{5,5}$	11466.913	11466.914	-0.001
$11_{1,10} \leftrightarrow 10_{1,9}$	10385.851	10385.851	-0.000

A.12.2 $\sigma = 0$ Komponenten

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$5_{1,4} \leftrightarrow 4_{1,3}$	5524.772	5524.774	-0.002
$5_{2,4} \leftrightarrow 4_{2,3}$	5254.002	5254.002	-0.000
$6_{1,6} \leftrightarrow 5_{1,5}$	5396.005	5396.004	0.001
$6_{2,4} \leftrightarrow 5_{2,3}$	7180.175	7180.174	0.001
$6_{4,3} \leftrightarrow 5_{4,2}$	6822.920	6822.918	0.002
$7_{1,6} \leftrightarrow 6_{1,5}$	7108.058	7108.058	0.000
$7_{3,4} \leftrightarrow 6_{3,3}$	8589.233	8589.233	0.000
$7_{3,5} \leftrightarrow 6_{3,4}$	7680.405	7680.406	-0.001
$7_{4,3} \leftrightarrow 6_{4,2}$	8306.993	8306.993	-0.000
$7_{4,4} \leftrightarrow 6_{4,3}$	7967.931	7967.931	-0.000
$8_{0,8} \leftrightarrow 7_{0,7}$	7061.103	7061.105	-0.003
$8_{1,7} \leftrightarrow 7_{1,6}$	7912.498	7912.496	0.002
$8_{1,8} \leftrightarrow 7_{1,7}$	7060.345	7060.345	0.001

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
8 _{2,6} ↔ 7 _{2,5}	8898.268	8898.269	-0.001
8 _{4,4} ↔ 7 _{4,3}	9716.380	9716.380	-0.001
8 _{4,5} ↔ 7 _{4,4}	9069.437	9069.438	-0.001
8 _{6,2} ↔ 7 _{6,1}	9105.084	9105.083	0.000
8 _{6,3} ↔ 7 _{6,2}	9096.312	9096.311	0.001
9 _{0,9} ↔ 8 _{0,8}	7891.306	7891.307	-0.000
9 _{1,9} ↔ 8 _{1,8}	7891.093	7891.092	0.001
9 _{3,7} ↔ 8 _{3,6}	9517.518	9517.516	0.001
9 _{5,4} ↔ 8 _{5,3}	10661.471	10661.473	-0.002
9 _{5,5} ↔ 8 _{5,4}	10332.878	10332.878	-0.000
9 _{6,3} ↔ 8 _{6,2}	10334.419	10334.419	-0.000
9 _{6,4} ↔ 8 _{6,3}	10297.158	10297.160	-0.001
9 _{7,3} ↔ 8 _{7,2}	10215.288	10215.288	0.000
10 _{1,9} ↔ 9 _{1,8}	9557.157	9557.157	-0.000
10 _{2,8} ↔ 9 _{2,7}	10437.405	10437.406	-0.001
10 _{2,9} ↔ 9 _{2,8}	9554.010	9554.009	0.001
10 _{3,8} ↔ 9 _{3,7}	10377.419	10377.420	-0.001
10 _{5,5} ↔ 9 _{5,4}	12109.317	12109.316	0.001
10 _{5,6} ↔ 9 _{5,5}	11466.761	11466.760	0.001
11 _{1,10} ↔ 10 _{1,9}	10385.650	10385.650	0.000

A.12.3 Fitergebnisse Pentafluorbenzol...H₂O

	$\sigma = 1$	$\sigma = 0$
A/MHz	1075.8958210(102)	1075.9127152(93)
B/MHz	675.95570171(124)	675.95003571(115)
C/MHz	415.33621159(100)	415.32574647(98)
Δ_J /MHz	0.0493752(41)E-03	0.0506501(38)E-03
Δ_{JK} /MHz	0.239008(39)E-03	0.236662(33)E-03
Δ_K /MHz	-0.20742(35)E-03	-0.14951(36)E-03
δ_J /MHz	0.0179931(37)E-03	0.0169737(36)E-03
δ_K /MHz	0.188783(48)E-03	0.203127(43)E-03
σ /kHz	1.262	2.052

A.13 Hexafluorbenzol ··· H₂O

A.13.1 Fit an die symmetrische Kreisel Progression

$J_{k_o} \leftrightarrow J'_{k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
3 ₀ ↔ 4 ₀	6155.520	6155.520	0.000
3 ₁ ↔ 4 ₁	6155.505	6155.505	0.000
3 ₂ ↔ 4 ₂	6155.461	6155.460	0.001
3 ₃ ↔ 4 ₃	6155.385	6155.386	-0.001
4 ₀ ↔ 5 ₀	7694.380	7694.382	-0.002
4 ₁ ↔ 5 ₁	7694.364	7694.363	0.001
4 ₂ ↔ 5 ₂	7694.307	7694.308	-0.001
4 ₃ ↔ 5 ₃	7694.215	7694.214	0.001
4 ₄ ↔ 5 ₄	7694.085	7694.084	0.001
5 ₀ ↔ 6 ₀	9233.232	9233.233	-0.001
5 ₁ ↔ 6 ₁	9233.210	9233.210	-0.000
5 ₂ ↔ 6 ₂	9233.144	9233.143	0.001
5 ₃ ↔ 6 ₃	9233.032	9233.032	0.000
5 ₄ ↔ 6 ₄	9232.875	9232.875	-0.000
5 ₅ ↔ 6 ₅	9232.675	9232.674	0.001
6 ₀ ↔ 7 ₀	10772.068	10772.069	-0.001
6 ₁ ↔ 7 ₁	10772.044	10772.043	0.001
6 ₂ ↔ 7 ₂	10771.965	10771.965	0.000
6 ₃ ↔ 7 ₃	10771.834	10771.835	-0.001
6 ₄ ↔ 7 ₄	10771.652	10771.652	-0.000
6 ₅ ↔ 7 ₅	10771.418	10771.418	0.000
6 ₆ ↔ 7 ₆	10771.132	10771.131	0.001
7 ₀ ↔ 8 ₀	12310.890	12310.889	0.001
7 ₁ ↔ 8 ₁	12310.860	12310.860	0.001
7 ₂ ↔ 8 ₂	12310.771	12310.770	0.001
7 ₃ ↔ 8 ₃	12310.621	12310.621	-0.000
7 ₄ ↔ 8 ₄	12310.412	12310.413	-0.001

$J_{k_o} \leftrightarrow J'_{k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$7_5 \leftrightarrow 8_5$	12310.144	12310.145	-0.001
$7_6 \leftrightarrow 8_6$	12309.816	12309.817	-0.001
$7_7 \leftrightarrow 8_7$	12309.429	12309.430	-0.001

A.13.2 Fitergebnisse der symmetrischen Kreisel Progression

B /MHz	769.443085(38)
D_J /kHz	0.09768(40)
D_{JK} /kHz	1.86207(87)
σ /kHz	0.821

A.13.3 Linienliste $K = \pm 1$ Aufspaltung

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$3_{2,1} \leftrightarrow 2_{1,1}$	4613.090	4613.086	0.004
$3_{3,1} \leftrightarrow 2_{2,1}$	4618.760	4618.758	0.002
$4_{3,1} \leftrightarrow 3_{2,1}$	6150.770	6150.771	-0.001
$4_{4,1} \leftrightarrow 3_{3,1}$	6158.330	6158.334	-0.004
$5_{4,1} \leftrightarrow 4_{3,1}$	7688.450	7688.447	0.003
$5_{5,1} \leftrightarrow 4_{4,1}$	7697.900	7697.900	-0.000
$6_{5,1} \leftrightarrow 5_{4,1}$	9226.110	9226.112	-0.002
$6_{6,1} \leftrightarrow 5_{5,1}$	9237.450	9237.455	-0.005
$7_{6,1} \leftrightarrow 6_{5,1}$	10763.766	10763.765	0.001
$8_{7,1} \leftrightarrow 7_{6,1}$	12301.401	12301.403	-0.002
$8_{8,1} \leftrightarrow 7_{7,1}$	12316.522	12316.519	0.003

A.13.4 Fitergebnisse der $K = \pm 1$ Aufspaltung

A /MHz	770.26834(84)
B /MHz	768.37752(84)
D_J /kHz	0.2102(71)
σ /kHz	2.796

A.14 Hexafluorbenzol ··· DHO

A.14.1 Asymmetrischer Kreisel

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$5_{5,0} \leftrightarrow 4_{4,0}$	7552.155	7552.156	-0.001
$5_{4,1} \leftrightarrow 4_{3,1}$	7546.440	7546.441	-0.001
$5_{5,1} \leftrightarrow 4_{4,1}$	7557.366	7557.366	-0.000
$5_{2,4} \leftrightarrow 4_{1,4}$	7551.514	7551.509	0.005
$5_{3,3} \leftrightarrow 4_{2,3}$	7551.628	7551.630	-0.002
$5_{4,2} \leftrightarrow 4_{3,2}$	7551.811	7551.812	-0.001
$6_{5,1} \leftrightarrow 5_{4,1}$	9055.742	9055.744	-0.002
$6_{6,1} \leftrightarrow 5_{5,1}$	9068.852	9068.853	-0.001
$6_{6,0} \leftrightarrow 5_{5,0}$	9062.724	9062.723	0.001
$6_{2,5} \leftrightarrow 5_{1,5}$	9061.573	9061.573	-0.000
$6_{3,3} \leftrightarrow 5_{2,3}$	9061.908	9061.906	0.002
$6_{5,2} \leftrightarrow 5_{4,2}$	9062.175	9062.175	-0.000
$6_{3,4} \leftrightarrow 5_{2,4}$	9061.773	9061.773	-0.000
$6_{4,2} \leftrightarrow 5_{3,2}$	9061.654	9061.655	-0.001
$7_{6,1} \leftrightarrow 6_{5,1}$	10565.055	10565.056	-0.001
$7_{7,1} \leftrightarrow 6_{6,1}$	10580.346	10580.346	-0.000
$7_{1,6} \leftrightarrow 6_{0,6}$	10571.493	10571.496	-0.003
$7_{3,5} \leftrightarrow 6_{2,5}$	10571.789	10571.789	-0.000
$7_{4,3} \leftrightarrow 6_{3,3}$	10572.161	10572.157	0.004
$7_{4,4} \leftrightarrow 6_{3,4}$	10572.014	10572.017	-0.003
$7_{6,2} \leftrightarrow 6_{5,2}$	10572.538	10572.538	-0.000
$8_{7,1} \leftrightarrow 7_{6,1}$	12074.380	12074.379	0.001
$8_{4,5} \leftrightarrow 7_{3,5}$	12081.983	12081.983	-0.000
$8_{5,4} \leftrightarrow 7_{4,4}$	12082.236	12082.236	-0.000
$8_{2,6} \leftrightarrow 7_{1,6}$	12081.658	12081.653	0.005
$8_{1,7} \leftrightarrow 7_{0,7}$	12081.251	12081.252	-0.001
$9_{9,0} \leftrightarrow 8_{8,0}$	13594.913	13594.913	0.000

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$9_{5,4} \leftrightarrow 8_{4,4}$	13592.428	13592.428	-0.000
$9_{4,5} \leftrightarrow 8_{3,5}$	13592.153	13592.154	-0.001
$9_{4,6} \leftrightarrow 8_{3,6}$	13591.784	13591.786	-0.002

A.14.2 Fitergebnisse asymmetrischer Kreisel

A /MHz	756.283613(144)
B /MHz	754.098158(148)
C /MHz	514.750(316)
D_J /kHz	0.10150(87)E-03
D_{JK} /kHz	1.97508(249)E-03
σ /kHz	1.954

A.14.3 Symmetrische Kreisel Progression

$J_{k_o} \leftrightarrow J'_{k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$4_0 \leftrightarrow 5_0$	7563.5320	7563.5314	0.0006
$4_1 \leftrightarrow 5_1$	7563.5110	7563.5115	-0.0005
$4_2 \leftrightarrow 5_2$	7563.4520	7563.4519	0.0001
$4_3 \leftrightarrow 5_3$	7563.3530	7563.3526	0.0004
$4_4 \leftrightarrow 5_4$	7563.2140	7563.2135	0.0005
$5_0 \leftrightarrow 6_0$	9076.2110	9076.2112	-0.0002
$5_1 \leftrightarrow 6_1$	9076.1870	9076.1873	-0.0003
$5_2 \leftrightarrow 6_2$	9076.1150	9076.1158	-0.0008
$5_3 \leftrightarrow 6_3$	9075.9960	9075.9966	-0.0006
$5_4 \leftrightarrow 6_4$	9075.8290	9075.8297	-0.0007
$5_5 \leftrightarrow 6_5$	9075.6150	9075.6151	-0.0001
$6_0 \leftrightarrow 7_0$	10588.8760	10588.8765	-0.0005
$6_1 \leftrightarrow 7_1$	10588.8490	10588.8486	0.0004

$J_{k_o} \leftrightarrow J'_{k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$6_2 \leftrightarrow 7_2$	10588.7640	10588.7652	-0.0012
$6_3 \leftrightarrow 7_3$	10588.6270	10588.6261	0.0009
$6_4 \leftrightarrow 7_4$	10588.4310	10588.4314	-0.0004
$6_5 \leftrightarrow 7_5$	10588.1820	10588.1811	0.0009
$6_6 \leftrightarrow 7_6$	10587.8760	10587.8751	0.0009
$7_0 \leftrightarrow 8_0$	12101.5260	12101.5249	0.0011
$7_1 \leftrightarrow 8_1$	12101.4920	12101.4931	-0.0011
$7_2 \leftrightarrow 8_2$	12101.3980	12101.3977	0.0003
$7_3 \leftrightarrow 8_3$	12101.2370	12101.2388	-0.0018
$7_4 \leftrightarrow 8_4$	12101.0160	12101.0163	-0.0003
$7_5 \leftrightarrow 8_5$	12100.7300	12100.7302	-0.0002
$7_6 \leftrightarrow 8_6$	12100.3820	12100.3805	0.0015
$7_7 \leftrightarrow 8_7$	12099.9690	12099.9672	0.0018
$8_0 \leftrightarrow 9_0$	13614.1550	13614.1540	0.0010
$8_1 \leftrightarrow 9_1$	13614.1190	13614.1183	0.0007
$8_2 \leftrightarrow 9_2$	13614.0110	13614.0110	0.0000
$8_3 \leftrightarrow 9_3$	13613.8320	13613.8322	-0.0002
$8_4 \leftrightarrow 9_4$	13613.5820	13613.5818	0.0002
$8_5 \leftrightarrow 9_5$	13613.2590	13613.2600	-0.0010
$8_6 \leftrightarrow 9_6$	13612.8670	13612.8666	0.0004
$8_7 \leftrightarrow 9_7$	13612.4020	13612.4017	0.0003
$8_8 \leftrightarrow 9_8$	13611.8630	13611.8652	-0.0022

A.14.4 Fitergebnisse der symmetrischen Kreisel Progression

B /MHz	756.358160(36)
D_J /kHz	0.10042(29)
D_{JK} /kHz	1.98680(60)
σ /kHz	0.901

A.15 Hexafluorbenzol ··· D₂O

$J_{k_o} \leftrightarrow J'_{k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
4 ₀ ↔ 5 ₀	7439.521	7439.521	0.000
4 ₁ ↔ 5 ₁	7439.500	7439.501	-0.001
4 ₂ ↔ 5 ₂	7439.441	7439.442	-0.001
4 ₃ ↔ 5 ₃	7439.345	7439.342	0.003
5 ₀ ↔ 6 ₀	8927.398	8927.398	0.000
5 ₁ ↔ 6 ₁	8927.373	8927.374	-0.001
5 ₂ ↔ 6 ₂	8927.303	8927.303	0.000
5 ₃ ↔ 6 ₃	8927.184	8927.184	0.000
5 ₄ ↔ 6 ₄	8927.015	8927.016	-0.001
5 ₅ ↔ 6 ₅	8926.803	8926.802	0.001
6 ₀ ↔ 7 ₀	10415.260	10415.260	0.000
6 ₁ ↔ 7 ₁	10415.232	10415.232	-0.000
6 ₂ ↔ 7 ₂	10415.150	10415.149	0.001
6 ₃ ↔ 7 ₃	10415.009	10415.010	-0.001
6 ₄ ↔ 7 ₄	10414.816	10414.815	0.001
6 ₅ ↔ 7 ₅	10414.565	10414.565	0.000
6 ₆ ↔ 7 ₆	10414.260	10414.259	0.001
7 ₀ ↔ 8 ₀	11903.106	11903.105	0.001
7 ₁ ↔ 8 ₁	11903.072	11903.073	-0.001
7 ₂ ↔ 8 ₂	11902.978	11902.978	0.000
7 ₃ ↔ 8 ₃	11902.819	11902.819	0.000
7 ₄ ↔ 8 ₄	11902.596	11902.596	-0.000
7 ₅ ↔ 8 ₅	11902.308	11902.310	-0.002
7 ₆ ↔ 8 ₆	11901.961	11901.961	0.000
7 ₇ ↔ 8 ₇	11901.545	11901.548	-0.003
8 ₀ ↔ 9 ₀	13390.931	13390.930	0.001
8 ₁ ↔ 9 ₁	13390.892	13390.894	-0.002
8 ₂ ↔ 9 ₂	13390.787	13390.787	0.000
8 ₃ ↔ 9 ₃	13390.607	13390.608	-0.001

$J_{k_o} \leftrightarrow J'_{k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$8_4 \leftrightarrow 9_4$	13390.359	13390.358	0.001
$8_5 \leftrightarrow 9_5$	13390.035	13390.036	-0.001
$8_6 \leftrightarrow 9_6$	13389.643	13389.643	0.000
$8_7 \leftrightarrow 9_7$	13389.179	13389.178	0.001
$8_8 \leftrightarrow 9_8$	13388.642	13388.642	0.000

A.15.1 Fitergebnisse der symmetrischen Kreisel Progression

B /MHz	743.957267(49)
D_J /kHz	0.10328(40)
D_{JK} /kHz	1.98620(79)
σ /kHz	1.185

A.15.2 Linienliste $K = \pm 1$ Aufspaltung

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
$5_{41} \leftrightarrow 4_{31}$	7430.547	7430.533	0.014
$5_{51} \leftrightarrow 4_{41}$	7446.281	7446.295	-0.014
$6_{51} \leftrightarrow 5_{41}$	8916.629	8916.616	0.013
$6_{61} \leftrightarrow 5_{51}$	8935.510	8935.523	-0.013
$7_{61} \leftrightarrow 6_{51}$	10402.695	10402.687	0.008
$7_{71} \leftrightarrow 6_{61}$	10424.725	10424.733	-0.008
$8_{71} \leftrightarrow 7_{61}$	11888.746	11888.747	-0.001
$8_{81} \leftrightarrow 7_{71}$	11913.923	11913.921	0.002
$9_{81} \leftrightarrow 8_{71}$	13374.775	13374.797	-0.022
$9_{91} \leftrightarrow 8_{81}$	13403.101	13403.080	0.021

A.15.3 Fitergebnisse der $K = \pm 1$ Aufspaltung

A /MHz	745.42582(84)
B /MHz	742.27264(84)
D_J /kHz	0.4394(58)
σ /kHz	13.347

A.16 Hexafluorbenzol ··· H₂¹⁸O

$J_{k_p k_o} \leftrightarrow J'_{k'_p k'_o}$	obs/MHz	calc/MHz	obs-calc/MHz
4 ₃₁ ↔ 3 ₂₁	6007.128	6007.119	0.009
4 ₄₁ ↔ 3 ₃₁	6014.291	6014.295	-0.004
5 ₄₁ ↔ 4 ₃₁	7508.871	7508.876	-0.005
5 ₅₁ ↔ 4 ₄₁	7517.843	7517.846	-0.003
6 ₅₁ ↔ 5 ₄₁	9010.617	9010.619	-0.002
6 ₆₁ ↔ 5 ₅₁	9021.386	9021.381	0.005

A.16.1 Fitergebnisse der $K = \pm 1$ Aufspaltung

A /MHz	752.24024(170)
B /MHz	750.44618(170)
D_J /kHz	0.2316(254)
σ /kHz	5.163

Literaturverzeichnis

- [1] F. C. DE LUCIA and P. HELMINGER, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 138 (1975).
- [2] J. P. GALLIVAN and D. A. DOUGHERTY, *Org. Lett.* **1**, 103 (1999).
- [3] R. R. ERNST, G. BODENHAUSEN, and A. WOKAUN, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Clavendon Press, Oxford, 1987.
- [4] W. DEMTRÖDER and H.-J-FOTH, *Phys. Bl.* **1** (1987).
- [5] N. HANSEN, *Aufbau eines Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrometers und Analyse hochaufgelöster Spektren freier Radikale*, Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2000.
- [6] J. TANG, Y. XU, A. R. W. MCKELLAR, and W. JÄGER, *Science* **297**, 2030 (2002).
- [7] N. MULLER, *Acc. Chem. Res.* **23**, 23 (1990).
- [8] C. TANFORD, *The Hydrophobic Effect; Formation of Miscelles and Biological Membranes*, Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1980.
- [9] J. K. GREGORY and D. C. CLARY, *Mol. Phys.* **88** (1996).
- [10] H. S. GUTOWSKY, T. EMILSSON, and E. ARUNAN, *Journal of Chemical Physics* **99**, 4883 (1993).

- [11] T. EMILSSON, H. GUTOWSKY, G. DE OLIVEIRA, and C. E. DYKSTRA, *J. Chem. Phys.* **112** (2000).
- [12] E. ARUNAN, T. EMILSSON, H. S. GUTOWSKY, G. T. FRASER, G. DE OLIVIERA, and C. E. DYKSTRA, *J. Chem. Phys.* **117**, 9766 (2002).
- [13] C. J. EVANS, A. LESARRI, and M. C. L. GERRY, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6100 (2000).
- [14] E. O. BRIGHAM, *FFT: Schnelle Fourier Transformation*, R. Oldenbourg Verlag, München, 1985.
- [15] T. J. BALLE and W. H. FLYGARE, *Rev. Sci. Instrum.* **52** (1981).
- [16] W. STAHL, Neue experimentelle Techniken in der Mikrowellen-Fourier-Transform Spektroskopie an gepulsten Molekularstrahlen.
- [17] H. KOGELNIK and T. LI, *Appl. Opt.* **5**, 1550 (1966).
- [18] J.-U. GRABOW, W. STAHL, and H. DREIZLER, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4072 (1996).
- [19] S. WÖRMKE, Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen an 2-Methylpyridin und seinem Komplex mit Argon, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2003.
- [20] L. M. GOSS, S. W. SHARPE, T. A. BLAKE, V. VAIDA, and J. W. BRAULT, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8620 (1999).
- [21] E. MEYER and R. POTTEL, *Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1969.
- [22] U. WÖTZEL, W. STAHL, and H. MÄDER, *Canadian Journal of Physics* , 821 (1997).

- [23] K. BLUM, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York, 1981.
- [24] T. G. SCHMALZ and W. H. FLYGARE, *Laser and Coherence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1978.
- [25] H. DALLMANN and K.-H. ELSTER, *Einführung in die höhere Mathematik 3*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1983.
- [26] A. JAVAN, *Phys. Rev.* **107** (1957).
- [27] G. NIMTZ, *Mikrowellen, Einführung in Theorie und Anwendung*, BI-Wissenschafts Verlag, 1990.
- [28] J. U. GRABOW, *Moderne Methoden in der Mikrowellen-Spektroskopie: Beiträge zur apparativen Entwicklung der Fourier-Transform Technik und neue Molekularstrahl-Experimente im Fabry-Perot Resonator*, Doktorarbeit, Christian-Albrechts Universität zu Kiel, 1992.
- [29] Trolltech Inc, QT, C++ application development framework, <http://www.trolltech.com>, 2004.
- [30] Freier Unix-Clone programmiert von Linus Torvalds, <http://www.kernel.org>, 2004.
- [31] GNU General Public License, <http://www.gnu.org/licenses/licenses.html#TOCGPL>, 2004.
- [32] RTLinux-Ein freies Echtzeit Linux Betriebssystem, <http://www.fsmlabs.com/products/openrtlinux/>, 2004.
- [33] Linux-Kernelmodifikationen zur Verbesserung der Echtzeitfähigkeit, <http://www.plumlocosoft.com/kernel/>, 2004.
- [34] T. HÖNIG, *Linux Magazin* **2**, 38 (2004).

- [35] Einführung in die Grundlagen der XServer Architektur, <http://www.linuxhaven.de/dlhp/HOWTO/DE-XFree86-HOWTO-1.html>, 2004.
- [36] P. TARAKESHWAR, K. S. KIM, and B. BRUTSCHY, *J. Chem. Phys.* **112**, 1769 (2000).
- [37] S. SUZUKI, P. G. GREEN, R. E. BAUMGARNER, S. DASGUPTA, W. A. G. III, and G. BLAKE, *Science* **257**, 942 (1992).
- [38] C. KANG and D. W. PRATT, A high resolution electronic spectrum of the para-difluorobenzene/water complex, 55th Ohio State University international Symposium on Molecular Spectroscopy, Talk **RB06**, 2000.
- [39] P. BUNKER and P. JENSEN, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa, 2nd edition, 1998.
- [40] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963).
- [41] V. STORM, H. DREIZLER, and D. CONSALVO, *Chem. Phys.* **239**, 109 (1998).
- [42] H. M. PICKETT, *J. Chem. Phys.* **56**, 1715 (1972).
- [43] M. SCHÄFER, D. R. BORST, D. W. PRATT, and K. BRENDEL, *Mol. Phys.* **100**, 3553 (2002).
- [44] H. M. PICKETT, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371 (1991).
- [45] W. GORDY and R. COOK, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley & Sons, New York, New York, USA, 1984, Kapitel 5, 236.
- [46] J. K. G. WATSON, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935 (1967).
- [47] C. H. TOWNES and A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, Inc., New York, 1975.

- [48] W. GORDY and R. COOK, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley & Sons, New York, New York, USA, 1984, Kapitel 5, 232-233.
- [49] W. GORDY and R. COOK, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley & Sons, New York, New York, USA, 1984, Kapitel 13, 656.
- [50] I. Y. MASAO ONDA, HIDEKI MUKAIDA, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 146 (1996).
- [51] O. L. STIEFVATER, *Z. Naturforsch.* **43a**, 147 (1988).
- [52] O. L. STIEFVATER, *Z. Naturforsch.* **43a**, 155 (1988).
- [53] S. DORAISWAMY and S. D. SHARMA, *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **68**, 53 (1968).
- [54] G. BERDEN, W. L. MEERTS, M. SCHMITT, and K. KLEINERMANN, *J. Chem. Phys.* **104**, 972 (1996).
- [55] W. GORDY and R. COOK, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley & Sons, New York, New York, USA, 1984, Kapitel 13, 649-656.
- [56] W. GORDY and R. COOK, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley & Sons, New York, New York, USA, 1984, Kapitel 9, 391 ff.
- [57] D. J. MILLEN, *Can. J. of Chem.* **63**, 1477 (1985).
- [58] F. J. LOVAS, N. ZOBOV, G. T. FRASER, and R. D. SUENRAM, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 189 (1995).
- [59] W. CAMINATI, A. DELL'ERBA, G. MACCAFERRI, and P. G. FAVERO, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2616 (1998).
- [60] J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 123 (1977).
- [61] J. M. HOLLAS, *High Resolution Spectroscopy*, Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1998.

- [62] R. MEYER, *J. Chem. Phys.* **52**, 2053 (1970).
- [63] H. W. KROTO, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, Inc., New York, 1992.
- [64] H. HARTWIG and H. DREIZLER, *Z. Naturforsch* **51a** (1996).
- [65] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, R. LINDH, M. SCHÜTZ, P. CELANI, T. KORONA, F. R. MANBY, G. RAUHUT, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, C. HAMPEL, G. HETZER, A. W. LLOYD, S. J. MCNICHOLAS, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, P. PALMIERI, R. PITZER, U. SCHUMANN, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, and T. THORSTEINSSON, MOLPRO, version 2000.1, a package of ab initio programs.
- [66] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 1999.
- [67] J. T. H. DUNNING, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [68] S. BOYS and F. BERNARDI, *Mol.Phys.* **19**, 65 (1970).
- [69] Y. DANTEN, T. TASSAING, and M. BESNARD, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3530 (1999).
- [70] I. ALKORTA, I. ROZAS, and J. ELGUERO, *J. Org. Chem.* , 4687 (1997).
- [71] J. H. WILLIAMS, *Acc. Chem. Res.* **26**, 593 (1993).
- [72] R. L. COOK, F. DELUCIA, and P. HELMINGER, *J. Mol. Spectrosc.* (1974).
- [73] W. GORDY and R. COOK, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley & Sons, New York, New York, USA, 1984, Kapitel 2, Seite 22.
- [74] H. DREIZLER, *Fortschr. Chem. Forsch.* **10**, 59 (1968).

- [75] U. DAHMEN and H. D. UND W. STAHL, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 434 (1995).
- [76] G. T. FRASER, F. J. LOVAS, R. D. SUEENRAM, J. D. D. NELSON, and W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **84**, 5983 (1986).
- [77] J. KRAITCHMAN, *Am. J. Phys.* **21**, 17 (1953).

Danke !

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Heinrich Mäder für die Hilfe und Unterstützung, die ich von ihm im Verlauf der letzten 4 Jahre nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht erfahren habe. Er hat immer Zeit für mich gehabt und mir jede erdenkliche Hilfestellung zukommen lassen. Insbesondere möchte ich mich dafür bedanken, daß er mir völlig uneigenützig den Weg nach Kanada geebnet hat und darüber hinaus danke ich ihm für die vielen netten Stunden, die ich auch privat mit ihm verbringen durfte !!

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Prof. Dr. Wolfgang Jäger für die freundliche Einladung, ein Jahr Mitglied in seiner Arbeitsgruppe zu werden und für die Ratschläge und Anregungen, die ich während dieser Zeit von ihm erhalten habe.

Für viele Anregungen und Diskussionen möchte ich mich bei Prof. Dr. H. Dreizler bedanken.

Natürlich gilt mein Dank auch allen Kollegen, die auf verschiedenste Art und Weise zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere ist hier Diplom Chemiker Simmy Jacobsen zu nennen, der maßgeblich am Aufbau des hauptsächlich verwendeten Spektrometers beteiligt war.

Ich bedanke mich auch bei Dr. Nils Hansen, der mir die Grundlagen der Mikrowellenspektroskopie beigebracht hat.

Bei Torben Stark und Stephan Wörmke bedanke ich mich für all den Spaß und die Einführung ins gepflegte Ramsch-Spiel.

Der Arbeitsgruppe von Wolfgang Jäger danke ich für die freundliche Aufnahme und für die vielen wertvollen Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt dabei Jennifer van Wijngaarden, ohne deren Hilfe die ersten Schritte in Kanada sicherlich deutlich schwerer gewesen wären.

Für seine große Hilfsbereitschaft möchte ich mich bei Dr. Uwe Andresen bedanken, ohne dessen reichhaltigen Erfahrungsschatz die Entwicklung des Meßprogramms nur schwer möglich gewesen wäre.

Für Hilfestellungen verschiedenster Art bedanken ich mich bei Dr. Joachim Gripp, André Janz, Franziska Schulz, Klaus Warns und sämtlichen Mitarbeitern der Werkstatt.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Freunden, denen ich viel zu oft abgesagt habe und die trotzdem immer wieder angerufen haben.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung und den Rückhalt und für noch so vieles mehr...

Meiner Schwester danke ich dafür, daß sie mir nie einen Vorwurf gemacht hat, wenn ich mal wieder keine Zeit hatte.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Lebensgefährtin Yasmin Pur-Djandaghi, die mich den gesamten Weg durch die Promotion begleitet hat, ohne zu zögern mit mir nach Kanada gekommen ist und immer Verständnis hatte, wenn es mal wieder viel zu spät geworden ist. Danke !!

Ach ja, und ich bedanke mich auch beim FC St.Pauli für die großartige Aufstiegssaison 2000/2001 ;-)

Lebenslauf

Vorname: Kai

Nachname: Brendel

Geburtsdatum/ort: 20.10.1972 in Kiel

Staatsangehörigkeit: deutsch

Wohnort: Kiel

Familienstand: ledig

Schulischer Werdegang:

1979 bis 1983 :

Besuch der Toni-Jensen Grundschule in Kiel

1983 bis 1992 :

Besuch des Gymnasium Wellingdorf in Kiel, Abitur Mai 1992

Zivildienst:

August 1992 bis Oktober 1993:

Ableistung des Zivildienstes bei der AWO Schönkirchen (Kreis Plön)

Studium:

Oktober 1993 bis Januar 2000:

Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, abgeschlossen mit dem Diplom in Januar 2001 (14 Semester)

Wintersemester 2000/01 :

Aufnahme des Promotionsstudiums an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

August 2001 bis August 2002:

Einjähriger Forschungsaufenthalt an der University of Alberta in Edmonton, Kanada, in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. W. Jäger

Wintersemester 2002/03 bis Sommersemester 2004:

Fortsetzung des Promotionsstudiums an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (6 Semester)

Kiel, den 24.05.2004

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. Mäder - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Sie wurde nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Als Prüfungsform für die mündliche Prüfung wähle ich die Disputation.

Ich widerspreche der Zulassung von Zuhörerinnen und Zuhörern bei der mündliche Prüfung nicht.

Kiel, den 24.05.2004