



Die Struktur des Benzoldimers – die Dynamik gewinnt**

Melanie Schnell,* Undine Erlekam, P. R. Bunker, Gert von Helden, Jens-Uwe Grabow, Gerard Meijer und Ad van der Avoird*

Das Benzoldimer ist ein Prototypsystem für die Untersuchung nichtkovalenter Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen, die durch Dispersionskräfte bestimmt werden. Es weist zwei miteinander konkurrierende Gleichgewichtsstrukturen auf: eine gekippte, T-förmige (edge-to-face) und eine, in der die beiden Benzolringe parallel angeordnet, aber zueinander verschoben sind (stacked). Sowohl der verschwindend geringe Energieunterschied zwischen diesen beiden Strukturen als auch die komplexe interne Dynamik des Dimers stellen besondere Herausforderungen dar und sind Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Diese sind z.B. in Lit. [1] zusammengefasst. Derartige miteinander konkurrierende Anordnungen von aromatischen Fragmenten spielen auch eine wichtige Rolle für die Struktur und Dynamik von Proteinen und DNA.

In der ersten experimentellen Studie zum Benzoldimer (1975) im Molekülstrahl wurde erkannt, dass es polar ist, was zum Vorschlag der T-förmigen Struktur führte.^[2] 1992 gelang es Henson et al. mithilfe der Raman-Spektroskopie zu zeigen,^[3] dass die beiden Monomere im Benzoldimer unterschiedlich sein müssen – eines weist niedrige, das andere hohe Symmetrie auf. Ihre experimentellen Befunde würden einer T-förmigen Gleichgewichtsstruktur entsprechen, in der die obere Benzoleinheit, also die Kappe, frei um ihre C_6 -Achse rotieren kann. 1993 beobachteten Arunan und Gutowsky das Rotationsspektrum des Benzoldimers mittels Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie (FTMW).^[4] Überraschenderweise sahen sie das Rotationsspektrum eines symmetrischen Kreisels mit reicher Unterstruktur, die sie vorläufig zwei unabhängigen internen Bewegungen, beispielsweise zwei gegenläufigen Monomeraustausch-Bewegungen, zuordneten. Allerdings konnten bisher weder das unerwartete Spektrum eines symmetrischen Kreisels noch die Un-

terstruktur zufriedenstellend erklärt werden, sodass die interne Dynamik des Benzoldimers bisher noch nicht verstanden war.

In Ab-initio-theoretischen Arbeiten wird das Benzoldimer häufig als Kalibriersystem für die Güte der Berechnung von Dispersionskräften zwischen unpolaren Molekülen verwendet. Neuere theoretische Studien stimmen darin überein, dass die gekippte T-förmige Struktur zwar nur 0.43 kJ mol^{-1} (36 cm^{-1}) energetisch günstiger als die unpolare, parallel verschobene Struktur, aber das globale Minimum ist.^[1,6] Eine globale, sechsdimensionale intermolekulare Ab-initio-Potentialfläche wurde kürzlich für das Benzoldimer entwickelt.^[1,6] Daran konnten mehrere mögliche Tunnelpfade identifiziert werden, die nur durch niedrige Barrieren gehindert sind und die reiche interne Dynamik des sehr flexiblen Benzoldimers verdeutlichen. Die drei Tunnelbewegungen, die für die hier vorgestellte Arbeit besonders bedeutend sind, werden in Abbildung 1 gezeigt. Tunnelbewegungen können zu charakteristischen Linienaufspaltungen im Rotationspektrum führen. Daraus lassen sich dann die entsprechenden Tunnelmechanismen und Barrieren präzise bestimmen. Mittlerweile stimmen experimentelle Beobachtungen und Ab-initio-Rechnungen zwar darin überein, dass die gekippte T-förmige Struktur das globale Minimum des Benzoldimers ist, aber seine Dynamik war immer noch völlig unverstanden. Die hier vorgestellte Arbeit zielt darauf ab, diese Wissenslücke zu schließen, und zwar durch einen kombinierten Ansatz aus hochauflösender FTMW-Spektroskopie und Rechnungen am Benzoldimer (C_6H_6)₂ sowie seinem gemischten Isotopologen (C_6D_6)^c(C_6H_6)^s, wobei sich C_6D_6 in der Kappe (c) und C_6H_6 im Stamm (s) der T-förmigen Struktur befinden. Stark-Effektmessungen zur Bestimmung seines Dipolmoments runden unsere Untersuchungen ab.

[*] Dr. M. Schnell
Center for Free-Electron Laser Science
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)
Dr. M. Schnell
Max-Planck-Institut für Kernphysik
Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: melanie.schnell@asg.mpg.de
Dr. U. Erlekam, Dr. P. R. Bunker, Dr. G. von Helden,
Prof. Dr. G. Meijer, Prof. Dr. A. van der Avoird
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Dr. P. R. Bunker
National Research Council of Canada, Ottawa (Kanada)
Prof. Dr. J.-U. Grabow
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover (Deutschland)

Prof. Dr. A. van der Avoird
Theoretical Chemistry, Institute for Molecules and Materials,
Radboud University Nijmegen
Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen (Niederlande)
E-Mail: A.vanderAvoird@theochem.ru.nl

[**] Wir danken Gerrit Groenenboom für wichtige Diskussionen. M.S. dankt der DFG für Ihre Unterstützung durch den Exzellenzcluster „The Hamburg Centre for Ultrafast Imaging“ und dem FCI für seine Unterstützung durch ein Dozentenstipendium. A.v.d.A. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für einen Humboldt Senior Research Award. J.-U.G. dankt der DFG und dem Land Niedersachsen, und P.R.B. ist dem FHI in Berlin für die fortwährende Gastfreundschaft dankbar.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201300653> zu finden.

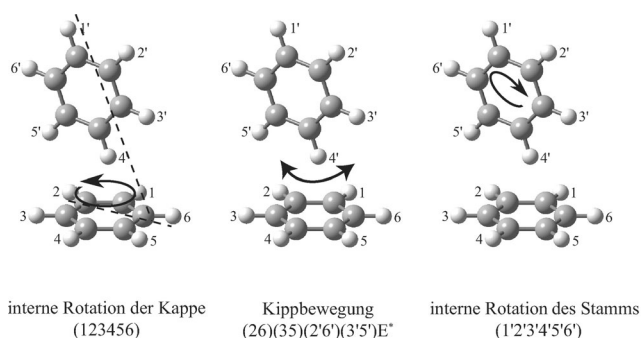


Abbildung 1. Verkippte T-förmige Gleichgewichtsstruktur des Benzoldimers. Die kovalent gebundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Kappe sind mit 1–6 bezeichnet, die des Stamms mit 1'–6'. Die Ebene des Stamms zerteilt die Kappe zwischen den Atomen 2,1,6 und 3,4,5, wobei 4' auf die Bindung zwischen 5 und 6 zeigt. Diese Struktur wird auch als C_2 -over-bond bezeichnet. Die drei für unsere Arbeit wichtigen Tunnelbewegungen des Benzoldimers sind durch Pfeile und als Kernpermutationen dargestellt. Diese Permutationen und die Inversion E^* sind Elemente der vollständigen Molekülsymmetrie- oder Permutations-Inversions-Gruppe G_{576} des Benzoldimers.^[1,5] Die dazugehörigen Barrierenhöhen nehmen von links nach rechts zu.

In Übereinstimmung mit der Arbeit von Arunan und Gutowsky^[4] beobachten wir das Rotationspektrum eines prolaten symmetrischen Kreisels, obwohl die gekippte T-förmige Struktur eigentlich das Spektrum eines nahe-prolats asymmetrischen Kreisels zeigen sollte. Daneben ist es wichtig anzumerken, dass das energetisch zweitniedrigste Minimum, die parallel verschobene Struktur, unpolar und somit nicht für FTMW-Spektroskopie sichtbar ist. Wir beobachten 16 Rotationsübergänge, die sich vom $J+1, K \leftarrow J, K = 4, 1 \leftarrow 3, 1$ -Übergang bei 3413.6 MHz bis zum $10, 2 \leftarrow 9, 2$ -Übergang bei 8476.5 MHz erstrecken. Abbildung 2 A zeigt den $6, 0 \leftarrow 5, 0$ -Übergang von $(C_6H_6)_2$ als typisches Beispiel. Jeder Übergang ist in vier Komponenten aufgespalten, die einem Intensitätsverhältnis von 3:2:2:1 folgen (ausgehend vom niederfrequenten Ende). Die tatsächliche Übergangsfrequenz der Komponenten ist das arithmetische Mittel des Doppleraufgespaltenen Linienpaares, das auch in Abbildung 2 A sichtbar und durch Striche markiert ist. Die Abstände zwischen aufeinanderfolgenden Linien innerhalb jedes Quartetts folgen immer demselben charakteristischen 1:2:1-Verhältnis. Diese $\Delta J = 1$ -Übergänge gehorchen der in Abbildung 2 B dargestellten Auswahlregel, sodass die beobachteten Aufspaltungen der Änderung der Tunnelaufspaltung der Energieniveaus für aufeinanderfolgende Rotationsquantenzahlen J entsprechen. Wie auch in Abbildung 2 B gezeigt ist, kennzeichnen wir die verschiedenen Tunnelniveaus der sechsfachen internen Rotation des Stamms mit der Quantenzahl $k_{\text{Stamm}} = 0, \pm 1, \pm 2, 3$, wobei die ± 1 - und ± 2 -Niveaus jeweils entartet sind.

Wir konnten die einzelnen Komponenten (mit $k_{\text{Stamm}} = 0, \pm 1, \pm 2, 3$) der verschiedenen Quartettgruppen mit einem für symmetrische Kreisel zugeschnittenen Hamilton-Operator unter Berücksichtigung der Zentrifugalverzerrung getrennt anpassen. Diese Tatsache ist ein starker Hinweis darauf, dass die interne Dynamik des Benzoldimers unter Annahme vergleichsweise hoher Barrieren (high-barrier limit) behandelt werden kann.^[7] Die Übergänge sind in Ta-

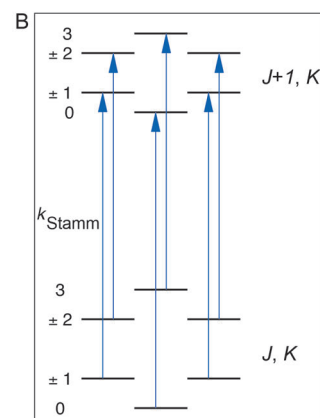
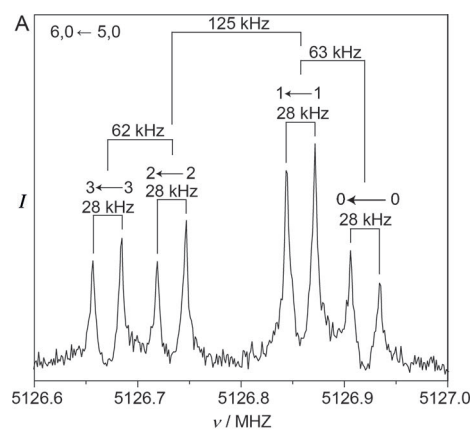


Abbildung 2. A) Typischer symmetrischer Kreisel-Rotationsübergang $J+1, K \leftarrow J, K = 6, 0 \leftarrow 5, 0$ von $(C_6H_6)_2$, mit Neon als Trägergas. Jede Komponente ist durch den Doppler-Effekt, der für das COBRA-FTMW-Spektrometer typisch ist, aufgespalten. Die Doppleraufspaltung beträgt hier ca. 28 kHz und ist durch Striche verdeutlicht. Über jeder Komponente des Quartetts ist angegeben, welchem k_{Stamm} -Übergang diese Linie zugeordnet werden kann (siehe auch Abbildung 2 B). Aus Gründen, die in den Hintergrundinformationen näher erläutert werden, spiegeln die hier gezeigten Intensitäten nicht das tatsächliche 3:2:2:1-Intensitätenverhältnis wider. B) Erlaubte $\Delta J = 1, \Delta K = 0$ -Übergänge. Die Quantenzahlen k_{Stamm} bezeichnen die verschiedenen internen Rotationszustände des Stamms der oberen und unteren Rotationszustände.

belle I der Hintergrundinformationen, gemeinsam mit ihren Residuen der Frequenzanpassung, zusammengefasst. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnung selbst sind in Tabelle II der Hintergrundinformationen gegeben. Die Rotationskonstante B erstreckt sich von 427.7277(2) MHz für die niederfrequenten bis 427.7479(3) MHz für die höherfrequenten Komponenten. Diese Werte stimmen gut mit dem berechneten Wert $(B+C)/2 = 430.0$ MHz für die verkippte T-förmige Struktur überein (Rotationskonstanten $A = 1914.5$ MHz, $B = 445.75$ MHz, $C = 414.25$ MHz aus Tabelle 9 in Lit. [1]). Für das unpolare, parallel verschobene Isomer beträgt der berechnete $(B+C)/2$ -Wert hingegen 626.7 MHz.

Um die vorliegenden Tunnelpfade besser zu beleuchten, untersuchten wir auch das Rotationspektrum eines teilweise deuterierten Isotopologen. Wir konzentrierten uns hier auf $(C_6D_6)^c(C_6H_6)^s$, d. h. das Dimer mit einem vollständig deuterierten Benzolring in der Kappe; das andere gemischte

Dimer mit C_6D_6 im Stamm ist im Molekülstrahl kinetisch nicht stabil.^[8] Wir haben acht Rotationsübergänge aufgenommen, die ebenfalls einem prolaten symmetrischen Kreisel folgen. Die effektive Rotationskonstante B beträgt 409 MHz. Die Ergebnisse sind in den Tabellen III und IV der Hintergrundinformationen wiedergegeben. Auch für das gemischte Isotopologe beobachten wir ein charakteristisches Aufspaltungsmuster mit einem Aufspaltungsverhältnis von 1:2:1. Eine zusätzliche enge Hyperfeinstruktur aufgrund der Kernspinquadrupolkopplung der sechs Deuteriumkerne (mit einem Kernspin von $I_D = 1$) mit der Gesamtrotation verbreitert die Linien sehr, sodass auch die Linienintensitäten deutlich verringert sind. Daher wurde hier kein Versuch unternommen, die relativen Intensitäten genau zu bestimmen. Es lässt sich aber feststellen, dass die Tunnelaufspaltung für $(C_6D_6)^C(C_6H_6)^S$ ca. 30% geringer ist als für $(C_6H_6)_2$.

Die Vibrations-Rotations-Tunnel-Zustände (VRT-Zustände) des Benzoldimers wurden in einer früheren Arbeit auf einer sechsdimensionalen intermolekularen Ab-initio-Potentialenergiefläche berechnet.^[1] Damit konnte gezeigt werden, dass die den energetisch niedrig liegenden VRT-Zuständen zugrunde liegenden Gleichgewichtsstrukturen T-förmig sind, dass der Benzolring der Kappe nahezu frei rotieren kann und dass außer der internen Rotation noch eine weitere Tunnelbewegung relevant ist, nämlich die Kippbewegung der Kappe. Die oben beschriebenen Aufspaltungen, die im Mikrowellenspektrum beobachtet wurden, konnten jedoch nicht aufgeklärt werden. Auch ein eindimensionales (1D-)Modell, das die gehinderte Rotation des Stammes berücksichtigt,^[1,9] half nicht, die experimentellen Aufspaltungen zu verstehen. Zur Aufklärung des Mechanismus, der den Aufspaltungen zugrunde liegt, haben wir ein Modell mit reduzierter Dimensionalität entwickelt, das auf einem zweidimensionalen Schnitt durch die sechsdimensionale Potentialenergiefläche beruht, die bereits früher verwendet wurde.^[1] Bei diesem Ansatz werden drei der internen Winkel auf ihren Gleichgewichtswerten eingefroren, und auch der schwingungsgemittelte Abstand R zwischen den Schwerpunkten der Monomere wird festgehalten. Die beiden einzigen internen Bewegungen, die bei diesem Modell berücksichtigt werden, sind die gehinderte Rotation des Stammes und die Kippbewegung (siehe auch Abbildung 1), gekoppelt mit dem intermolekularen Potential und einem Drehimpulskopplungsdruck für den Operator der kinetischen Energie. Darüber hinaus wurden die Gesamtrotation des Dimers und Coriolis-Kopplung mit der internen Rotation in dem Modell berücksichtigt. Weitere Details zu unserem theoretischen Ansatz sind in den Hintergrundinformationen gegeben; der vollständige theoretische Hintergrund soll an anderer Stelle beschrieben werden.^[10] Mit diesem Modell berechnen wir Tunnelniveaus mit den Energien $-2\Delta, -\Delta, \Delta, 2\Delta$ für die Quantenzahlen $k_{\text{Stamm}} = 0, \pm 1, \pm 2, 3$ der internen Rotation des Stammes, ähnlich wie es bereits vorher für das 1D-Modell beschrieben wurde, das nur die gehinderte interne Rotation des Stammes berücksichtigt.^[1,9] Die Abstände $\Delta, 2\Delta, \Delta$ zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus in den Quartettgruppierungen zeigen das gemessene 1:2:1-Abstandsverhältnis, das für Rotationstunneln mit sechsfach gehinderten, hohen Barrieren typisch ist. Das 1D-Modell kann jedoch das exper-

imentell beobachtete Spektrum nicht erklären, da die so erhaltenen Aufspaltungen im Spektrum bei weitem zu klein und noch von J nahezu unabhängig sind. Durch die Kopplung zwischen der Stammrotation und der Kipp-Tunnelbewegung, die in unserem Modell berücksichtigt ist, erhöht sich die Aufspaltung Δ der einzelnen Niveaus um mehr als zwei Größenordnungen. Die Coriolis-Wechselwirkung mit der Gesamtrotation des Dimers sorgt für eine starke J -Abhängigkeit von Δ . Diese führt zu den unterschiedlichen Aufspaltungen der unteren und oberen Niveaus, die an den unterschiedlichen $\Delta J = 1$ -Übergängen beteiligt sind. Diese Unterschiede in den Aufspaltungen sind notwendig, um die beobachteten Linienmuster zu erklären (siehe auch Abbildung 2B). Damit ergibt unser Modell spektrale Aufspaltungsmuster, die semi-quantitativ mit den gemessenen Daten übereinstimmen (Tabelle 1). Darüber hinaus er-

Tabelle 1: Frequenzabstände zwischen den einzelnen Linien der Tunnelquartetts, die die gemessenen Aufspaltungen wiedergeben.^[a]

$J', K' \leftarrow J, K$	Theorie [kHz]		Experiment [kHz]			
5,0 ← 4,0	47.9	95.6	47.7	51.8	103.5	50.8
5,1 ← 4,1	48.1	95.9	47.8	54.4	108.9	54.7
6,2 ← 5,2	56.3	112.4	56.1	73.3	146.7	73.4
7,0 ← 6,0	62.5	124.7	62.2	73.7	146.8	74.3
7,1 ← 6,1	62.7	125.1	62.4	76.0	152.2	76.4
7,2 ← 6,2	63.2	126.2	63.0	84.0	168.6	83.5
8,1 ← 7,1	68.5	136.7	68.2	86.9	172.6	87.0
9,1 ← 8,1	73.1	146.0	72.9	97.1	195.5	97.6

[a] Die Frequenzabstände wurden zum einen mit unserem Modell auf Basis eines zweidimensionalen Schnitts durch die sechsdimensionale Ab-initio-Potentialfläche^[1] berechnet (mit $R = 9.42 a_0$, dem schwingungsgemittelten intermolekularen Abstand) und zum anderen MW-spektroskopisch beobachtet. Zum besseren Vergleich geben wir hier nur die Übergänge an, die wir auch für das gemischte Dimer gemessen haben. Für den untersten Zustand der Kippbewegung können die Quartett-Tunnelenergieniveaus mit $k_{\text{Stamm}} = 0, 1, 2, 3$ in ansteigender energetischer Reihenfolge bezeichnet werden, während ihre Aufspaltungen mit zunehmendem J -Wert abnehmen. Damit entsprechen die Quartettlinien der gemessenen $\Delta J = 1$ -Übergänge den Quantenzahlen $k_{\text{Stamm}} = 3, 2, 1, 0$ in Richtung zunehmender Frequenz. Die Quartettstrukturen, die wir für höhere Zustände der Kippbewegung berechneten und die hier nicht gegeben sind, haben sehr ähnliche Aufspaltungen, aber mit zunehmenden Frequenzen für die Reihe $k_{\text{Stamm}} = 0, 1, 2, 3$.

möglicht es uns, die experimentell beobachtete Zunahme der Aufspaltungen mit J und eine entsprechend kleinere Zunahme mit K vorherzusagen. Um diese gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zu erhalten, ist es essenziell, die interne Bewegung, die zu den Aufspaltungen führt, als konzentrierten Mechanismus zu beschreiben, der sowohl die gehinderte Rotation des Stammes als auch die Kippbewegung umfasst. Auch die Coriolis-Wechselwirkung mit der Gesamtrotation des Komplexes hat sich als entscheidend erwiesen.

Denselben theoretischen Ansatz wendeten wir auch auf die beiden gemischten Dimere an, d. h. mit C_6D_6 in der Kappe oder mit C_6D_6 im Stamm. Da wie oben diskutiert hauptsächlich die sechsfach gehinderte Rotation des Stammes für das beobachtete Tunnelquartett mit einem Aufspaltungsverhältnis von 1:2:1 verantwortlich ist, würde man für das Iso-

topologe mit dem deuterierten Benzolring C_6D_6 in der Kappe ein sehr ähnliches Aufspaltungsmuster wie für $(C_6H_6)_2$ und einen größeren Unterschied für C_6D_6 im Stamm erwarten. Die Rechnungen zeigen tatsächlich, dass die Aufspaltungen der vier Quartettlinien um einen Faktor von mehr als zwei kleiner werden, wenn sich C_6D_6 im Stamm befindet. Aber auch für das Isotopologe mit C_6D_6 in der Kappe nehmen die Aufspaltungen um ca. 25% und damit substantiell ab, in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen 30-prozentigen Abnahme (siehe auch Tabelle V der Hintergrundinformationen). Diese gute Übereinstimmung bestätigt weiter, dass nicht nur die gehinderte Rotation des Stammes am beobachteten Tunnelmechanismus beteiligt ist, sondern auch die Kippbewegung der Kappe.

Nachdem wir Effekte durch Unterschiede in der Polarisierung der Moleküle durch den Mikrowellenanregungspuls minimiert haben (zur genaueren Erklärung des Vorgehens sei auf die Hintergrundinformationen verwiesen), folgen die beobachteten Intensitäten der Quartettlinien des $(C_6H_6)_2$ einem 3:2:2:1-Verhältnis. Die niederfrequenten Komponenten des Quartetts (die wir nun $k_{\text{Stamm}}=3 \leftarrow 3$ -Übergängen zuordnen können) weisen die größte Intensität auf. Im Fall des Benzoldimers werden die Intensitäten durch drei Faktoren bestimmt: 1) die Linienstärken der Übergänge, 2) die kernspinstatistischen Gewichte der Niveaus, die an den jeweiligen Übergängen beteiligt sind, und 3) die Besetzung der Ausgangsniveaus.

Zu Punkt (1): Unsere Rechnungen zeigen, dass die Linienstärken für die verschiedenen Komponenten des Quartetts, die mit $k_{\text{Stamm}}=0,1,2,3$ beschrieben werden, nahezu gleich sind.

Zu Punkt (2): Die kernspinstatistischen Gewichte der verschiedenen Niveaus folgen direkt aus den irreduziblen Darstellungen der Molekülsymmetriegruppe (bzw. der Permutations-Inversions-Gruppe), zu denen die jeweiligen Niveaus gehören. Wie in Lit. [1] gezeigt wird, ist G_{144} die geeignete Molekülsymmetriegruppe für das Benzoldimer, wenn die interne Rotation und die Kippbewegung der Kappe sowie die interne Rotation des Stammes berücksichtigt werden. Innerhalb dieser Gruppe G_{144} würden die kernspinstatistischen Gewichte des Benzoldimers ein Intensitätsverhältnis von 1.4:1.8:2.2:1 für das Tunnelquartett aufweisen. Insbesondere die relativen Intensitäten für die niederfrequenten Tunnelkomponenten sind im Experiment deutlich größer.

Zu Punkt (3): Wir wissen von früheren Untersuchungen an Molekülkomplexen,^[11–13] dass die Zahl an verschiedenen Kernspin-Zuständen in einem Molekülstrahl stark von kleinen Unterschieden der Dissoziationsenergien D_0 der verschiedenen Dimerzustände (bezogen auf die entsprechenden Monomere) abhängig sein kann. Die unterschiedlichen D_0 -Werte spielen während der Dimerbildung und der nachfolgenden Äquilibration in der Expansionszone des Molekülstrahls eine Rolle. Dieser Effekt wurde auch bereits für die gemischten Isotopologen des Benzoldimers untersucht.^[8] Unterschiede im D_0 -Wert von gerade einmal 2 cm^{-1} zwischen $(C_6D_6)^C(C_6H_6)^S$ und $(C_6H_6)^C(C_6D_6)^S$ sorgen dafür, dass nur $(C_6D_6)^C(C_6H_6)^S$ die Expansion überleben kann, wenn Neon oder Argon als Trägergas verwendet werden. Somit kann erwartet werden, dass die leicht unterschiedlichen Dissozia-

tionsenergien D_0 für die einzelnen Tunnelniveaus von $(C_6H_6)_2$ mit verschiedenen k_{Stamm} -Werten die Besetzung dieser Niveaus in der endgültigen Verteilung des Dimers im Molekülstrahl stark beeinflussen können. Die Dimerniveaus mit $k_{\text{Stamm}}=0, 1, 2$, und 3 sind zudem nahezu isoenergetisch – die interne Rotation des Stammes ist stark gehindert, und die (berechneten) Energieunterschiede zwischen diesen Tunnelniveaus betragen ca. 1 MHz , während die entsprechenden Grundzustandsniveaus des Monomers Rotationsenergien von $0, 0.28, 0.76$ und 1.42 cm^{-1} aufweisen. Da die interne Rotation der Kappe im Dimer nahezu ungehindert verlaufen kann, hat sie praktisch keine Auswirkung auf D_0 . Also sind die Dimerniveaus mit $k_{\text{Stamm}}=3$ am stabilsten, wobei die D_0 -Unterschiede bezogen auf die $k_{\text{Stamm}}=0$ -Niveaus von 1.42 auf 0.76 auf 0.28 cm^{-1} für $k_{\text{Stamm}}=3, 2$ bzw. 1 abnehmen. Als Konsequenz nehmen auch die Besetzungen in der Reihenfolge $k_{\text{Stamm}}=3, 2, 1, 0$ ab. Falls die relativen Populationen durch die Boltzmann-Faktoren bei $T=2 \text{ K}$ gegeben wären, würden sich für $k_{\text{Stamm}}=3, 2, 1, 0$ Werte von $2.8, 1.7, 1.2, 1.0$ ergeben. Wenn wir diese Besetzungszahlen der Niveaus mit $k_{\text{Stamm}}=3, 2, 1, 0$ mit dem Verhältnis der kernspinstatistischen Gewichte ($1.4:1.8:2.2:1$) kombinieren, lässt sich das experimentell beobachtete Intensitätsverhältnis von $3:2:2:1$ nachvollziehen.

Darüber hinaus haben wir Stark-Verschiebungen für fünf Rotationsübergänge von $(C_6H_6)_2$ ($J+1, K \leftarrow J, K=5, 0 \leftarrow 4, 0; 5, 1 \leftarrow 4, 1; 7, 0 \leftarrow 6, 0; 7, 1 \leftarrow 6, 1$) bei verschiedenen elektrischen Feldstärken bis 172.2 V cm^{-1} mit der CAESAR-Anordnung^[14] gemessen. Die Stark-Verschiebungen der einzelnen Energieniveaus hängen direkt vom Dipolmoment des Dimers ab. Die Kombination aus Stark-Verschiebungsmessungen mit hochauflösender Mikrowellenspektroskopie ist demnach gut geeignet, dieses Dipolmoment präzise zu bestimmen, das uns zusätzliche Informationen über die Struktur des Dimers geben kann. In unseren Messungen beobachten wir einen linearen Stark-Effekt für Rotationsübergänge mit $K=1$, während Übergänge mit $K=0$ einen quadratischen Stark-Effekt bei moderaten elektrischen Feldstärken aufweisen. Dieses Verhalten im elektrischen Feld ist typisch für einen symmetrischen Kreisel. Aus unseren Messungen lässt sich ein Dipolmoment von $\mu = (0.580 \pm 0.051) \text{ D}$ für $(C_6H_6)_2$ bestimmen. Wenn wir annehmen, dass die hauptsächlichsten Beiträge zum Gesamtdipolmoment des Benzoldimers die Einzeldipolmomente sind, die an jedem Monomer durch das elektrische Feld des Quadrupols des jeweils anderen Monomers induziert werden, erhalten wir ein berechnetes Gesamtdipolmoment von $\mu = 0.63 \text{ D}$, in guter Übereinstimmung mit unserem experimentellen Wert und mit einem Ab-initio-Wert von $\mu_{\text{ber.}} = 0.51 \text{ D}$ für die T-förmige Struktur.^[15]

Wir stellen fest, dass unsere neuen spektroskopischen Messungen an $(C_6H_6)_2$ und am gemischten Isotopologen $(C_6D_6)^C(C_6H_6)^S$ in enger Kombination mit Modellrechnungen zeigen, dass die für das beobachtete Quartett-Aufspaltungsmuster verantwortlichen Tunnelvorgänge einer konzertierten Bewegung aus der Kippbewegung der Kappe sowie der internen Rotation des Stammes entsprechen. Die Mikrowellenspektren und die Stark-Effektmessungen bestätigen eindeutig den früher bereits beobachteten symmetrischen Kreiselcharakter des Benzoldimers.^[4] Dieser entsteht durch die nahezu

freie interne Rotation des Benzolrings in der Kappe. Es ist uns also gelungen, das 20-Jahre alte Rätsel um die interne Dynamik des Benzoldimers zu entschlüsseln. Unsere Ergebnisse bereiten auch den Weg für weitere Untersuchungen zu Konformationen und Dynamik von Molekülkomplexen mit Arenen vor, die biologisch relevant sein können.

Experimentelles

Die Rotationsspektren von $(C_6H_6)_2$ und $(C_6D_6)^c(C_6H_6)^s$ wurden mit dem hochauflösenden FTMW-Spektrometer an der Leibniz Universität Hannover^[16] (2–26.5 GHz) aufgenommen, das die COBRA-Anordnung besitzt.^[17] Der genaue experimentelle Aufbau ist in Lit. [16,17] beschrieben. Das Spektrometer erreicht Linienbreiten von ca. 1.5 kHz (halbe Breite bei halber Höhe) mit Neon als Trägergas, die zu einem Auflösungsvermögen von ca. 4 kHz führen.

C_6H_6 und C_6D_6 wurden bei Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Beide sind bei Raumtemperatur flüssig, mit Siedepunkten von ca. 80 °C und Schmelzpunkten von ca. 6 °C. Das Trägergas strömte durch ein Reservoir, das entweder mit reinem C_6H_6 oder aber mit einer 1:1-Mischung aus C_6H_6 und C_6D_6 gefüllt war. Anschließend erfolgte die Überschallexpansion in den Mikrowellenresonator mithilfe einer Pulsdüse (General Valve Series 9) mit einer 0.8 mm großen Öffnung. Um den Partialdruck des Benzols zu verringern, wurde das Reservoir mit einer Salz/Eis-Mischung auf –15 °C gekühlt.

Die Stark-Verschiebungsmessungen von $(C_6H_6)_2$ wurden mit dem CAESAR-Aufbau (coaxially aligned electrodes for Stark effect applied in resonators) durchgeführt.^[14] Er garantiert ein homogenes elektrisches Feld über das gesamte Modusvolumen des Resonators, aus dem die Moleküle zum erhaltenen Emissionssignal beitragen. Die Feldstärke wurde mithilfe des $J + 1 \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$ -Übergangs von $OC^{36}S$ (0.02 % natürliche Häufigkeit) unter Verwendung seines bekannten Dipolmoments von 0.71519(3) D^[18] kalibriert (siehe Anhang A in Lit. [19] für Details).

Eingegangen am 24. Januar 2013

Online veröffentlicht am 15. April 2013

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Interne Rotation · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Rotationsspektroskopie · Tunneln

- [1] A. van der Avoird, R. Podeszwa, K. Szalewicz, C. Leforestier, R. van Harrevelt, P. R. Bunker, M. Schnell, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8219–8240.
- [2] K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. E. Novick, S. J. Harris, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1419–1421.
- [3] B. F. Henson, G. V. Hartland, V. A. Ventura, P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2189–2208.
- [4] E. Arunan, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4294–4296.
- [5] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2. Aufl., NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, **1998**.
- [6] R. Podeszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10345–10354.
- [7] Wie weiter unten erklärt wird, lässt sich der Grenzfall hoher Barrieren auf die gehinderte Rotationstunnelbewegung des Stamms anwenden, die auch die beobachteten Aufspaltungsmuster verursacht. Die Rotation der Kappe ist quasi ungehindert.
- [8] U. Erlekam, M. Frankowski, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3786–3789.
- [9] V. Špirko, O. Engkvist, P. Soldan, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 572.
- [10] M. Schnell, U. Erlekam, P. R. Bunker, G. von Helden, J.-U. Grabow, G. Meijer, A. van der Avoird, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] A. van der Avoird, D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044314.
- [12] A. van der Avoird, Y. Scribano, A. Faure, M. J. Weida, J. R. Fair, D. J. Nesbitt, *Chem. Phys.* **2012**, *399*, 28–38.
- [13] M. P. Ziemkiewicz, C. Pluetzer, D. J. Nesbitt, Y. Scribano, A. Faure, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 084301.
- [14] M. Schnell, D. Banser, J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2111–2115.
- [15] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5893–5897.
- [16] D. Banser, M. Schnell, J.-U. Grabow, E. J. Cocinero, A. Lesarri, J. L. Alonso, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6469–6473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6311–6315.
- [17] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 4072–4084.
- [18] J. M. L. J. Reinartz, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 346–351.
- [19] F. Filsinger, K. Wohlfart, M. Schnell, J.-U. Grabow, J. Küpper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 666–673.