

- [54] G. Köbrich u. D. Merkel, *Angew. Chem.* **82**, 257 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 243 (1970); G. Köbrich, D. Merkel u. K.-W. Thiem, *Chem. Ber.* **105**, 1683 (1972).
- [55] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1269.
- [56] G. L. Closs u. V. N. M. Rao, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4116 (1966).
- [57] G. Köbrich u. W. Werner, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2181.
- [58] Übersichten über nucleophile Acylierungen: D. Seebach, *Angew. Chem.* **81**, 690 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 639 (1969); *Synthesis* **1969**, 17.
- [59] A. Kirrmann, P. Duhamel u. R. Nouri-Bimorghi, *Liebigs Ann. Chem.* **691**, 33 (1966); Übersicht: R. N. McDonald u. B. S. Thyagarajan: *Mechanisms of Molecular Migrations*. Interscience, New York 1971, S. 67ff.
- [60] a) J. A. Deyrup u. R. B. Greenwald, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 321; b) G. Cainelli, A. U. Ronchi, F. Bertini, P. Grasselli u. G. Zubiani, *Tetrahedron* **27**, 6109 (1971).
- [61] G. Köbrich u. H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **100**, 3371 (1967); *Angew. Chem.* **79**, 50 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 74 (1967).
- [62] G. Wittig, L. Gonsior u. H. Vogel, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 1 (1965); H. Jäger u. G. Hesse, *Chem. Ber.* **95**, 345 (1962).
- [63] A. Suzuki, N. Miyaura u. M. Itoh, *Tetrahedron* **27**, 2775 (1971).
- [64] H. C. Brown, B. A. Carlson u. R. H. Prager, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2070 (1971).
- [65] G. Köbrich, H. Fröhlich u. W. Drischel, *J. Organometal. Chem.* **6**, 194 (1966); H. Fröhlich, Dissertation, Universität Heidelberg 1964; M. Fariborz, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1968.
- [66] a) G. Köbrich u. H. Büttner, *Tetrahedron* **25**, 883 (1969); b) G. Köbrich u. H. Büttner, *Naturwissenschaften* **54**, 491 (1967).
- [67] a) G. Köbrich u. H. Büttner, *Tetrahedron* **25**, 2223 (1969); b) J. Organometal. Chem. **18**, 117 (1969).

## Intermolekulare Wechselwirkungen: van-der-Waals-Moleküle<sup>[\*\*]</sup>

Von George E. Ewing<sup>[\*]</sup>

Experimente unter Benutzung von Elektronenbeugung, Spektroskopie im optischen und Infrarot-Bereich sowie Massenspektroskopie haben in jüngster Zeit überzeugende Beweise für die Existenz von gebundenen Zuständen in der Gasphase – von  $(Ar)_2$ ,  $(H_2)_2$ ,  $(O_2)_2$ ,  $(NO)_2$  und anderen einfachen Dimeren – erbracht. Die Stärke der Bindung dieser „van-der-Waals-Moleküle“ ist hundertmal geringer als die gewöhnlicher chemischer Bindungen. Aus den Untersuchungen gehen Informationen über die Struktur und Stabilität solcher Spezies hervor und sie ermöglichen neue Einblicke in die Natur schwacher intermolekularer Wechselwirkungen.

### 1. Einleitung

Die Erforschung intermolekularer Wechselwirkungen wurde stets mit großer Aktivität betrieben. Fortschrittsberichte über dieses Gebiet werden jährlich publiziert<sup>[1–4]</sup>. Zweck der experimentellen und theoretischen Arbeiten ist es, die Form des intermolekularen Potentials näher zu charakterisieren.

Dieses Ziel kann einmal durch Messungen makroskopischer Größen, wie Virialkoeffizienten und Transportgrößen bei Gasen oder andere physikalischen Eigenschaften bei Festkörpern und Flüssigkeiten, die zu Parametern der Potentialfunktion führen, erreicht werden. Aber auch theoretische Studien und besonders Molekularstrahlexperimente tragen vom Mikroskopischen her zur Vervollständigung des Bildes bei.

In neuerer Zeit sind nun einige Veröffentlichungen über Moleküle erschienen, die durch schwache, intermolekulare Kräfte verbunden sind. Die Eigenschaften solcher „van-der-Waals-Moleküle“, die einen direkten Zugang zum Studium der intermolekularen Wechselwirkungen eröffnen, werden in diesem Beitrag behandelt.

Da theoretische Arbeiten über intermolekulare Wechselwirkungen häufig diskutiert werden, sind nur solche im Kapitel „Theoretische Aspekte“ (Abschnitt 2) aufgeführt, die sich unmittelbar mit van-der-Waals-Molekülen befassen. Experimentelle Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Besser als eine flüchtige Zusammenfassung aller Befunde erscheint die eingehende Darlegung einiger Beispiele. Sie soll dem Leser einen Einblick in die aktuellen Möglichkeiten geben, van-der-Waals-Moleküle zu untersuchen. Die Diskussion soll im wesentlichen auf kleine van-der-Waals-Moleküle beschränkt bleiben, mit schwachen Wechselwirkungskräften zwischen Atomen (z. B.  $Ar_2$ ,  $RbKr$ ) oder zweiatomigen Molekülen (z. B.  $(H_2)_2$ ,  $(HCl)_2$ ,  $(NO)_2$ ). Dazu gehören Dispersionskräfte und elektrische Multipolwechselwirkungen ebenso wie Wasserstoffbrücken. Die darauf zurückgehenden Bindungsstärken sind hundertmal kleiner als die normalen chemischen Bindungen.

### 2. Theoretische Aspekte

Es ist sehr wichtig, zu Anfang eine genaue Definition eines van-der-Waals-Moleküls zu geben. Bei der Wechselwirkung von Molekülen in der Gasphase kann man drei Typen von binären Gebilden unterscheiden: Stoßpaare, metastabile und gebundene Dimere<sup>[5–7]</sup>. Abbildung 1 illustriert dies für Atome, deren Wechselwirkungspotential  $V(r)$  nur

[\*] Prof. Dr. G. E. Ewing  
Department of Chemistry  
Indiana University  
Bloomington, Indiana 47401 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit (Contribution No. 2049) wurde von der National Science Foundation, GP 27269, unterstützt.

vom Abstand  $r$  abhängt. Besitzt das Paar einen Drehimpuls, charakterisiert durch die Rotationsquantenzahl  $L$ , so setzt sich das effektive Potential  $V_{\text{eff}}$  aus dem Wechselwirkungspotential  $V(r)$  und einem Zentrifugalkpotential zusammen:

$$V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{L(L+1)}{r^2}$$

wobei  $\mu$  die reduzierte Masse der Atome und  $\hbar$  die Planck-Konstante bedeutet. Das Zentrifugalkpotential ist stets positiv und dadurch abstoßend, da bei einem rotierenden Paar die Zentrifugalkraft gegen jede mögliche anziehende van-der-Waals-Kraft wirkt. Wechselwirkende Atome ohne Drehimpuls ( $L=0$ ;  $V_{\text{eff}}=V(r)$ ) sind in Abbildung 1 links dargestellt.

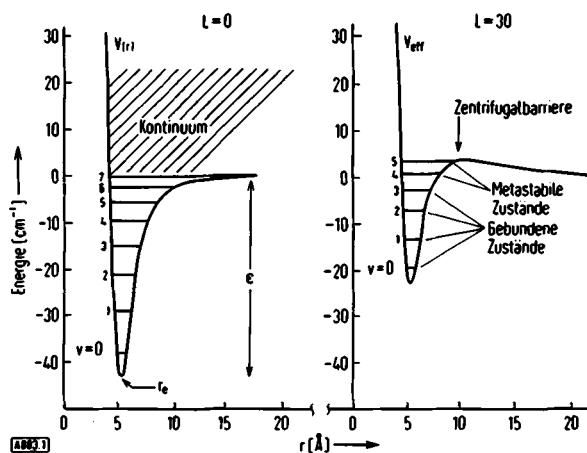


Abb. 1. Intermolekulare Potentiale und deren Zustände für Atome. Die linke Seite der Abbildung veranschaulicht die gegenseitige Wechselwirkung von Paaren ohne Drehimpuls ( $L=0$ ). Das Minimum der Potentialkurve erscheint beim Abstand  $r_e$ . Die Topftiefe beträgt  $\epsilon$ . Den Zuständen im Kontinuum entsprechen Zusammenstöße. Unterhalb der Dissoziationsgrenze existieren gebundene Zustände des nichtrotierenden van-der-Waals-Moleküls.

Die rechte Seite der Abbildung zeigt ein Paar mit Drehimpuls (z. B.  $L=30$ ). Atome über der Zentrifugalbarriere stoßen nur flüchtig zusammen. Für das rotierende van-der-Waals-Molekül existieren unter der Zentrifugalbarriere diskrete Zustände. (Die Werte wurden [14] entnommen. Die Energiezustände für  $L=0$  wurden mit einem Morse-Potential berechnet [15].)

Zwei Atome, die sich im Potentialtopf auf einem der Schwingungsniveaus unterhalb der Dissoziationsgrenze befinden, sind gebundene Dimere. Die Schwingungsniveaus werden durch die Quantenzahl  $v$  charakterisiert. Atome im Kontinuumsbereich oberhalb der Dissoziationsgrenze sind Stoßpaare.

Rotieren die wechselwirkenden Atome, d. h.  $L \neq 0$ , so erscheint im Potentialverlauf ein absolutes Maximum (Zentrifugalbarriere). Dimere unter der Dissoziationsgrenze sind weiterhin stabil. Dimere über der Dissoziationsgrenze, aber unterhalb dieses Maximums sind metastabil. Aus der Sicht der klassischen Mechanik wären auch diese stabil, die Quantenmechanik erlaubt jedoch einen Durchgang durch den Potentialwall (Tunneleffekt).

Die Bildung eines gebundenen Zustandes ohne Drehimpuls, d. h.  $L=0$ , kann nur erfolgen, wenn zwei sich im Kontinuumsbereich annähernde Atome in Anwesenheit eines dritten Atoms oder Moleküls zusammenstoßen. Dieses

dritte Teilchen führt die überschüssige kinetische Energie ab und ermöglicht es so, daß die zusammengestoßenen Teilchen auf einen der diskreten Zustände im Potentialtopf fallen. Für  $L \neq 0$  ist ein drittes Teilchen ebenfalls erforderlich, wenn das Stoßpaar mehr kinetische Energie besitzt, als der Höhe der Zentrifugalbarriere entspricht. Nähern sich die Teilchen jedoch unterhalb des Maximums, aber oberhalb der Dissoziationsgrenze, kann ein metastabiles Dimer in Abwesenheit eines dritten Teilchens durch den Tunneleffekt erzeugt werden, wenn die Energie mit einem metastabilen Niveau übereinstimmt. Schließlich können sich unmittelbar über der Zentrifugalbarriere „Resonanzen“ einstellen, die physikalisch eine mehrmalige Drehung des Stoßpaars und nachfolgende Dissoziation bedeuten.

Die Erweiterung obiger Definitionen auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei- oder mehratomigen Molekülen, bei denen das Potential noch von der Orientierung zueinander abhängt, geschieht analog, ist aber außerordentlich kompliziert.

Im folgenden sollen unter van-der-Waals-Molekülen nur metastabile und gebundene Dimere verstanden werden. Moleküle, die sich im Kontinuumsbereich des Potentials über der Zentrifugalbarriere oder – im Fall  $L=0$  – über der Dissoziationsgrenze befinden, werden Stoßpaare genannt.

Eine Vielzahl von Potentialfunktionen kann intermolekulare Wechselwirkungen mathematisch ausdrücken. Bei den experimentellen Untersuchungen an van-der-Waals-Molekülen werden zur Auswertung der Daten häufig winkelabhängige Potentialfunktionen herangezogen. Für komplexe Systeme mit Winkelabhängigkeit des Potentials (entsprechend der relativen Orientierung der Komponenten) wird die Auswertung im allgemeinen zu kompliziert, um nähere Aussagen über das intermolekulare Potential zu erhalten.

Eine außerordentlich brauchbare Beschreibung intermolekularer Wechselwirkung ist das winkelunabhängige Lennard-Jones-(6-12)-Potential

$$V(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_e}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

wobei  $\epsilon$  die Topftiefe und  $r_e$  den Minimumsabstand angibt. Für einige Atome und Moleküle sind die Werte der Lennard-Jones-Parameter in Tabelle 1 zusammengefaßt. Diese Werte sind nicht aus Untersuchungen an van-der-Waals-

Tabelle 1. Lennard-Jones-(6-12)-Parameter für einige typische van-der-Waals-Wechselwirkungen (nach [8]).

System	$\epsilon/k$ [°K]	$R\epsilon/k$ [cal/mol]	$\epsilon/bc$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$r_e$ [Å]
He–He	10.22	20.31	7.10	2.869
H <sub>2</sub> –H <sub>2</sub>	37.00	73.53	25.72	3.287
Ar–Ar	119.8	238.1	83.27	3.822
Xe–Xe	221	439	154	4.602
N <sub>2</sub> –N <sub>2</sub>	95.05	188.9	66.07	4.151
O <sub>2</sub> –O <sub>2</sub>	117.5	233.5	81.67	4.02
NO–NO	131	260	91.05	3.56
Cl <sub>2</sub> –Cl <sub>2</sub>	357	709	248	4.619
J <sub>2</sub> –J <sub>2</sub>	550	1093	382	5.592
HCl–HCl	360	715	250	3.710
HJ–HJ	324	644	225	4.628

Molekülen, sondern aus thermodynamischen Daten bestimmt werden. Nicht-kugelsymmetrische Moleküle sind ebenfalls aufgeführt, obwohl sie eigentlich nicht durch das winkelunabhängige Lennard-Jones-Potential beschrieben werden können. Denn wir werden anhand der Experimente sehen, daß die winkelabhängige Wechselwirkung für manche dieser Moleküle (insbesondere bei tiefer Temperatur) eine wesentliche Rolle spielt. Ein Lennard-Jones(6-10)-Potential wird öfters benutzt, da es den mathematischen Aufwand vereinfacht. Auch eine Anzahl anderer Potentialfunktionen wird vorgeschlagen<sup>[8]</sup>.

Sehr nützlich bei der Auswertung spektroskopischer Daten ist das Morse-Potential<sup>[9]</sup>

$$V(r) = \epsilon [(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 - 1] \quad (2)$$

das die drei Parameter  $\epsilon$ ,  $r_e$  und  $\beta$  enthält. Der Hamilton-Operator mit diesem Potential ist durch die Quantenmechanik analytisch lösbar. Die aus dem Morse-Potential für  $L=0$  resultierenden Schwingungsniveaus (in  $\text{cm}^{-1}$ ) sind gegeben durch

$$\begin{aligned} G(v) &= \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \\ \omega_e &= \frac{\beta}{\pi c} \sqrt{\frac{\epsilon}{2\mu}}; \quad x_e = \frac{\hbar c}{4\epsilon} \omega_e \end{aligned} \quad (3)$$

Die Schwingungsniveaus werden vom Topfboden aus berechnet. Wenn so  $G(v)$  für die verschiedenen Niveaus bekannt ist, können  $\epsilon$  und  $\beta$  ermittelt werden. Entnimmt man den Wert  $r_e$  anderen Messungen, so läßt sich das Potential aus spektroskopischen Daten vollständig bestimmen.

Die Energiezustände von van-der-Waals-Molekülen sind schon mehrfach berechnet worden. Unter Benutzung eines Lennard-Jones-(6-12)-Potentials fand Cashion<sup>[10]</sup> numerische Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung für Zustände mit Schwingungs- und Rotationsenergie. Die von ihm hergeleitete Formel drückt die Energie  $T(v, L)$  eines Zustandes mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  und der Rotationsquantenzahl  $L$  durch Koeffizienten  $Y_{ij}$  aus:

$$T(v, L) = \sum_{i,j} Y_{ij}(v + \frac{1}{2})^i L^j (L + 1)^j \quad (4)$$

Jeder der berechneten 18 Koeffizienten  $Y_{ij}$  läßt sich durch die Parameter  $\epsilon$  und  $r_e$  des Lennard-Jones-Potentials darstellen. Ein Tischrechner oder ein kleiner Computer reicht aus, um dann die einzelnen Zustände mit großer Genauigkeit zu berechnen. Bei aller Nützlichkeit dieser Formel und der Leichtigkeit, mit der Energiezustände so zahlenmäßig bestimmt werden können, darf aber nicht vergessen werden, daß ein van-der-Waals-Molekül, das einem Lennard-Jones-(6-12)-Potential gehorcht, nur ein hypothetisches Gebilde ist.

Cashion gibt auch die Anzahl der gebundenen und metastabilen Zustände für einige van-der-Waals-Moleküle an. Für  $(O_2)_2$  hat der ( $L=0$ )-Zustand 7 verschiedene Schwingungsniveaus. Da die Zentrifugalbarriere die Tiefe des Potentialtopfes vermindert (siehe Abb. 1), haben höhere

L-Zustände weniger Schwingungsniveaus. Die Gesamtzahl aller L- und v-Zustände von  $(O_2)_2$  beträgt 140. Die Anzahl der Energieniveaus reicht von 1 für  $(He)_2$ , 2 für  $(H_2)_2$ , 171 für  $(Ar)_2$  bis zu über 10000 für  $(J)_2$ . Die für  $(He)_2$  erhaltene Zahl ist besonders interessant, da die Existenz eines Bindungszustandes kritisch von den gewählten Werten für  $\epsilon$  und  $r_e$  abhängt.

Die einzelnen gebundenen Zustände lassen sich auch auf andere Weise berechnen. So kann das Morse-Potential benutzt werden, um intermolekulare Wechselwirkung in der Gasphase zu beschreiben; die Schwingungszustände folgen aus Gl. (3)<sup>[10-12]</sup>. Störungs-, Variations- und WBK-Rechnungen führen ebenfalls zu Bindungszuständen<sup>[6, 13-15]</sup>.

Aus der Verteilung der Energiezustände eines van-der-Waals-Moleküls kann die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Dimerisation  $A + A \rightleftharpoons A_2$  bestimmt werden<sup>[15, 16]</sup>. Sie läßt sich über die Zustandssummen  $Q_A$  für die Monomeren und  $Q_{A_2}$  für die Dimeren berechnen nach

$$K = \frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{(Q_{A_2}/V)}{(Q_A/V)^2} e^{-\epsilon/kT} \quad (5)$$

worin [ ] die Konzentration in mol/l angibt. Ist A ein  ${}^1S_0$ -Atom, so liefert nur die Translationsenergie einen Beitrag zur Zustandssumme:

$$Q_A = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

mit  $m_A$  als Masse von A und V als Volumen des Systems. Die Zustandssumme für Dimere  $A_2$  entspricht

$$Q_{A_2} = \frac{(4\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} V \cdot \sum_{v,L} e^{-T(v,L)/kT}$$

wobei in der Summe die Kern-Spin-Symmetrie berücksichtigt werden muß. Eine Anzahl von Vereinfachungen ermöglicht die Berechnung dieser Funktion sowie der Gleichgewichtskonstante K. Dabei ist eventuell zwischen metastabilen und stabilen Dimeren zu unterscheiden.

Stogryn und Hirschfelder<sup>[6]</sup> veröffentlichten Berechnungen unter Benutzung einer klassischen Zustandssumme mit gesonderter Behandlung von metastabilen und stabilen Dimeren. Ihre Ergebnisse vermitteln eine Vorstellung von den geringen Konzentrationen an Dimeren, selbst unter Bedingungen, die ihre Bildung begünstigen.

Als Beispiel sei Argon bei 120°K betrachtet. Die Topstiefe beträgt dann etwa  $\epsilon/k$ . Bei einer Konzentration von  $[Ar] = 1/22.4 \text{ mol l}^{-1}$  (dies entspricht 1 atm bei Normalbedingungen), sind nur 0.35 bzw. 0.16% der Ar-Atome stabil bzw. metastabil dimerisiert. Konzentrationen an van-der-Waals-Molekülen wurden auch für Alkalimetall-Edelgas-Paare<sup>[14-15]</sup> und andere einfache Systeme<sup>[11, 12, 17]</sup> berechnet.

Die Lebensdauer der Metastabilen wurde für eine Reihe von Systemen nach der WBK-Methode abgeschätzt. Dabei wurde von einem winkelunabhängigen intermolekularen Wechselwirkungspotential ausgegangen<sup>[6, 14]</sup>. Für  $Ar_2$  reicht die mittlere Lebensdauer der metastabilen Zustände von

$10^{-11}$  bis gut über  $10^{10}$  s<sup>[6]</sup>. Da die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen bei 1 atm und Raumtemperatur in der Größenordnung  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  s beträgt, werden die meisten metastabilen Moleküle eher bei Zusammenstößen als durch Tunneln durch die Zentrifugalbarriere dissoziieren.

Für das Beispiel aus Abbildung 1 ( $L = 30$  von RbAr) hat Baylies für den ( $v=4$ )-Zustand eine Lebensdauer von  $9 \cdot 10^4$  s berechnet<sup>[14]</sup>; für den ( $v=5$ )-Zustand, der dicht unter dem Maximum des Potentials liegt, beträgt die mittlere Lebensdauer jedoch nur noch  $3 \cdot 10^{-10}$  s.

Bisher haben wir uns fast ausschließlich mit aus Atomen entstehenden van-der-Waals-Molekülen befaßt. Bei Dimeren aus Molekülen – z. B. HCl·Ar, (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – wird auch oft angenommen, daß ein winkelunabhängiges Potential ausreicht, um die intermolekularen Wechselwirkungen zu beschreiben. In manchen Fällen führt diese Annahme zu guten Annäherungen. Aber wir werden noch sehen, daß eine erfolgreiche Auswertung der Spektren so nur beschränkt möglich ist: Bei freier Rotation der beiden Moleküle des Dimeren (z. B. (H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ist die Winkelabhängigkeit des Potentials vernachlässigbar. Eine feste Orientierung der beiden Molekül-Komponenten hingegen (z. B. (NO)<sub>2</sub>), führt zu einem beträchtlich winkelabhängigen Potential. Zwischen diesen beiden „Grenzfällen“ gestaltet sich die Untersuchung der van-der-Waals-Moleküle außerordentlich komplex.

Zweck dieses Abschnittes ist es, einige gemeinsame Merkmale der van-der-Waals-Moleküle herauszustellen. Die extreme Schwäche ihrer Bindungen impliziert Eigenschaften, die sie von gewöhnlichen Molekülen deutlich unterscheiden.

Die Dissoziationsenergie eines typischen Dimeren beträgt einige hundert cal/mol (vgl. Tabelle 1). Dieser Wert ist sehr viel kleiner als der gewöhnlicher chemischer Bindungen. Selbst bei Temperaturen, wo die kinetische Energie der Topftiefe vergleichbar wird, sind weniger als 1% des Gases bei 1 atm dimerisiert. Eine weitere Temperaturerniedrigung wird natürlich die Konzentration an Dimeren erhöhen, vorausgesetzt, daß sich die Dichte der Monomeren nicht ändert. Unter dem Kondensationspunkt fällt jedoch der Druck stark ab, so daß sich auch die Konzentration an Dimeren drastisch verringert, da sie quadratisch von der Dichte der Monomeren abhängt ( $[A_2] = K[A]^2$ ).

Diese Gründe legen es nahe, Nichtgleichgewichts-Techniken zur Herstellung von van-der-Waals-Molekülen anzuwenden. Da die Rotationsenergie vergleichbar mit der Topftiefe ist, werden die Konzentrationen gebundener und metastabiler Moleküle annähernd gleich sein.

Gewöhnliche Moleküle werden im allgemeinen in ihrem Schwingungsgrundzustand untersucht, weil höhere Zustände nur sehr schwach besetzt sind. Wegen ihres geringen Abstandes bei einem van-der-Waals-Molekül werden dort jedoch alle Schwingungsniveaus signifikant besetzt sein.

Man kann sich vorstellen, daß solche Eigenschaften zur experimentellen Untersuchung der van-der-Waals-Moleküle herausfordern. Darin findet sich aber zum Teil auch eine Erklärung dafür, warum mehr Information über diese interessanten Spezies gerade erst zugänglich geworden ist.

### 3. Elektronenbeugung

Ein ausgezeichnetes Verfahren zur direkten Untersuchung von van-der-Waals-Molekülen stammt von Audit, Rouault und Farges<sup>[18–21]</sup>. Sie benutzen dafür Elektronenbeugung an Molekularstrahlen. Komprimiertes Gas wird an einer Düse entspannt und strömt unter adiabatischer Abkühlung mit Überschallgeschwindigkeit aus (s. Abb. 2). Durch einen Abschäler und einen Kollimator wird daraus ein Molekularstrahl erzeugt. Ein senkrecht auftreffender Elektronenstrahl wird am Molekularstrahl gebeugt, die durch die Beugung entstehende Interferenzfigur auf einer photographischen Platte registriert. Das Ausmaß der Kondensation im Molekularstrahl hängt vom Anfangsdruck und von der Gastemperatur ab. Bei 50 atm Druck und Raumtemperatur können im Molekularstrahl Temperaturen bis 35°K erreicht werden. Je nach Anfangsbedingungen befinden sich im Molekularstrahl Monomere, Dimere, Polymere, flüssige und feste Teilchen.

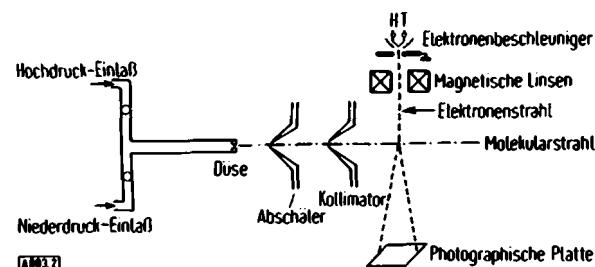


Abb. 2. Schematische Darstellung eines Elektronen-Diffraktometers für Molekularstrahlen im Überschallbereich. Das Gas wird an der Düse entspannt und adiabatisch abgekühlt. Der Gasstrom wird zu einem Molekularstrahl gebündelt. Er enthält van-der-Waals-Moleküle. Ein kreuzender Elektronenstrahl wird am Molekularstrahl gebeugt und das Interferenzmuster auf einer photographischen Platte festgehalten [18–21].

Das Beugungsbild der Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Molekularstrahls: Ein schwaches, strukturloses Bild bei niedrigen Drücken deutet auf die Beugung an Atomen hin. Bei höchsten Drücken ruft die Beugung an großen, geordneten Aggregaten (Tröpfchen) eine komplizierte Beugungsfigur hervor. Zwischen diesen beiden Extremen lassen van-der-Waals-Moleküle Beugungsbilder entstehen, die sich zum Teil einfach auswerten lassen. Sie werden durch die sogenannte Interferenzfunktion  $G(s)$  ausgedrückt, die für Dimere folgende Form annimmt

$$G(s) = 2 + 2 \frac{\sin sr}{sr} \quad (6)$$

wobei  $s = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$  der „Modul des Streuvektors“ genannt wird;  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Elektronenstrahls und  $\theta$  der Streuwinkel<sup>[22]</sup>. Die Interferenzfunktion ist außerordentlich einfach für die Beugung an Dimeren, da nur eine charakteristische Größe, der Bindungsabstand  $r$ , die Beugungsfigur bestimmt. Dieser kann daher leicht aus experimentellen Daten mit Gl. (6) errechnet werden.

Unter geeigneten Anfangsbedingungen befinden sich im Molekularstrahl 50% van-der-Waals-Moleküle. Die mit Gl. (6) berechnete Interferenzfunktion für  $\text{Ar}_2$  zeigt Abbildung 3<sup>[21]</sup>. Der daraus bestimmte Abstand der Atome beträgt  $r = 3.93 \pm 0.6 \text{ \AA}$  – ein Wert, der etwas größer ist als der aus dem Lennard-Jones-Potential ermittelte ( $r_e = 3.82 \text{ \AA}$ ; vgl. Tabelle 1), jedoch ist er über alle Schwingungszustände von  $\text{Ar}_2$ , die selbst bei tiefen Temperaturen stark besetzt sind, gemittelt. Die Erwartungswerte  $\langle r \rangle$ , für die ersten v Schwingungszustände wurden von Cashion<sup>[22]</sup> berechnet:  $\langle r \rangle_0 = 3.89$ ,  $\langle r \rangle_1 = 4.08$  und  $\langle r \rangle_2 = 4.31 \text{ \AA}$ . Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen aus der Elektronenbeugung gut überein.

Nicht nur die Lage der Maxima, sondern auch der Verlauf der Interferenzfunktion kann Aussagen über die Eigenschaften des van-der-Waals-Moleküls zulassen. Da die einzelnen Schwingungszustände des Moleküls etwas unterschiedliche Interferenzlängen besitzen, ist der Verlauf der Interferenzfunktion ein Maß für die Verteilung der Bindungsabstände. Berücksichtigt man diesen Effekt, so erhält die Interferenzfunktion die Form

$$G(s) = 2 + 2e^{-12s^2/2} \frac{\sin sr}{sr}$$

$I$  bedeutet die mittlere Schwingungsauslenkung.

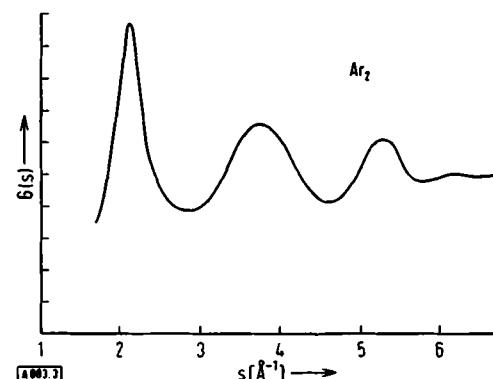


Abb. 3. Interferenzfunktion für  $\text{Ar}_2$  bei der Beugung von Elektronen an einem Molekularstrahl im Überschallbereich [21].

Die intensive Beugungsfigur für  $\text{Xe}_2$  erlaubt die Bestimmung von  $I$ <sup>[21]</sup>. Es ergibt sich  $I = 0.11 \text{ \AA}$  für den Bindungsabstand  $r = 4.41 \pm 0.3 \text{ \AA}$ . Der große Wert für  $I$  stimmt mit der Anharmonizität des Potentials und der Besetzung von vielen Schwingungszuständen im untersuchten Fall überein. Da die mittlere Schwingungsauslenkung von der Temperatur und der Form der Potentialfunktion abhängt, könnte eine Messung von  $I$  bei bekannter Temperatur der Charakterisierung van-der-Waals'scher Wechselwirkung dienen. Leider ist die effektive Schwingungstemperatur im Molekularstrahl ungewiß, so daß  $I$  nur benutzt werden kann, um die Parameter des Lennard-Jones-Potentials zu überprüfen.

Die Benutzung von Molekularstrahlen im Überschallbereich und der Elektronenbeugung zum Studium mehratomiger van-der-Waals-Moleküle erscheint vielverspre-

chend. Experimente mit  $\text{CO}_2$  lassen annehmen, daß im Molekularstrahl  $(\text{CO}_2)_2$  austritt<sup>[23]</sup>. Da hier das System komplizierter als bei Edelgasen ist, können die Daten bisher nur unvollständig ausgewertet werden. In naher Zukunft ist jedoch sicherlich mit der Aufklärung der Struktur derartiger Moleküle zu rechnen. Aus der bekannten Struktur kann sodann die Winkelabhängigkeit der intermolekularen Wechselwirkung abgeleitet werden. Hierzu sei auf eine neuere Veröffentlichung von Bonham et al.<sup>[24]</sup> über Untersuchungen an Dimeren und Polymeren mit festen Wasserstoffbrücken mittels Elektronenbeugung hingewiesen. Einige der wichtigsten Informationen über polyatomare van-der-Waals-Moleküle sind künftig zweifellos von der Methode der Elektronenbeugung zu erwarten.

#### 4. Spektroskopie

Eines der eindrucksvollsten Beispiele für die Brauchbarkeit der Spektroskopie zur Untersuchung von van-der-Waals-Molekülen ist die Arbeit von Tanaka und Yoshino<sup>[25]</sup> über  $\text{Ar}_2$ . Der Grundzustand von Argon ist  $3p^6 - 1S_0$ . Bei Anregung wird ein p-Elektron in ein höheres unbesetztes Atomorbital gehoben. Diesen Übergängen entspricht bei Raumtemperatur für gasförmiges Argon unter geringem Druck eine Absorption im Vakuum-UV-Bereich; man beobachtet die gewöhnliche Linienabsorption eines Atoms. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs tritt jedoch eine Feinstruktur der Ar-Absorption auf, die durch Schwingungsübergänge in gebundenem  $\text{Ar}_2$  entsteht. Im langwelligen Bereich (System I, Abb. 4) läßt sich die molekulare Absorption durch einen Übergang  $^3\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$  beschreiben. Dabei entspricht der höhere Zustand des Dimeren einem Atom im niedrigsten angeregten Zustand  $3p^5 4s^1 - 3P_2^0$ , während das andere Atom im Grundzustand vorliegt. Der untere Zustand des Dimeren ist zwei durch Dispersionskräfte zusammengehaltenen Atomen im Grundzustand zuzuordnen. Die Absorption eines Dimeren mit einem  $1S_0$ - und einem  $3P_1^0$ -Atom wird als System II bezeichnet.

Abbildung 4 zeigt die experimentellen Ergebnisse für beide Systeme. Auf der langwelligen Seite einer jeden Atomresonanzlinie sind die Schwingungsbandenköpfe der Dimeren deutlich zu erkennen. Für beide Systeme werden Übergänge von Schwingungsniveaus  $v'' = 0$  bis  $v'' = 4$  des Grundzustandes zu verschiedenen Schwingungsniveaus der angeregten Zustände beobachtet. Die Differenz zwischen Grund- ( $v'' = 0$ ) und erstem angeregten Schwingungszustand ( $v'' = 1$ ) von  $\text{Ar}_2$  wurde zu  $25.5 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Der Vergleich mit anderen beobachteten Bandensystemen führt zu sechs gebundenen Schwingungsniveaus für das Potential mit  $L = 0$ . Mit den spektroskopisch bestimmten Schwingungsabständen und einem angenommenen Gleichgewichtsabstand läßt sich das Morse-Potential für  $\text{Ar}_2$  konstruieren. Die daraus erhältliche Dissoziationsenergie beträgt  $\epsilon = 91.6 \text{ cm}^{-1}$  (262 cal/mol) und stimmt innerhalb 10% mit Werten aus anderen Messungen überein (vgl. Tabelle 1). Bruch und McGee<sup>[26]</sup> weisen darauf hin, daß der aus spektroskopischen Daten extrapolierte

Wert für  $\epsilon$  sehr stark vom angenommenen Potential abhängt und so um mehr als 10% differieren kann.

Die aus dem Spektrum bestimmten Lagen der Bandenköpfe decken sich nicht mit dem Potential  $L=0$ . Erst wenn eine Analyse der Rotationsstrukturen in den Banden

Weitere experimentelle und theoretische Forschung wird erforderlich sein, um die Spektroskopie an Alkalimetall-Fremdgas-Mischungen völlig zu verstehen.

Experimente mit „optischen Pumpen“ haben den Beweis für die Existenz von van-der-Waals-Molekülen in Alkali-

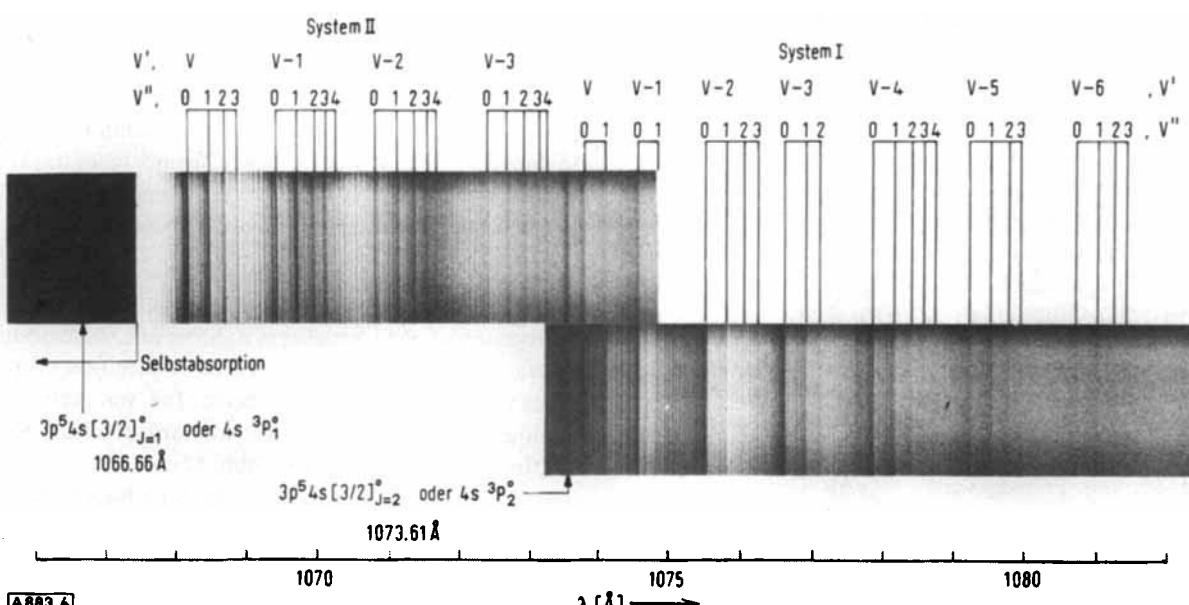


Abb. 4. Absorptionsspektrum von  $\text{Ar}_2$ . Die das Argon (10 Torr bei der oberen, 20 Torr bei der unteren Bildhälfte) enthaltende Kuvette wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Bereiche starker Absorption bei ca. 1066.66 und 1073.61 Å entsprechen Übergängen im Ar-Atom. Auf der langwirigen Seite dieser atomaren Übergänge erscheinen die Bandenköpfe der Schwingungsübergänge im  $\text{Ar}_2$ -Molekül [25].

der Dimeren möglich ist, wird man genauere Aussagen über das intermolekulare Potential machen können. Vakuum-UV-Untersuchungen an  $\text{Xe}_2$  und anderen Edelgasdimeren<sup>[27]</sup> werden zweifellos noch viele Informationen über diese van-der-Waals-Moleküle liefern.

Optische Absorptions- und Emissions-Messungen an anderen zweiatomigen van-der-Waals-Molekülen haben bisher noch keine eindeutigen Rückschlüsse auf die intermolekularen Wechselwirkungen ermöglicht. Diffuse Bandensysteme, die auf Übergänge in Stoßpaaren zurückzuführen sind, wurden bei  $\text{Hg}_2$ ,  $\text{Cd}_2$ ,  $\text{Zn}_2$  sowie anderen homonuklearen Molekülen beobachtet<sup>[28]</sup>. Eine schwache Feinstruktur wurde bei Absorptionsmessungen an  $\text{HgAr}$  gefunden, und eine genaue Auswertung machte wahrscheinlich, daß die absorbierenden Spezies gebundene Zustände sind, deren Energien durch ein angenommenes intermolekulares Potential ausgedrückt werden konnten<sup>[29]</sup>. Strukturierungen wurden auch bei anderen spektroskopischen Untersuchungen an Hg-Fremdgas-Mischungen beobachtet, jedoch noch nicht näher gedeutet<sup>[30]</sup>.

Über die Absorptions- und Emissions-Spektren von Alkalimetall-Fremdgas-Gemischen sind viele Arbeiten veröffentlicht worden<sup>[31–34]</sup>. Die Satellitenbanden zu beiden Seiten der Alkalimetall-Übergänge hängen von der Art des Fremdgases, von Druck und Temperatur in komplexer Weise ab. Die Deutung der Daten ist noch im Fluß, und wenn auch einige Merkmale auf Übergänge im van-der-Waals-Molekül zurückzuführen sind<sup>[35–36]</sup>, ist es doch evident, daß ein Großteil der Absorption Stoßpaaren zukommt<sup>[37]</sup>.

metall-Edelgas-Gemischen geliefert<sup>[38]</sup>. Dabei werden die sehr nahe beieinander liegenden Hyperfein-Niveaus des Alkalimetalls durch ein Magnetfeld aufgespalten und durch optisches Pumpen Nicht-Gleichgewichtszustände erzeugt. Dann wird die Relaxation, die Rückkehr in den Gleichgewichtszustand, gemessen. Die Relaxation kann bei Zusammenstößen mit anderen Atomen, normalerweise Edelgas, erfolgen.

Bei Untersuchungen an Rb-Kr wurden zwei Relaxationszeiten unterschieden<sup>[39–40]</sup>. Die eine,  $\tau_2$ , hat die Größenordnung  $10^{-12}$  s und entspricht der Stoßdauer. Die zweite,  $\tau_1$ , etwa  $10^{-8}$  s, läßt sich der Lebensdauer metastabiler oder gebundener Zustände zuordnen. Da aber die RbKr-Moleküle bei Stößen sehr leicht zerfallen, entspricht die gemessene Zeit der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen. Dies wird noch deutlicher durch die Tatsache, daß bei Zugabe eines Fremdgases, z. B. He,  $\tau_1$  kleiner wird.

Es ist schwer vorauszusagen, welche neuen Erkenntnisse aus Experimenten mit optischen Pumpen hervorgehen werden. Die Lebensdauer von van-der-Waals-Molekülen mit Alkalimetallen läßt sich nach diesem Verfahren immerhin sehr gut bestimmen.

Als besonders nützlich hat sich die Methode der stoß-induzierten Absorption erwiesen, die von Welsh et al.<sup>[41]</sup> entwickelt wurde. Homonukleare Moleküle wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  etc. besitzen kein Dipolmoment und deshalb auch keine erlaubte Dipol-Absorption im IR. Kommt jedoch eines dieser Moleküle in engen Kontakt mit einem anderen Molekül oder Atom, kann sein Quadrupolmoment im

Nachbarn ein Dipolmoment induzieren. Zusätzlich können sich überlappende Elektronenwolken eine Störung erfahren und im wechselwirkenden Molekül-Paar ein Dipolmoment erzeugen. Solche induzierten Dipole werden durch die Schwingungen und Rotationen der Moleküle moduliert, so daß IR-Absorption möglich ist.

Die Theorie zu dieser Absorption stammt von *van Kranendonk*<sup>[42]</sup>. Die Effekte sind gering, und daher sind optische Weglängen zwischen 10 und 100 m für eine messbare Absorption bei Gasen unter einem Druck von 1 atm erforderlich.

Die Erscheinung der Absorption hängt von der Natur der Paar-Wechselwirkung ab: Bei Stoßpaaren finden die Übergänge im Kontinuumsbereich über der Dissoziationsgrenze des intermolekularen Potentials statt und führen zu breiten, diffusen Absorptionsen. Übergänge im gebundenen van-der-Waals-Molekül mit diskreten Energieniveaus ergeben hingegen scharfe Absorptionsprofile (vgl. Abb. 1).

*Watanabe* und *Welsh*<sup>[43]</sup> wiesen spektroskopisch das  $(H_2)_2$ -Molekül nach. Es besitzt eine Dissoziationsenergie von nur 10 cal/mol<sup>[44]</sup>. Einen etwas stabileren Komplex bildet  $H_2$  mit Fremdgasen<sup>[45-47]</sup>. Als Beispiel ist in Abbildung 5 ein Teil des  $H_2$ -Ar-Spektrums<sup>[46]</sup> wiedergegeben. Die Absorption liegt im Grundschwingungsbereich von  $H_2$  mit den Rotationsübergängen  $J=0 \rightarrow J'=2(S_1(0))$  und  $J=1 \rightarrow J'=3(S_1(1))$ .

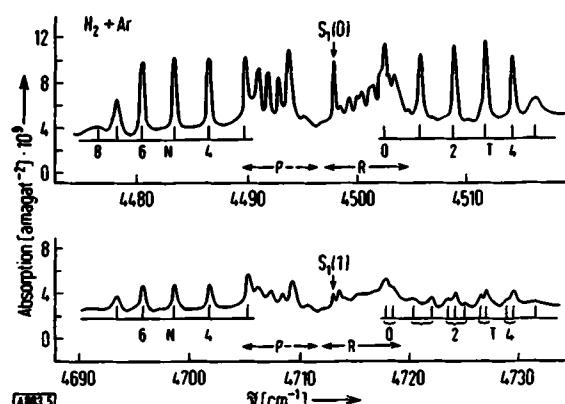


Abb. 5. IR-Spektrum von  $H_2$ -Ar. Die optische Weglänge beträgt 165 m. Die Gesamtdichte beläuft sich auf 1–2 Amagat (1 Amagat ist die Gasdichte bei 1 atm und 0°C) [46].

Der Übergang vollzieht sich vom Schwingungsgrundzustand von  $H_2$  zum ersten angeregten Schwingungszustand (bezeichnet mit  $\prime$ ). In Abwesenheit von Ar bestünde das gezeigte Spektrum lediglich aus zwei scharfen Signalen, deren Lage durch die Pfeile in Abbildung 5 markiert ist. Diese Absorption röhrt von den außerordentlich schwachen elektrischen Quadrupolübergängen her, die im  $H_2$  möglich sind. Ein breites Untergrund-Kontinuum wird durch die induzierte Absorption bei Stößen von  $H_2$  und Ar erzeugt. Die Fülle der beobachtbaren Feinstrukturen entsteht durch Absorption in gebundenen Zuständen von  $H_2$ -Ar.

Da die Bindungsenergie dieses Komplexes außerordentlich gering und  $H_2$  ein leichtes Molekül ist und die Nullpunktsschwingung einen wesentlichen Teil des intermole-

kularen Potentialtopfes einnimmt, ist nur der Zustand mit  $v=0$  in Abbildung 5 zu erkennen. Die Rotationsquantenzahl  $J$  kennzeichnet die innere Rotation von  $H_2$ ,  $L$  die Gesamtrotation von  $H_2$ -Ar. Die Auswahlregeln erlauben nur Übergänge mit  $\Delta L = +1$  und  $+3$ , d.h. R- bzw. T-Banden, sowie  $\Delta L = -1$  und  $-3$ , d.h. P- bzw. N-Banden (Abb. 5). Nach dieser Zuordnung kann aus den Rotationskonstanten der intermolekulare Abstand von  $H_2$ -Ar im ( $v=0$ )-Zustand bestimmt werden ( $r=3.94$  Å). Die beobachteten Energieniveaus  $T(v, L)$  können auch zur Bestimmung der Koeffizienten  $Y_{1j}$  von Gl. (4) benutzt werden. Da *Cashion*<sup>[10]</sup> diese  $Y_{1j}$ -Koeffizienten in Abhängigkeit von  $\epsilon$  und  $r_c$  des Lennard-Jones-(6-12)-Potentials angibt, gestatten die spektroskopischen Daten somit eine direkte Bestimmung dieser Parameter.

Die meisten Signale stellen Übergänge gebunden → gebunden von  $H_2$ -Ar dar, d.h., die Absorptionsen sind charakteristisch scharf. Bei Übergängen zu höheren  $L$ -Zuständen werden die Absorptionsen zunehmend breiter (z.B. Vergleich von  $T(5)$  und  $T(4)$  im oberen Teil von Abb. 5). Wenn der Komplex schneller rotiert, wird der Topf des effektiven Potentials flacher (s. Abb. 1) und der Zustand  $v=0$  rückt näher an das Maximum der Zentrifugalbarriere heran. Dann kann aber das Molekül plötzlich „tunneln“, mit dem Ergebnis, daß sich die Lebensdauer des van-der-Waals-Moleküls  $H_2$ -Ar verringert und die Niveaus verbreitert werden. Die diffusen Banden sind der Beweis für Übergänge gebunden → metastabil.

Die bisher diskutierten Erscheinungen sind in Einklang mit der Modellvorstellung, daß  $H_2$  frei im van-der-Waals-Molekül rotiert. Dies ist zu erwarten, wenn das intermolekulare Potential isotrop ist. Folgeerscheinungen anisotroper Wechselwirkung in  $H_2$ -Ar sind im unteren Teil von Abbildung 5 zu sehen: Aufspaltungen der T-Zweig-Linien als Ergebnis der Kopplung von  $J$  und  $L$ . Diese Kopplung wird durch die schwache, anisotrope Wechselwirkung zwischen der inneren Rotation von  $H_2$  im Komplex und der Rotation des gesamten Komplexes hervorgerufen.

Diese Fülle an spektroskopischer Information liefert nicht nur der Komplex  $H_2$ -Ar, sondern auch andere  $H_2$ - oder  $D_2$ -Edelgas-Komplexe<sup>[43, 45-47]</sup>. Die Auswertung der Daten gibt Aufschlüsse über die Größen  $\epsilon$  und  $r_c$  einer angenommenen intermolekularen Potentialfunktion. Ein sorgfältiger Vergleich der Spektren mit den Energitermen, die aus verschiedenen Potentialansätzen berechnet werden, zeigt, welche Funktion die intermolekulare Wechselwirkung am besten ausdrückt<sup>[48]</sup>. Da eine quantitative Erklärung der Aufspaltung von Rotationszuständen im van-der-Waals-Molekül noch nicht möglich ist, wird weitere theoretische Arbeit zweifellos wertvolle Informationen über die anisotropen Wechselwirkungen erbringen. Die spektroskopischen Befunde von *Welsh* et al. enthalten wahrscheinlich die weitestgehenden Aussagen, die sich über intermolekulare Wechselwirkungen für irgendein polyatomiges van-der-Waals-Molekül machen lassen.

Die Kopplung zwischen innerer Rotation und Gesamtrotation des Komplexes tritt bei  $H_2$ -CO oder  $H_2$ -N<sub>2</sub> deutlicher in Erscheinung als bei  $H_2$ -Edelgas-Komple-

xen<sup>[46, 47]</sup>. Bei H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> z.B. sind die Linien, die zu  $\Delta L$ -Übergängen gehören, diffus im Vergleich zu den scharfen Linien, die in Abbildung 5 für H<sub>2</sub>—Ar gezeigt sind. Es wird angenommen<sup>[47]</sup>, daß die innere Rotation von N<sub>2</sub> mit der Rotation des gesamten Komplexes koppelt, und daraus eine komplizierte Linienaufspaltung resultiert, die nicht vollständig aufgelöst werden kann. Weiterhin kann ein Transfer von Rotationsenergie von innerer Rotation des N<sub>2</sub> zur Gesamtrotation des Komplexes dessen Dissoziation durch Zentrifugalkräfte bewirken, was eine Verbreiterung der Linien und damit diffuse Absorption zur Folge hat. Eine derartige Dissoziation des van-der-Waals-Moleküls nach dem Übergang von Rotationsenergie wird auch durch massenspektroskopische Experimente bestätigt (vgl. Abschnitt 5).

Die Analyse des IR-Spektrums von (NO)<sub>2</sub><sup>[49]</sup> hat ergeben, daß dieses Dimer fast starr ist. Abbildung 6 zeigt das Spektrum von Stickstoffoxid im Bereich der NO-Grundschwingung. Spektrum A ist vom Gas bei Raumtemperatur und weist die gewöhnliche Schwingungs-Rotations-Feinstruktur von NO auf. Bei tiefen Temperaturen erscheinen jedoch Linienzüge um 1790 cm<sup>-1</sup>. Diese Absorption hängt quadratisch von der NO-Dichte ab, wie es zu erwarten wäre, wenn sie (NO)<sub>2</sub> zuzuordnen ist. Die Bandenform der Linien gleicht der nicht-aufgelösten Schwingungs-Rotations-Absorption eines fast symmetrischen Kreisels. Eine Auswertung dieser Bandenform sowie anderer beobachteter Absorptionscharakteristika legt die Annahme nahe, daß das Dimer cis-Konfiguration hat mit einem van-der-Waals-Bindungsabstand von  $r = 2.2 \pm 0.2$  Å und einem NNO-Winkel von ca. 90°.

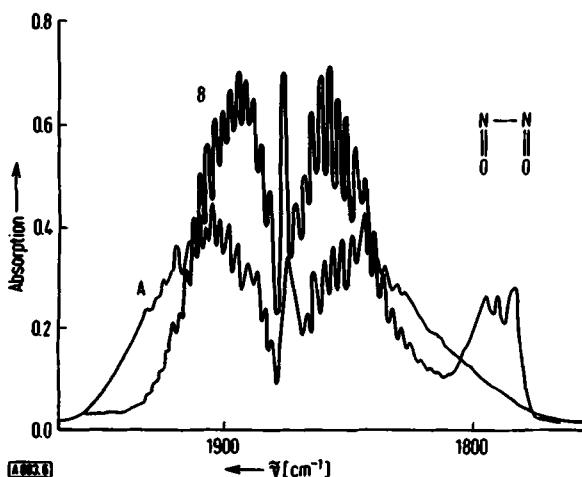


Abb. 6. IR-Spektrum von (NO)<sub>2</sub>. NO-Druck 480 Torr bei 298°K (A) und 270 Torr bei 270°K (B); optische Weglänge 6 cm. Spektrum A zeigt nur die gewöhnliche Schwingungs-Rotations-Absorption von NO bei Raumtemperatur. Bei Erniedrigung der Temperatur (B) erscheint bei ca. 1780 cm<sup>-1</sup> eine Absorption, die (NO)<sub>2</sub> zuzuordnen ist [49].

Dieses Molekül besitzt 3N - 6 = 6 Normalschwingungen. Zwei erscheinen bei hohen Wellenzahlen (1860 und 1790 cm<sup>-1</sup>) und gehören zur gleich- bzw. gegenphasigen Streckung zweier gekoppelter NO-Moleküle. Die anderen Absorptionen ( $\approx 100$  cm<sup>-1</sup>) entsprechen den Schwingungs-

formen der Streckung, Biegung und Torsion gegen die schwachen van-der-Waals-Kräfte. Da diese niedrigen Schwingungsniveaus noch bei tiefer Temperatur besetzt sind, wird das zu beobachtende Spektrum so kompliziert, daß eine genauere Bestimmung der Geometrie von (NO)<sub>2</sub> unmöglich ist.

Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dimer-Absorption gestattet die Abschätzung der Dissoziationsenergie zu  $\Delta E = 2450$  cal/mol. Leider entspricht  $\Delta E$  nicht der Größe  $\epsilon$ , wie Gl. (5) fordert.

Die Gleichgewichtskonstante K kann aus  $\Delta E$  und  $\epsilon$  nur berechnet werden, wenn die Zustandssummen bekannt sind<sup>[50]</sup>. Ein Vergleich der aus spektroskopischen Messungen erhaltenen geometrischen Daten und der verhältnismäßig großen Dissoziationsenergie mit den Werten von Tabelle 1 zeigt eine bemerkenswerte Unstimmigkeit. Dies weist auf die Schwierigkeiten hin, für manche Molekülsysteme aus thermodynamischen Daten geeignete Lennard-Jones-Potentiale zu finden. Die Diskrepanz wird dadurch bedingt, daß die Werte der Tabelle 1 aus Messungen bei Raumtemperatur hervorgegangen sind. Moleküle, die bei Raumtemperatur zusammenstoßen, nähern sich unter willkürlichen Orientierungen, so daß sich in diesem Fall die intermolekulare Wechselwirkung durch ein isotropes Lennard-Jones-Potential ausdrücken läßt. Bei tiefen Temperaturen gewinnt aber die winkelabhängige Wechselwirkung von gebundenen und stoßenden Teilchen zusehends an Bedeutung und begünstigt solche Orientierungen, die die intermolekularen Anziehungskräfte anwachsen lassen. Zugleich wird der Potentialtopf tiefer und der intermolekulare Abstand im Potentialtopf kleiner.

Eine sorgfältige Prüfung der Tieftemperatureigenschaften eines Gases offenbart die Existenz von Dimeren und führt zu Bildungsenergien, die in guter Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten sind<sup>[51-53]</sup>.

Das Tieftemperaturverhalten von NO ist deutlich anders als das von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, was die Vermutung nahelegt, daß die Bindung in (NO)<sub>2</sub> wesentlich stärker ist, als die Dispersionskräfte erwarten lassen<sup>[54]</sup>. Dies wurde auch durch theoretische Arbeiten bestätigt. Auf der Suche nach dem van-der-Waals-Molekül (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit induzierter IR-Absorption bei tiefen Temperaturen fanden wir ein starres Dimer, die Befunde lassen aber noch keine Strukturbestimmung zu<sup>[55]</sup>. Die Dissoziationsenergie von (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> stimmt mit dem Wert aus Tabelle 1 überein. Für gebundene Zustände von (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurden bisher noch keine IR-spektroskopischen Anhaltspunkte entdeckt<sup>[56]</sup>.

Durch IR-Untersuchungen wurden die Bildungsenergien von (HCl)<sub>2</sub>, HCl—Ar sowie anderen van-der-Waals-Molekülen aus der Kombination von Wasserstoffhalogeniden und Edelgasen bestimmt<sup>[57-60]</sup>. Die Wechselwirkung in (HF)<sub>2</sub> ist besonders wichtig, da sie das einfachste Beispiel für eine Wasserstoffbrückenbindung ist<sup>[61, 62]</sup>. Bei solchen Untersuchungen wurden zwischen den intensiven Schwingungs-Rotations-Linien der freien Wasserstoffhalogenide scharfe Absorptionen von gebundenen Dimeren nachgewiesen. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit ließen sich die Dissoziationsenthalpien dieser van-der-Waals-Moleküle bestimmen. Ein typischer Wert ist  $\Delta H = 2140$  cal/mol für (HCl)<sub>2</sub><sup>[58]</sup>. Eine Schwierigkeit

bei der Auswertung der Spektren liegt darin, daß einige Dimer-Absorptionen durch die intensiven Monomer-Absorptionen verdeckt werden.

Während bereits eine allgemeine Theorie für die Koppelungsvorgänge in van-der-Waals-Molekülen entwickelt wurde, hat die Analyse der spektroskopischen Befunde noch kein vollständiges Bild von der Geometrie oder Natur der winkelabhängigen Kräfte in diesen interessanten Spezies liefern können<sup>[63]</sup>.

Billingsley und Callear<sup>[64]</sup> berichteten über die Absorption von  $(NO)_2$ -Gas im fernen UV und berechneten eine Dissoziationsenergie, die mit den IR-Ergebnissen übereinstimmt<sup>[49]</sup>. Versuche, andere van-der-Waals-Moleküle anhand der Elektronenübergänge zu untersuchen, waren nicht sehr erfolgreich. Sie werden unter anderem dadurch erschwert, daß die erlaubten Übergänge der freien Moleküle die weniger starken Absorptionen der van-der-Waals-Moleküle überdecken. Diese Schwierigkeit kann vermieden werden, wenn solche Übergänge betrachtet werden, die für das Monomer verboten sind, aber im Dimeren durch die Anwesenheit der anderen Komponente induziert werden. Studien an  $(O_2)_2$ <sup>[65-68]</sup>,  $(Br_2)_2$ <sup>[69]</sup> und  $(J_2)_2$ <sup>[70]</sup> folgten diesem Weg.

Ein Beispiel ist die Untersuchung des verbotenen Sauerstoff-( $^1\Delta g \leftarrow ^3\Sigma g$ )-Überganges<sup>[67]</sup>. Die Stärke der Absorption hängt quadratisch vom  $O_2$ -Druck ab. Da die Auswahlregeln nicht mehr streng gültig sind, wenn ein  $O_2$ -Molekül sich mit einem anderen in Wechselwirkung befindet, gehört die beobachtete Bande zu  $(O_2)_2$ . Wird die Temperatur des gasförmigen Sauerstoffs erniedrigt, so nimmt die Absorption zu, da durch das anziehende intermolekulare Potential mehr Moleküllaggregate gebildet werden. Jedoch ist noch unklar, ob die Absorption durch  $(O_2)_2$  von Stoßpaaren oder von van-der-Waals-Molekülen herrührt. Das Absorptionsprofil ist breit, und eine Feinstruktur, die auf ein van-der-Waals-Molekül schließen läßt, konnte nicht beobachtet werden. Dies heißt natürlich nicht, daß kein gebundener Zustand für  $(O_2)_2$  existiert, denn die Theorie<sup>[6, 10]</sup> sowie IR-<sup>[55]</sup> und massenspektroskopische Untersuchungen (vgl. Abschnitt 5) sprechen für die Existenz solcher Zustände. Wie bereits früher diskutiert, sind für Stoßpaare breite Linien kennzeichnend. Jedoch können auch komplexe, sich überlappende Absorptionen von van-der-Waals-Molekülen bei ungenügender spektroskopischer Auflösung diffuse Spektren erzeugen. Deshalb wird die optische Absorption von gasförmigem  $O_2$  bei tiefen Temperaturen sicherlich teilweise durch gebundene Dimeren verursacht, nur können die spektroskopischen Messungen ihre Gegenwart nicht direkt bestätigen.

Bei der spektroskopischen Erforschung von  $(Br_2)_2$  und  $(J_2)_2$  hat man ebenfalls breite, strukturlose Absorptionsbanden gefunden<sup>[69, 70]</sup>. Ferner wurde festgestellt, daß bei gegebener Dichte an  $Br_2$  oder  $J_2$  die Absorption mit fallender Temperatur zunimmt, was die vermehrte Bildung von Dimeren vermuten läßt. Jedoch erhöht das anziehende intermolekulare Potential bei tieferer Temperatur die Wahrscheinlichkeit der Bildung sowohl von Stoßpaaren als auch von gebundenen Zuständen. Wie im Falle des  $(O_2)_2$  kann man aufgrund der breiten Absorptionsprofile

nicht zwischen Stoßpaaren und van-der-Waals-Molekülen unterscheiden.

Da die Gleichgewichtsbedingungen keine höheren Konzentrationen an van-der-Waals-Molekülen begünstigen, wurden andere experimentelle Methoden für spektroskopische Untersuchungen herangezogen.  $(HCl)_2$ <sup>[71]</sup> und  $(NO)_2$ <sup>[72]</sup> wurden beispielsweise in einer Matrix untersucht. Die Schwierigkeit dieser Methode liegt nun darin, daß die intermolekularen Kräfte der Matrix vergleichbar mit den van-der-Waals-Kräften der Moleküle sind, was beträchtliche strukturelle Unterschiede zwischen den Molekülen in der Gasphase und in der Matrix erwarten läßt. Außerdem werden Rotationen durch die Matrix behindert, so daß die Bandenform keinen Aufschluß mehr über die Struktur gibt. Schließlich lassen sich aus derartigen Messungen die Bindungsenthalpien nicht bestimmen, da beim Matrixeinschluß Nicht-Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Trotzdem haben diese Experimente wertvolle Informationen über einige der stabilsten van-der-Waals-Moleküle geliefert. Die Schwingungsfrequenzen von  $(H_2O)_2$  konnten nur durch diese Technik<sup>[73]</sup> bestimmt werden. Ebenso wurde festgestellt, daß die van-der-Waals-Bindung in  $(NO)_2$  eine N-N-Bindung ist<sup>[72]</sup>.

Molekularstrahlen im Überschallbereich lassen zwar niedrige Temperaturen erreichen, jedoch ist die Gesamt molekulkonzentration für eine gewöhnliche spektroskopische Absorptionsmessung zu gering. Wahrscheinlich wird sich die Absorptionsspektroskopie im Mikrowellenbereich in Verbindung mit einer massenspektroskopischen Analyse des Strahles in naher Zukunft als eine vielversprechende Technik erweisen<sup>[74]</sup>.

## 5. Massenspektroskopie

Neue Untersuchungen unter Verwendung der Massenspektroskopie waren bei der Bestimmung von Eigenschaften einfacher van-der-Waals-Moleküle sehr erfolgreich. Leckenby und Robbins<sup>[75]</sup> benutzten ein Gas-Reservoir mit kleiner Öffnung als Quelle für die Dimeren. Wenn die mittlere freie Weglänge des ausströmenden Gases vergleichbar mit dem Öffnungsduurchmesser ist, findet keine adiabatische Abkühlung wie bei den früher beschriebenen Molekularstrahlexperimenten statt. Das Vorratsgas kann geheizt oder gekühlt werden, so daß sich die Eigenschaften des Monomer-Dimer-Gleichgewichts im Reservoir bei verschiedenen Temperaturen direkt prüfen lassen.

Quantitative Messungen an Dimeren mittels Massenspektroskopie sind experimentell schwierig. Größte Sorgfalt muß auf die Unterscheidung von echten Dimeren aus dem Reservoir und solchen aus Ion-Atom-Reaktionen im Massenspektrometer verwandt werden. Genaue Dimensionierung des Vorratsgefäßes in Kombination mit Pumpen hohen Wirkungsgrades, die den Molekularstrahl aufrechterhalten, unterdrücken die Ion-Atom-Reaktionen. Die geringe Dimerenkonzentration erschwert eine quantitative Analyse. Ferner sind Absolutmessungen we-

gen der unsicheren Ionisationsquerschnitte nicht sehr zuverlässig.

*Leckenby und Robbins*<sup>[75]</sup> wiesen Dimere von CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar und Xe nach. Sie fanden, wie erwartet, daß die Dimerenkonzentration quadratisch vom Gasdruck abhängt. Die Temperaturabhängigkeit von (Ar)<sub>2</sub> gibt Abbildung 7 wieder. Sie stimmt zufriedenstellend mit den Berechnungen von *Stogryn* und *Hirschfelder*<sup>[6]</sup> überein. Den berechneten Konzentrationen für gebundene Zustände entspricht die Kurve „theor. (b)“, für gebundene und metastabile Zustände die Kurve „theor. (b.m.)“. Da die Flugzeit vom Reservoir zum Detektor etwa 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-6</sup> s beträgt, tragen die metastabilen Teilchen wesentlich zur gefundenen Dimerenkonzentration bei. Obwohl die Absolutmessungen nur bis auf einen Faktor 2 genau sind, gestatten die Relativkonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen eine Bestimmung der Bildungsenergie.

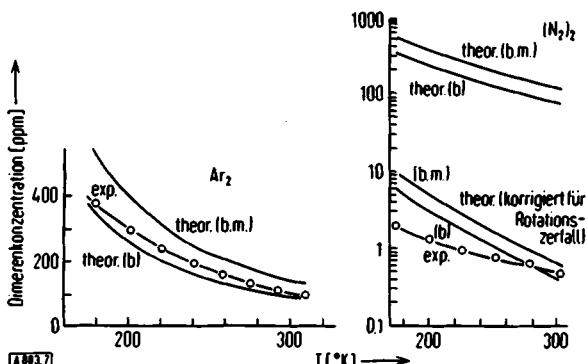


Abb. 7. Massenspektrometrisch bestimmte [75] und berechnete [6] Konzentration von Ar<sub>2</sub> sowie (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur.

Während die Übereinstimmung zwischen massenspektrometrischer Konzentrationsbestimmung und der Theorie von *Stogryn* und *Hirschfelder* bei Edelgasdimeren zufriedenstellend ist, stößt man auf eine große Diskrepanz bei der Untersuchung von van-der-Waals-Molekülen, die aus mehreren Atomen aufgebaut sind; z.B. liegen die gemessenen Konzentrationen für (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> um zwei Größenordnungen unter den theoretischen Voraussagen. *Leckenby* und *Robbins* entwarfen ein einfaches und überzeugendes Modell, um diese Abweichungen zu erklären. Es beruht darauf, daß in Gasen nur wenige Stöße für die Übertragung von Rotations- und Translations-Energie erforderlich sind<sup>[76]</sup>. Da ein van-der-Waals-Molekül als ein permanenter Stoßzustand aufzufassen ist, kann man erwarten, daß ein Übergang zwischen der Rotation der individuellen Moleküle im Dimer (z.B. N<sub>2</sub> in (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) und der Gesamtrotation des Dimers vorliegt. Übersteigt die gesamte Rotationsenergie beider Moleküle im Dimer die van-der-Waals-Bindungsenergie, so kann in kurzer Zeit diese Rotationsenergie in die Gesamtrotation übergehen und durch die Zentrifugalkräfte zur Dissoziation des van-der-Waals-Moleküls führen.

Berechnungen, die auf diesem Modell beruhen, ergeben eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Dimeren-

konzentrationen für polyatomare van-der-Waals-Moleküle. Die so berechneten (für Rotationszerfall korrigierten) Konzentrationen von (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> werden in Abbildung 7 mit gemessenen Konzentrationen verglichen. Ein solcher Typ von metastabilen van-der-Waals-Molekülen, der nur bei Dimeren aus Molekülen auftreten kann, wurde durch die IR-Spektren von H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>—CO (vgl. Abschnitt 4.) nachgewiesen.

Andere Autoren<sup>[77–80]</sup> untersuchten van-der-Waals-Moleküle in einem Molekularstrahl im Überschallbereich, der aus einem Gasbehälter unter hohem Druck austströmt. Da die damit einhergehende adiabatische Abkühlung sehr tiefe Temperaturen erzeugen kann, werden so neben Dimeren auch Polymere gebildet. Als Beispiel sei die Arbeit von *Milne* und *Greene*<sup>[81]</sup> erwähnt, die im Argon Cluster der Zusammensetzung (Ar)<sub>2</sub><sup>+</sup> bis (Ar)<sub>20</sub><sup>+</sup> nachwiesen.

Der Vorteil der Hochdruck-Quellen (bis 5 atm) ist es, daß so höhere Konzentrationen an aggregierten Spezies erreicht werden. Während dies für das Studium der Clusterbildung sehr interessant ist, sind quantitative Schlüsse auf die Gleichgewichtseigenschaften unsicher. Ist der Öffnungsdurchmesser der Düse größer als die mittlere freie Weglänge des Gases, tritt keine adiabatische Abkühlung ein. In diesem Falle sind die Aussagen über das Monomer-Dimer-Gleichgewicht brauchbar. Die Ergebnisse von *Milne* und *Greene* über Dimere aus Ar, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> stimmen mit denen von *Leckenby* und *Robbins* überein.

## 6. Schlußbemerkungen

Aus den hier aufgeführten Beispielen geht hervor, daß die Untersuchungen mit Elektronenbeugung, Spektroskopie im optischen sowie IR-Bereich und Massenspektroskopie an van-der-Waals-Molekülen viele Informationen über intermolekulare Wechselwirkungen liefern. Es ist zu erwarten, daß solche Experimente künftig nicht nur quantitative Aussagen über die isotrope Wechselwirkung zwischen Atomen, sondern auch über die anisotrope Wechselwirkung zwischen Molekülen ermöglichen werden.

Eingegangen am 10. Mai 1971 [A 883]  
Übersetzt von *H. Kneppé*, Göttingen

- [1] A. D. Buckingham u. B. D. Utting, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 21, 287 (1970).
- [2] C. Schlier, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 20, 191 (1969).
- [3] H. Margenau u. N. R. Kestner: *Theory of Intermolecular Forces*. Pergamon Press, Oxford 1969.
- [4] J. O. Hirschfelder: *Intermolecular Forces* (Advan. Chem. Phys. 12). Interscience, New York 1967.
- [5] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* 23, 617 (1955).
- [6] D. E. Stogryn u. J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* 31, 1531 (1959); 33, 942 (1960).
- [7] N. R. Davidson: *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York 1962.
- [8] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss u. R. B. Bird: *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York 1954.
- [9] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand, New York 1954.
- [10] J. K. Cashion, *J. Chem. Phys.* 48, 94 (1968).
- [11] N. Bernardes u. H. Primakoff, *J. Chem. Phys.* 30, 691 (1959).

- [12] E. Buluggiu u. C. Foglia, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 82 (1967).
- [13] J. E. Kilpatrick u. M. F. Kilpatrick, *J. Chem. Phys.* **19**, 930 (1951).
- [14] W. E. Baylis, *Phys. Rev. A1*, 990 (1970).
- [15] G. D. Mahan u. M. Lapp, *Phys. Rev. A19*, 19 (1969).
- [16] T. L. Hill: *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York 1956.
- [17] S. G. Reed, Jr., *J. Chem. Phys.* **20**, 208 (1952).
- [18] P. Audit u. M. Rouault, *C. R. Acad. Sci. Paris* **265 B**, 1100 (1967).
- [19] P. Audit u. M. Rouault, *Entropie* **18**, 22 (1967).
- [20] B. Raoult, J. Farges u. M. Rouault, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267 B**, 942 (1968).
- [21] P. Audit, *J. Phys. (Paris)* **30**, 192 (1969).
- [22] J. K. Cashion, zit. in [21].
- [23] A. Jaegle, A. Duguet u. M. Rouault, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267 B**, 1081 (1968).
- [24] R. A. Bonham u. R. L. Hilderbrandt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **22**, 279 (1971).
- [25] Y. Tanaka u. K. Yoshino, *J. Chem. Phys.* **53**, 2012 (1970).
- [26] L. W. Bruch u. I. J. McGee, *J. Chem. Phys.* **53**, 4710 (1970).
- [27] Sharanand, *Phys. Rev.* **160**, 67 (1967); *J. Quant. Spectry. Rad. Trans.* **8**, 1373 (1968).
- [28] W. Finkelnburg u. Th. Peters in S. Flügge: *Handbuch der Physik*, Bd. 28. Springer-Verlag, Berlin 1957.
- [29] A. Michels, H. de Kluiver u. C. A. ten Seldam, *Physica* **25**, 1321 (1959).
- [30] Siehe z. B.: H. E. Gunning, S. Penzes, H. S. Sandhu u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7684 (1969) sowie zit. Lit.
- [31] S. Y. Chen u. M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 20 (1957).
- [32] J. F. Kielkopf u. J. A. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **48**, 5570 (1968).
- [33] S. Y. Chen u. C. W. Fountain, *J. Quant. Spectry. Rad. Trans.* **4**, 471 (1964).
- [34] J. A. Gwinn, P. M. Thomas u. J. F. Kielkopf, *J. Chem. Phys.* **48**, 568 (1968).
- [35] L. Klein u. H. Margenau, *J. Chem. Phys.* **30**, 1556 (1959).
- [36] R. Herman u. L. Herman, *J. Quant. Spectry. Rad. Trans.* **4**, 487 (1964).
- [37] O. Jesimenko, *J. Chem. Phys.* **39**, 2457 (1963).
- [38] C. C. Bouchiat u. M. A. Bouchiat, *Phys. Rev. A2*, 1274 (1970).
- [39] M. Aymar, M. A. Bouchiat u. J. Brossel, *Phys. Lett.* **24 A**, 753 (1967).
- [40] M. A. Bouchiat, J. Brossel u. L. Pottier, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 817 (1967).
- [41] E. J. Allin, A. D. May, B. P. Stoicheff u. H. L. Welsh, *Appl. Opt.* **6**, 1597 (1967).
- [42] J. van Kranendonk, *Physica* **24**, 347 (1958).
- [43] A. Watanabe u. H. L. Welsh, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 810 (1964); *Can. J. Phys.* **43**, 818 (1965); **45**, 2859 (1967).
- [44] Dieser Wert 10 cal/mol entspricht der Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten gebundenen Zustand von  $(H_2)_2$  und der Dissoziationsgrenze des Wechselwirkungspotentials. Die Topftiefe beträgt 74 cal/mol. Der Unterschied ist der beträchtlichen Nullpunktsschwingung der leichten  $H_2$ -Moleküle zuzuschreiben.
- [45] A. Kudian, H. L. Welsh u. A. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **43**, 3397 (1965); A. Kudian u. H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **49**, 230 (1971).
- [46] A. R. W. McKellar u. H. L. Welsh, *J. Chem. Phys.* **55**, 595 (1971).
- [47] A. Kudian, H. L. Welsh u. A. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **47**, 1553 (1967).
- [48] R. G. Gordon u. J. K. Cashion, *J. Chem. Phys.* **44**, 1190 (1966); J. K. Cashion, *ibid.* **45**, 1656 (1966).
- [49] C. E. Dinerman u. G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **53**, 626 (1970); **54**, 3660 (1971).
- [50] T. A. Milne u. F. T. Greene, *J. Chem. Phys.* **47**, 3684 (1967).
- [51] R. L. Scott, *Mol. Phys.* **11**, 399 (1966).
- [52] E. A. Guggenheim, *Mol. Phys.* **10**, 401 (1966).
- [53] E. A. Guggenheim, *Mol. Phys.* **11**, 403 (1966).
- [54] B. M. Gimarc, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 266 (1970).
- [55] C. Long u. G. Ewing, *Chem. Phys. Lett.* **9**, 225 (1971).
- [56] De T. Sheng, Thesis, Indiana University, Bloomington 1971.
- [57] D. H. Rank, B. S. Rao u. T. A. Wiggins, *J. Chem. Phys.* **37**, 2511 (1962).
- [58] D. H. Rank, P. Sitaram, W. A. Glickman u. T. A. Wiggins, *J. Chem. Phys.* **39**, 2673 (1963).
- [59] D. H. Rank, W. A. Glickman u. T. A. Wiggins, *J. Chem. Phys.* **43**, 1304 (1965).
- [60] Vu-Hai u. B. Vodar, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **64**, 756 (1960).
- [61] D. F. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **3**, 473 (1959).
- [62] W. F. Herget, N. M. Gattar, R. J. Lovell u. A. H. Nielsen, *J. Opt. Soc. Am.* **50**, 1264 (1960).
- [63] S. Bratož u. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **42**, 1051 (1965).
- [64] J. Billingsley u. A. B. Callear, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 589 (1971).
- [65] V. I. Dianov-Klokov, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **16**, 409 (1964).
- [66] C. W. Cho, E. J. Allin u. H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **41**, 1991 (1963).
- [67] J. Robin, J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci. Lab. Bellevue (Paris) **10**, 89 (1959).
- [68] R. P. Bickensderfer u. G. Ewing, *J. Chem. Phys.* **51**, 873 (1969).
- [69] E. A. Ogryzlo u. B. C. Sanctuary, *J. Phys. Chem.* **69**, 4422 (1965).
- [70] M. Tamres, W. K. Duerksen u. J. W. Goodenow, *J. Phys. Chem.* **72**, 966 (1968); A. Passchier u. N. W. Gregory, *ibid.* **72**, 2697 (1968).
- [71] L. F. Kemper u. G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **45**, 1694 (1966).
- [72] W. A. Guillory u. C. E. Hunter, *J. Chem. Phys.* **50**, 3516 (1969).
- [73] M. Van Thiel, E. D. Becker u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **27**, 486 (1957).
- [74] T. Dyke, B. Howard u. W. Klemperer, Paper R 4, 26th Symp. Mol. Struc. Spectrosc., Ohio State University 1971.
- [75] R. E. Leckenby u. E. J. Robbins, *Nature* **207**, 1253 (1965); Proc. Roy. Soc. (London) **291 A**, 389 (1966).
- [76] J. D. Lambert in D. R. Bates: *Atomic and Molecular Processes*. Academic Press, New York 1962.
- [77] W. Henkes, *Z. Naturforsch.* **16 a**, 842 (1961); **17 a**, 786 (1962); J. Bauchert u. O. F. Hagen, *ibid.* **20 a**, 1135 (1965); O. F. Hagen u. W. Henkes, *ibid.* **20 a**, 1344 (1965).
- [78] F. T. Greene u. T. A. Milne: *Advances in Mass Spectrometry*. The Institute of Petroleum, London 1965, Bd. 3, S. 841.
- [79] J. Cuthbert, E. R. Preece u. A. H. Turnbull, *Appl. Spectrosc.* **19**, 18 (1965).
- [80] P. G. Bentley, *Nature* **190**, 432 (1961); R. E. Leckenby, E. J. Robbins u. P. A. Trevalion, *Proc. Roy. Soc. (London)* **280 A**, 409 (1964).
- [81] T. A. Milne u. F. T. Greene, *J. Chem. Phys.* **47**, 4095 (1967).