

Diss. ETH No 13328

# Fourier Transform Microwave Spectroscopy of Van der Waals Complexes of Closed- and Open-Shell Molecules

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

MARTIN SCHÄFER

Dipl. Chem. University of Basel

born November 24, 1971

citizen of Seltisberg, BL

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Alfred Bauder, examiner  
Prof. Dr. Frédéric Merkt, co-examiner

Zurich 1999

# Abstract

In this work, the rotational spectra and structures of three Van der Waals complexes have been investigated by Fourier transform microwave spectroscopy. Two of these complexes contain open-shell molecules; these molecules, also called radicals, possess an electron spin which couples to the magnetic field induced by the rotation of the molecule, to the nuclear spins, and to external magnetic fields. These interactions cause splittings of the rotational transitions. Therefore, the intensity of a single rotational line is divided among many components, rendering the measurements of rotational spectra of open-shell Van der Waals complexes more difficult than those of closed-shell complexes.

The complex discussed first is fluorobenzene–carbon monoxide (Chap. 4). The main feature of the spectrum is the presence of two sets of lines, indicating that CO is executing a large amplitude motion between two equivalent minima in the potential energy surface. In the ground torsional state, a structure with the CO above the ring plane was determined. The CO is not placed in the symmetry plane of fluorobenzene (perpendicular to the molecule plane), but at a certain angle to it. The barrier hindering internal rotation was estimated using a flexible model.

The second complex is fluorobenzene–oxygen (Chap. 5). Molecular oxygen, O<sub>2</sub>, is a stable radical with a triplet ground electronic state. Unfortunately, all the observed transitions were very weak; therefore, no assignment was possible. The weakness of the lines is explained by interactions between the electron spin of the oxygen and the nuclear spins of the hydrogens and fluorine of fluorobenzene (superhyperfine interaction), inducing splittings and distribution of the intensity of a single rotational transition among many components.

Finally, the rotational spectrum of the argon–chlorine dioxide complex was measured; the preliminary results are presented in Chap. 7. From the analysis of both the moments of inertia and the hyperfine interaction between the electron spin and the chlorine nuclear spin, a rough structure could be obtained; the argon atom is placed above the ClO<sub>2</sub>

molecule plane. A tunnelling motion between two equivalent positions of the argon atom on opposite sides of the  $\text{ClO}_2$  molecule plane couples to the overall rotation of the complex; as a consequence, the rotational spectrum deviates considerably from that of a rigid or semirigid rotor.

The Van der Waals complexes were generated in a supersonic expansion into vacuum of sample mixtures entrained in rare gases. Using this technique, rotational and translational degrees of freedom of the molecules are cooled very efficiently, resulting rotational temperatures of a few degrees Kelvin; the vibrational cooling is less efficient. This is discussed in Chap. 6 using the example of fluorobenzene when vibrationally excited states were observed in the molecular beam.

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchung dreier Van-der-Waals-Komplexe mittels der Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie präsentiert. Zwei dieser Komplexe enthalten Moleküle mit ungepaarten Elektronen. Solche Moleküle, auch Radikale genannt, besitzen einen Elektronenspin, der mit dem durch die Molekülrotation hervorgerufenen Magnetfeld, mit den Spins magnetischer Kerne und mit äusseren magnetischen Feldern interagiert. Diese Wechselwirkungen führen in Mikrowellenspektren zu Aufspaltungen der Rotationsübergänge. Die damit verbundene Reduktion der Intensitäten der einzelnen Linien erschwert das Messen von Rotationsspektren von Van-der-Waals-Komplexen mit ungepaarten Elektronen.

Der erste behandelte Komplex ist jener zwischen Fluorbenzol und Kohlenstoffmonoxid CO (Kap. 4). Das Charakteristische am Rotationsspektrum ist die Präsenz zweier Sätze von Übergängen, hervorgerufen durch die interne Rotation des CO. Im Grundzustand befindet sich das CO oberhalb der Ringebene, aber nicht in der Symmetrieebene (senkrecht zur Molekülebene) des Fluorbenzols, sondern in einem gewissen Winkel zu ihr. Entsprechend gibt es zwei äquivalente Minima; dies erklärt auch die Präsenz eines tiefliegenden Torsionszustandes und damit des zweiten Satzes beobachteter Übergänge. Mittels eines flexiblen Modells wurde die Potentialbarriere für die interne Rotation abgeschätzt.

Der zweite behandelte Komplex ist jener zwischen Fluorbenzol und molekularem Sauerstoff O<sub>2</sub> (Kap. 5). Sauerstoff ist ein stabiles Radikal mit einem Triplett-Grundzustand. Die wenigen beobachteten Übergänge waren alle sehr schwach, so dass keine Zuordnung möglich war. Die geringen Intensitäten werden durch die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin des Sauerstoffs und den Kernspins der H- und F-Atome des Fluorbenzols erklärt (Superhyperfein-Wechselwirkung), die zu weiteren Aufspaltungen und damit zur Intensitätsreduktion der Übergänge führt.

Schliesslich wurde das Rotationsspektrum des Komplexes zwischen Argon und Chlordioxid OClO gemessen; die vorläufigen Resultate werden in Kap. 7 präsentiert. Aus der Analyse der Hyperfein-Wechselwirkung (zwischen Elektronenspin und dem Kernspins des Chlors) und der Trägheitsmomente konnte eine ungefähre Struktur bestimmt werden, in welcher das Argonatom sich oberhalb der ClO<sub>2</sub>-Molekülebene befindet. Eine Tunnelbewegung zwischen zwei äquivalenten Positionen des Argons ober- und unterhalb der Molekülebene koppelt mit der Gesamttrotation des Komplexes; das Rotationsspektrum weist deshalb starke Abweichungen von dem eines starren oder halbstarren Rotors auf.

Die Van-der-Waals-Komplexe wurden in einer Überschallexpansion einer Gasmischung ins Hochvakuum erzeugt. Diese Technik führt zu einer starken Abkühlung der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade der Moleküle zu Temperaturen von einigen wenigen Kelvin. Die erreichten Vibrationstemperaturen dagegen sind meistens viel höher. Dies wird am Beispiel vibrationsangeregter Zustände von Fluorbenzol im Molekularstrahl diskutiert (Kap. 6).