

# Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung schwach gebundener Edelgas-Methan van der Waals Komplexe im Spektralbereich von  $7\ \mu\text{m}$ . Dabei wurden die Absorptionsspektren von  $\text{Ne-CH}_4$ ,  $\text{Ar-CH}_4$  und  $\text{Kr-CH}_4$  gemessen, die im kalten Überschalldüsenstrahl des Kölner Diodenlaser-Spektrometers bei Temperaturen zwischen ca. 5 K und 18 K erzeugt wurden.

Die Analyse der Absorptionsspektren von van der Waals Komplexmolekülen ermöglicht, ihre Struktur und ihre außergewöhnliche Dynamik zu untersuchen. Schließlich aber liefern die experimentellen Daten die Information über das Wechselwirkungspotential und den Bindungsmechanismus oder sind der Prüfstein für *ab initio* Theorien.

Im Fall von  $\text{Ne-CH}_4$  gelang erstmals der spektroskopische Nachweis dieses sehr schwach gebundenen Komplexmoleküls. Das Absorptionsspektrum von  $\text{Ne-CH}_4$ , das in der Nähe der  $R(0)$  Linie der asymmetrischen Knickschwingung  $\nu_4$  von Methan beobachtet wurde, zeichnet sich durch seine äußerst kompakte Erscheinungsform aus. Innerhalb eines schmalen Wellenzahlbereiches von  $0.1\ \text{cm}^{-1}$  wurden  $P$ -,  $Q$ - und  $R$ -Zweige identifiziert. Diese fallen durch ihre ungewöhnliche Anordnung und Verlauf auf. Die Zuordnung und Analyse des Spektrums gelang mit Hilfe eines Hamiltonians, mit dem die nahezu freie interne Rotation des Methans innerhalb des Komplexes beschrieben wurde. Dabei war die Anisotropie des Wechselwirkungspotentials und die Coriolis-Wechselwirkung zwischen der Rotation des Methans und der Gesamtrotation des Komplexes zu berücksichtigen. Eine Extrapolation der bei 5 K gemessenen Spektrens zu höheren  $J$  ermöglichte schließlich auch die Zuordnung und Analyse des 62 K Spektrums von  $\text{Ne-CH}_4$ . Dieses Spektrum wurde von A. R. W. McKellar am National Research Council (Ottawa, Canada) mit Hilfe einer gekühlten Gasabsorptionszelle gemessen.

Das Spektrum von  $\text{Ar-CH}_4$  wurde in einem Spektralbereich von 1295 bis  $1330\ \text{cm}^{-1}$  beobachtet, analysiert und mit einem Spektrum verglichen, das von *ab initio* Berechnungen vorhergesagt wurde. Die Berechnung dieses Spektrums basierte auf einem *ab initio* Potential von A. van der Avoird *et al.* (Nijmegen, the Netherlands). Mehrere Absorptionsbanden von  $\text{Ar-CH}_4$ , die mit unterschiedlichen Rotation-Vibrations-Übergängen der  $\nu_4$  Schwingung von  $\text{CH}_4$  in Verbindung stehen, wurden zugeordnet. Insbesondere wurden folgende Übergänge untersucht: Die Banden mit  $j_{\text{CH}_4} = 1 \leftarrow 0$  (@  $1311\ \text{cm}^{-1}$ ), über die bereits in Referenz [Z. Naturforsch. 53, 725 (1998)] berichtet wurde. Hierbei bezeichnet  $j_{\text{CH}_4}$  den Drehimpuls bezüglich der nahezu freien internen Rotation des Methans. Des Weiteren wurden die Banden mit  $j_{\text{CH}_4} = 0 \leftarrow 1$  (@  $1301\ \text{cm}^{-1}$ ),  $j_{\text{CH}_4} = 1 \leftarrow 1$  (@  $1306\ \text{cm}^{-1}$ ),  $j_{\text{CH}_4} = 2 \leftarrow 1$  (@  $1316\ \text{cm}^{-1}$ ) und die Bande mit  $j_{\text{CH}_4} = 3 \leftarrow 2$  (@  $1322\ \text{cm}^{-1}$ ) untersucht.

Das Ar-CH<sub>4</sub> Spektrum im 7 μm Spektralbereich gehört zu den seltenen Beispielen, bei dem die Messergebnisse auf beeindruckende Weise durch *ab initio* Berechnungen reproduziert werden konnten. Die Schwierigkeit bei einer solchen Reproduktion liegt in der Regel darin, ein geeignetes Potential zu finden, das die Wechselwirkung zwischen Edelgas und Methan zu beschreiben vermag. Im Fall von Ar-CH<sub>4</sub> konnte in einer bisher nicht gekannten Qualität eine Übereinstimmung zwischen Beobachtung und *ab initio* Rechnung sowohl hinsichtlich der Spektren festgestellt werden, als auch beim Vergleich der Molekülkonstanten, die in beiden Fällen an die Datensätze angepasst wurden (siehe z.B. Tabelle 1).

Beim Kr-CH<sub>4</sub> Komplex wurde das Spektrum im Spektralbereich bei 1301 cm<sup>-1</sup> nahe der P(1)-Linie der ν<sub>4</sub> Fundamentalbande von Methan aufgenommen. Die beobachteten P-, Q- und R-Zweige gehören zu den Übergängen mit  $j_{\text{CH}_4} = 0 \leftarrow 1$ . Mit Hilfe der aus der Analyse des Infrarot-Spektrums von Kr-CH<sub>4</sub> gewonnenen Ergebnissen, wurden Frequenzvorhersagen für die reinen Rotationsübergänge zwischen den  $j_{\text{CH}_4} = 1$  Niveaus im Vibrationsgrundzustand gemacht. Vorhersagen aus Infrarot-Daten bilden oft eine wichtige Grundlage für die Suche und Zuordnung von Rotationsspektren.

Für die Erforschung schwach gebundener van der Waals Komplexe sind hochempfindliche und hochauflösende Spektrometer erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verbesserungen am bestehenden experimentellen Aufbau, einem Diodenlaser-Spektrometer in Verbindung mit einer Düsenstrahl-Apparatur, vorgenommen, womit die Nachweisempfindlichkeit gesteigert werden konnte. Diese Verbesserungen waren Voraussetzung für den Nachweis des schwachen Ne-CH<sub>4</sub> Spektrums.

# Abstract

Subject of this thesis is the investigation of weakly bound rare gas–methane van der Waals complexes, i.e. Ne–CH<sub>4</sub>, Ar–CH<sub>4</sub>Kr–CH<sub>4</sub>, in the spectral region of 7 μm. At this the infrared absorption spectrum of the weakly bound complex Ne–CH<sub>4</sub> was discovered and analyzed for the first time. Measurements were made with a tunable diode laser spectrometer using a pulsed supersonic jet. Close to the  $R(0)$  transition of the methane  $\nu_4$  fundamental band (asymmetric stretching vibration) at 1311.430 cm<sup>-1</sup>, the Ne–CH<sub>4</sub> spectrum was recorded displays an unusually compact absorption pattern. Within a total wavenumber range of about 0.1 cm<sup>-1</sup>,  $P$ -,  $Q$ -, and  $R$ -branches are located. Assignment and analysis was carried out using a Hamiltonian model incorporating a Coriolis-interaction term, describing the coupling of total angular momentum of the complex  $\mathbf{J}$  and the angular momentum of the methane monomer  $\mathbf{j}$ . Extrapolation of the Ne–CH<sub>4</sub> 5 K spectrum to higher  $J$  values was instrumental in unravelling the assignment of the spectrum recorded in a long-path (160 m) cell at a temperature of 62 K (measured by McKellar, Ottawa, Canada). The observed rotational constant  $B = 0.129(9)$  cm<sup>-1</sup> for Ne–CH<sub>4</sub> corresponds to an effective intermolecular separation of 3.8 Å.

The spectrum of the weakly bound complex Ar–CH<sub>4</sub> in the 7 μm region was discovered, analysed, and compared with a spectrum, predicted from *ab initio* calculations carried out by van der Avoird *et al.* (Nijmegen, the Netherlands). The measurements in Cologne were made by probing a supersonic gas expansion with a tunable diode laser (TDL). Several bands of Ar–CH<sub>4</sub> associated with different rovibrational transitions of the  $\nu_4$  vibration of CH<sub>4</sub> were recorded and analyzed in a spectral region from 1295 to 1330 cm<sup>-1</sup>. In particular the following transitions were studied:  $j_{\text{CH}_4} = 1 \leftarrow 0$  (@ 1311 cm<sup>-1</sup>) reported in [Z. Naturforsch. **53**, 725 (1998)],  $j_{\text{CH}_4} = 0 \leftarrow 1$  (@ 1301 cm<sup>-1</sup>),  $j_{\text{CH}_4} = 1 \leftarrow 1$  (@ 1306 cm<sup>-1</sup>),  $j_{\text{CH}_4} = 2 \leftarrow 1$  (@ 1316 cm<sup>-1</sup>), and  $j_{\text{CH}_4} = 3 \leftarrow 2$  transitions (@ 1322 cm<sup>-1</sup>). Here,  $j_{\text{CH}_4}$  denotes the angular momentum of the methane unit inside the complex. The experimental results are compared with *ab initio* calculations and a close agreement between observed and *ab initio* data was impressively demonstrated with respect to the gross and detailed features of the spectra and the derived molecular parameters. An example is given below in tabular 1, where the parameters for the  $j_{\text{CH}_4} = 1 \leftarrow 0$  (@ 1311 cm<sup>-1</sup>) are illustrated: The spectrum of Ar–CH<sub>4</sub> at 7μm is one of the first examples in spectroscopy where the experimentally recorded spectra were qualitatively reproduced surprisingly well by *ab initio* calculations. The details of the potential will be worked out in collaboration with the Dutch group of Prof. van der Avoird and will be published in due course.

Parameter	von Messdaten	von <i>ab initio</i> Daten
$\nu_{j=1\leftarrow 0}$	1 310.798 67 (13)	1 311.201 31 (24)
$B''$	0.092 17 (3)	0.091 79 (4)
$\alpha'$	0.195 0 (2)	0.018 9 (5)
$\beta'$	0.170 25 (6)	0.169 36 (8)
$B'_{K=0}$	0.092 38 (4)	0.091 97 (4)
$B'_{K=1}$	0.092 27 (3)	0.091 94 (4)
$D$	$2.41 (3) \times 10^{-6}$	$2.27 (8) \times 10^{-6}$

**Tabelle 1:** Molecular parameters for the  $j = 1 \leftarrow 0$  transitions. The parameters  $B$  are the rotational constants for the lower state levels ( $B''$ ) and the upper state levels ( $B'_{K=0}$  and  $B'_{K=1}$ ), respectively, and  $D$  is the centrifugal distortion constant. The splitting parameter  $\alpha$  describes the influence of the anisotropic intermolecular potential, and  $\beta$  denotes the Coriolis interaction between the total angular momentum of the complex  $\mathbf{J}$  and the angular momentum of the methan unit  $\mathbf{j}$ .

For the Kr-CH<sub>4</sub> complex the spectrum in the spectral region at 1301 cm<sup>-1</sup> near the methane  $P(1)$  fundamental was recorded. The observed  $P$ -,  $Q$ -, and  $R$ -branches corresponds to the  $j_{\text{CH}_4} = 0 \leftarrow 1$  transitions. With help of the results, which were attained from analysis of the infrared spectrum, accurate frequency predictions for pure rotational transitions were obtained.

For the investigation into weakly bound van der Waals complexes highly sensitive and high resolution spectrometer are required. During the course of this work several improvements to the experimental setup, a tunable diode laser spectrometer in combination with a supersonic jet, were made increasing the sensitivity. These improvements were necessary for the detection of the Ne-CH<sub>4</sub> complex.