

# Zwischenmolekulare Kräfte – Ein Beispiel für das Zusammenwirken von Theorie und Experiment

Von Peter Schuster<sup>[\*]</sup>

Neue experimentelle Techniken und ausgedehnte ab-initio-Rechnungen ermöglichen eine bis ins Detail gehende Kenntnis von Aggregaten aus Atomen, kleinen Ionen und/oder kleinen Molekülen in der Gasphase, die durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Oft ergänzen sich Theorie und Experiment hinsichtlich der verlässlichen Aussagen. Die Ergebnisse an Komplexen aus drei oder mehr Bestandteilen sind zur Zeit noch fragmentarisch; trotzdem können einige Eigenschaften der kondensierten Phase auf dieser Basis erklärt werden.

## 1. Einleitung

Seit etwa zwei Jahrzehnten ist die Mehrheit der theoretisch tätigen Chemiker mit der Entwicklung und Erprobung von numerischen Rechenmethoden der Quantenchemie beschäftigt. Der Aufwand, der dabei getrieben wurde, war sehr groß, insbesondere, was die an Elektronenrechnern konsumierte Rechenzeit betrifft. Vornehmliches Ziel dieser Anstrengungen war es, möglichst genaue Näherungslösungen der Schrödinger-Gleichung für stationäre Zustände von Atomen, Molekülen und Molekülassoziaten zu erhalten. Heute zeichnen sich die Grenzen der Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden numerischen Methoden klar ab: Für die uns hier ausschließlich interessierenden elektronischen Grundzustände von Molekülen sind die rechentechnischen Probleme im großen und ganzen gelöst<sup>[1]</sup>. Dies gilt auch für die meisten Moleküleigenschaften. Das Haupthindernis, das sich einer allgemeinen Anwendung von genauen ab-initio-Berechnungen entgegenstellt, ist die Größe der zu untersuchenden molekularen Strukturen, welche die erforderlichen Rechenzeiten rasch ins Unermeßliche wachsen läßt.

Leicht sehen wir die zentrale Rolle ein, welche die zwischenmolekularen Kräfte in jeder molekularen Theorie der drei Aggregatzustände – Gase, Flüssigkeiten, Festkörper – spielen: In einer Welt ohne Anziehung zwischen den Molekülen existierten nur ideale Gase. Das Studium zwischenmolekularer Kräfte ist daher ein ungemein wichtiges, aber auch schwieriges Kapitel aus dem Grenzbereich zwischen Physik und Chemie, das den Möglichkeiten und Erfordernissen der quantenchemischen Rechenmethoden sehr entgegenkommt. Leicht zu interpretierende Meßergebnisse sind nur für die kleinsten und strukturell einfachsten Molekülassoziate zu erwarten, welche sich aus technischen Gründen nur allzuoft einer Untersuchung mit den einfacheren experimentellen Methoden entziehen. Es bedurfte ungeheurer experimenteller Anstrengungen und der Entwicklung neuer spektroskopischer Methoden, z. B. der „Molecular Beam Electric Resonance“-Spektroskopie<sup>[2]</sup> oder der Hochdruck-Massenspektroskopie<sup>[3]</sup>, um verlässliche Aussagen über einige einfache Aggregate aus kleineren Molekülen zu erhalten. An diesen kleinsten Systemen sind aber auch numerische Berechnungen nicht aussichtslos. Der jüngste Fortschritt wurde gerade dadurch erzielt, daß die „Vorhersagen“ oder „Vorausberechnungen“ der Theorie genau genug wurden, um für den Experimentator von Nutzen zu sein.

Am besten studiert sind zur Zeit die Wechselwirkungen zwischen Edelgasatomen oder zwischen unpolaren Molekülen. Wegen des weiterreichenden Interesses und weil es unserem Arbeitsgebiet entspricht, wollen wir uns hier vorwiegend auf die zwar schwieriger zu berechnenden, aber zu um so vielfältigeren Erscheinungsformen führenden Kräfte zwischen polaren Molekülen und/oder Ionen konzentrieren. Beispiele von Aggregaten aus unpolaren Teilsystemen werden wir nur erwähnen, wo dies unumgänglich erscheint. Ein paar neuere und ausführlichere Übersichten sind in <sup>[4]</sup> zusammengestellt.

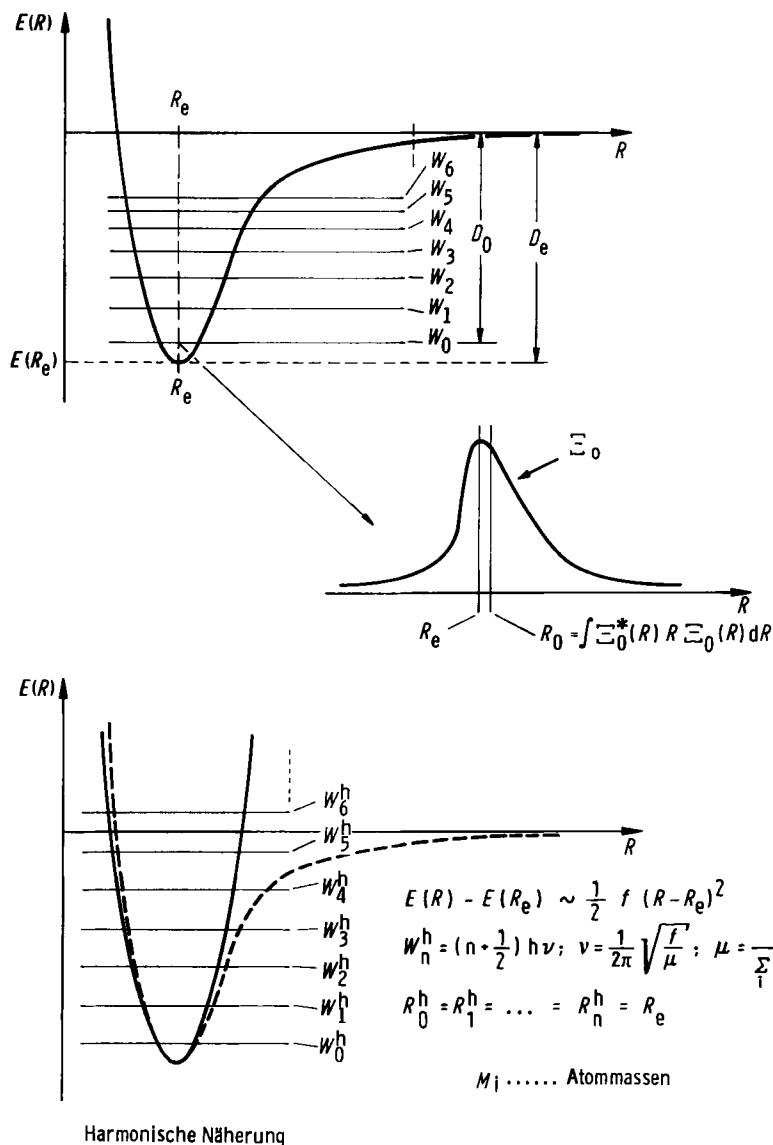
## 2. Zur numerischen Berechnung der Strukturen und Eigenschaften von Molekülen und Molekülaggregaten

Von seltenen Ausnahmen abgesehen wurden molekulare Systeme im Rahmen der Näherung von *Born* und *Oppenheimer* (Abb. 1) untersucht, welche den drei Zehnerpotenzen betragenden Massenunterschied zwischen Atomkernen und Elektronen ausnutzt und die Bewegungen der Elektronen als „unendlich rasch“ ansieht. Dieser vereinfachende Ansatz ist nicht nur Ausgangspunkt quantenchemischer Rechnungen, er bildet vielmehr die Basis aller Theorien über zwischenmolekulare Kräfte und chemische Reaktionen und der Molekülspektroskopie schlechthin. Zentraler Begriff all dieser Theorien ist die Energiefläche. Wegen ihrer Dimensionalität – die Energiefläche eines allgemeinen Aggregates aus *N* Atomen weist  $3N - 6$  Freiheitsgrade auf – wird sie oft Energiehyperfläche genannt. Sie stellt die Energie des Moleküls oder Molekülaggregates in Abhängigkeit von den Kernlagen dar. Ihre Minima, sofern sie tief genug sind (Abb. 1), entsprechen stabilen Zuständen in definierten Geometrien. Die Krümmungen der Energieflächen am Minimum sind die harmonischen Kraftkonstanten des Moleküls oder Molekülaggregates in einem bestimmten Zustand, welche die wesentliche Grundinformation für das Schwingungsspektrum enthalten.

Kleine Moleküle lassen sich mit erstaunlicher Genauigkeit theoretisch berechnen und spektroskopisch untersuchen (Tabelle 1). Allgemein akzeptiert sind zur Zeit zwei wichtige Abschnitte der näherungsweise Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung:

- 1) die Hartree-Fock-Grenze, welche die „beste“ Näherung im Rahmen des Modells sich unabhängig bewegender Elektronen (Abb. 2) bildet und
- 2) die nicht-relativistische Grenze.

[\*] Prof. Dr. P. Schuster  
Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie der Universität  
Währingerstraße 17, A-1090 Wien (Österreich)



Schrödinger-Gleichung für stationäre Zustände

$$(A1) \quad H \psi_n = E_n \psi_n ; H = T_K + T_E + V$$

Born-Oppenheimer-Näherung:  $\psi_n = \phi \cdot \Xi_n$

$$(A2) \quad (T_E + V) \phi = E(\vec{R}) \cdot \phi$$

$$(A3) \quad [T_K + E(\vec{R})] \Xi_n = E_n \cdot \Xi_n$$

$$E_n = E(\vec{R}_e) + W_n = -D_e + W_n$$

Abb. 1. Born-Oppenheimer-Näherung und Energiefläche. Die mathematische Trennung der Bewegungszustände eines Moleküls oder molekularen Komplexes in rasche Bewegungen der Elektronen und langsame Bewegungen der Atomkerne, bekannt als Born-Oppenheimer-Näherung, bildet die Grundlage der Molekülspektroskopie schlechthin. Es wird angenommen, daß sich die Kerne gegenüber den sich schnell bewegenden Elektronen in (relativer) Ruhe befinden. Mit einem Produktansatz für die Wellenfunktion  $\Psi = \phi \cdot \Xi$  kann die Schrödinger-Gleichung der stationären Molekülzustände (A1) in zwei Gleichungen, eine für die Elektronen- (A2) und eine für die Kernbewegung (A3), aufgeteilt werden.  $H$  ist der Hamiltonoperator des Moleküls oder Molekülkomplexes.  $T_E$  und  $T_K$  sind Operatoren, welche die kinetische Energie der Elektronen bzw. Atomkerne beschreiben.  $V$  ist die potentielle Energie und wird nach dem Coulomb-Gesetz aus den elektrischen Ladungen der Atomkerne und Elektronen sowie ihren Abständen berechnet. Gleichung (A2) ergibt, punktweise für bestimmte Lagen der Atomkerne gelöst, die Energiefläche  $E(\vec{R})$  des Moleküls oder molekularen Komplexes.  $\vec{R}$  ist die Gesamtheit aller inneren Freiheitsgrade. Die Kernbewegungszustände werden durch Gleichung (A3) beschrieben. Die zugehörigen Energien  $W_k$  entsprechen den stationären Zuständen der Moleküle oder Molekülkomplexe. Ihre Differenzen ( $W_j - W_k$ ) werden in den Vibrationsspektren – ohne Berücksichtigung der Rotationszustände – gemessen. Zur Illustration betrachten wir ein System mit nur einem Freiheitsgrad, beispielsweise ein zweiatomiges Molekül, AB. Die abgebildete Energiekurve  $E(R)$  ist charakteristisch für einen gebundenen Zustand. Im allgemeinen gibt es viele gebundene Zustände eines Moleküls. In diesem Beitrag beschränken wir uns auf den energetisch tiefsten Elektronenzustand oder elektronischen Grundzustand des Moleküls oder Molekülkomplexes – wir haben deshalb auch keine Indices für  $\phi$  und  $E(R)$  angegeben. Die Lage des Energieminimums der Kurve  $E(R)$  entspricht der Gleichgewichtsgeometrie  $R_e$ , in unserem eindimensionalen Beispiel schlicht dem Gleichgewichtsabstand  $R_e$ . Die Tiefe der Energiemulde gibt die Gleichgewichtsdissoziationsenergie

$$D_e = -\Delta E_{AB}(R_e) = -\{E_{AB}(R_e) - (E_A + E_B)\}$$

an. Jedem Schwingungszustand  $n$  entspricht ein eigenes Wertepaar  $R_n$  und  $D_n = D_e - W_n$ . Für kleine Werte von  $n$  ist  $R_n$  im allgemeinen nur wenig länger als  $R_e$ . Besonders wichtig erweist sich der Schwingungsgrundzustand,  $n=0$ , da er der tiefste experimentell zugängliche Zustand ist.  $R_0$  ist der am absoluten Nullpunkt beobachtbare Atomabstand des Moleküls,  $D_0$  die zugehörige experimentell bestimmbare Dissoziationsenergie. In den meisten Fällen sind bei Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) die höheren Schwingungszustände nur unwesentlich besetzt. Der bei diesen Temperaturen gemessene Mittelwert für den Atomabstand,  $\bar{R}$ , liegt daher nahe bei  $R_0$ , und die Dissoziationsenthalpie für den Prozeß  $AB \rightarrow A + B$ ,  $\Delta H_{300}^\circ$ , ist nur wenig von  $D_0$  verschieden.

Bei Molekülen spielt die harmonische Näherung eine wichtige Rolle. Die Potentialkurve wird durch eine Parabel angenähert. In diesem Fall kann die Schrödinger-Gleichung (A3) besonders leicht gelöst werden. Für den Atomabstand und die Dissoziationsenergie im Schwingungsgrundzustand erhält man:  $R_0^h = R_e$  und  $D_0^h = D_e - W_0^h = D_e - 1/2 h \nu$ . Die harmonische Näherung deuten wir durch ein hochgestelltes  $h$  an. Bei manchen zwischenmolekularen Komplexen ist die Potentialkurve  $E(R)$  so flach, daß nur wenige stationäre Schwingungszustände existieren. In diesen Fällen erweist sich die harmonische Näherung als unbrauchbar.

Mit Ausnahme von einigen molekularen Systemen mit besonders flachen Energiemulden, z. B. dem Kation  $H_3O_2^{+4a,b]}$ , werden Molekülgeometrien durch Rechnungen nahe der

Hartree-Fock-Grenze recht genau wiedergegeben. Dies trifft jedoch nicht für alle anderen Moleküleigenschaften zu. Kraftkonstanten, insbesondere solche von Bindungsstreck-

Tabelle 1. Einige Eigenschaften kleiner, polarer Moleküle [a].

HF	Geometrie		Kraftkonstante $f_{RR}$ [mdyn/Å]	Dipolmoment		Quadrupolmoment		Elektrische Polarisierbarkeit			
	$R_e$ [Å]	$R_0$ [Å]		$\mu_e$ [D]	$\mu_0$ [D]	Einheit: $10^{-26}$ esu cm <sup>2</sup>		Einheit: $10^{-25}$ cm <sup>3</sup>			
						$(\Theta_{  })_e$	$(\Theta_{\perp})_e$	$\tilde{\alpha}_e$	$\tilde{\alpha}_0$	$(\alpha_{  } - \alpha_{\perp})_e$	$(\alpha_{  } - \alpha_{\perp})_0$
Hartree-Fock-Rechnung [c]	0.900		11.17	1.92	1.96	2.35	(− 1.17)	7.26	7.38	1.90	2.15
Elektronenkorrelation [c]	0.917		9.92	1.79	1.82			8.28	8.40	1.88	2.13
Exp. [c]	0.917	0.932	9.66		1.83	2.36 (= $(\Theta_{  })_0$ )		8.29			2.21

H <sub>2</sub> O	Geometrie		Kraftkonstanten [mdyn/Å]				Dipolmoment		Quadrupolmomente [b]				
	$R_e$ [Å]	$R_0$ [Å]	$\gamma_e$	$\gamma_0$	$f_{RR}$	$f_{rr}$	$f_{RR'}$	$f_{r'r'}$	$\mu_e$ [D]	$\mu_0$ [D]	Einheit: $10^{-26}$ esu cm <sup>2</sup>		
											$(\Theta_{xx})_e$	$(\Theta_{yy})_e$	$(\Theta_{zz})_e$
Hartree-Fock-Rechnung [c]	0.940		106.1		9.79	0.875	− 0.066	0.258	1.99	1.99	2.65	− 2.47	− 0.19
Elektronenkorrelation [c]	0.957		104.6		8.51	0.799	− 0.097	0.273	1.84	1.85	2.62	− 2.50	− 0.12
Exp. [c]	0.958	0.972	104.5	104.6	8.45	0.761	− 0.101	0.228		1.85	2.63	− 2.50	− 0.13
											(= $(\Theta_{xx})_0, (\Theta_{yy})_0, (\Theta_{zz})_0$ )		

H <sub>2</sub> O	Elektrische Polarisierbarkeit							
	Einheit: $10^{-25}$ cm <sup>3</sup>							
	$(\alpha_{xx})_e$	$(\alpha_{xx})_0$	$(\alpha_{yy})_e$	$(\alpha_{yy})_0$	$(\alpha_{zz})_e$	$(\alpha_{zz})_0$	$\tilde{\alpha}_e$	$\tilde{\alpha}_0$
Hartree-Fock-Rechnung [c]	13.40	13.88	11.84	11.94	11.55	12.77	12.59	12.86
Elektronenkorrelation [c]	14.54	15.03	14.21	14.31	14.28	14.67	14.34	14.61
Exp. [c]								14.55

[a] Literaturangaben siehe [55]. In der Originalliteratur sind weitere Hinweise auf die Genauigkeitsansprüche der berechneten und experimentellen Werte enthalten. Im allgemeinen übersteigen die Fehlergrenzen kaum 2-3 Einheiten der letzten angegebenen Stelle. Das Koordinatensystem von H<sub>2</sub>O wurde so gewählt, daß die z-Achse mit der C<sub>2v</sub>-Achse des Moleküls zusammenfällt. Die H-Atome liegen in der xz-Ebene. Bei HF bedeutet || die Richtung der C<sub>∞v</sub>-Achse. Der Index „e“ bezieht sich auf die Gleichgewichtsgeometrie, „0“ auf den Schwingungsgrundzustand. [b] Der Quadrupoltensor wurde relativ zum Molekülschwerpunkt von HF und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O berechnet. [c] Angegeben sind Ergebnisse der SCF-Rechnung mit größtem Basissatz als beste Näherung der Hartree-Fock-Grenze. Die Elektronenkorrelation wurde durch CEPA (Coupled Electron Pair Approximation) oder MBPT (Many Body Perturbation Theory) berechnet; technische Einzelheiten siehe W. Kutze, I. Shavitt in [1]. Die experimentellen Werte entstammen den in [55] zitierten Arbeiten.

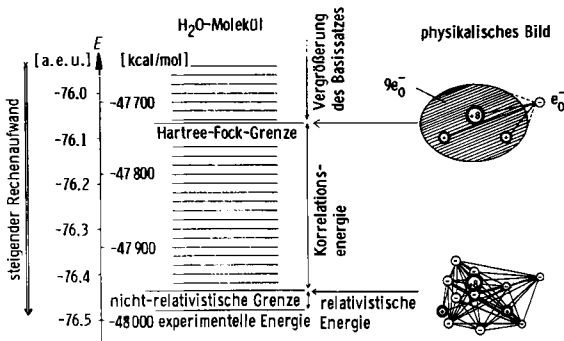


Abb. 2. Stufen der näherungsweise Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung am Beispiel des Wassermoleküls. In der Hartree-Fock-Näherung wird die Bewegungsgleichung für das einzelne Elektron im gemittelten Potentialfeld aller übrigen Elektronen gelöst. Die explizite Berücksichtigung der Bewegung der einzelnen Elektronen führt zur Stufe der nicht-relativistischen Näherung. Die Berechnung der relativistischen Energie geht über die Quantenmechanik hinaus und bereitet zur Zeit gewaltige methodische Schwierigkeiten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß nahezu alle wichtigen Eigenschaften von Molekülen und Molekülkomplexen mit leichten Atomkernen ( $Z < 36$ ) durch die nicht-relativistische Näherung gut beschrieben werden. Für die schweren Atomkerne werden die Rechnungen in jedem Fall derart aufwendig, daß zur Zeit keine relevante Aussage über die Bedeutung relativistischer Korrekturen möglich erscheint. Einige Moleküleigenschaften – Gleichgewichtsgeometrie, Elektronendichteverteilung – werden auch schon auf der Stufe der Hartree-Fock-Näherung gut reproduziert. Für andere Größen – Kraftkonstanten und Schwingungsspektren, Bindungsenergien etc. – erweisen sich Korrekturen durch die Elektronenkorrelation als besonders wichtig.

schwingungen, weisen systematische Fehler auf: Die berechneten Werte sind zu hoch; die Energiefläche ist in der Umgebung des Minimums zu stark gekrümmt. Die Ursache für diesen Defekt wird gut verstanden (Abb. 3). Berücksichtigung der Elektronenbewegungskorrelation im Ansatz behebt diesen Fehler zufriedenstellend. Im Rahmen der nicht-relativistischen Näherung werden molekulare Energieflächen sehr

genau wiedergegeben. Diese Näherung versagt vermutlich nur bei Systemen mit Atomen aus höheren Perioden – Rb, Sr und schwerere Atome –, bei welchen die gewaltigen relativ-

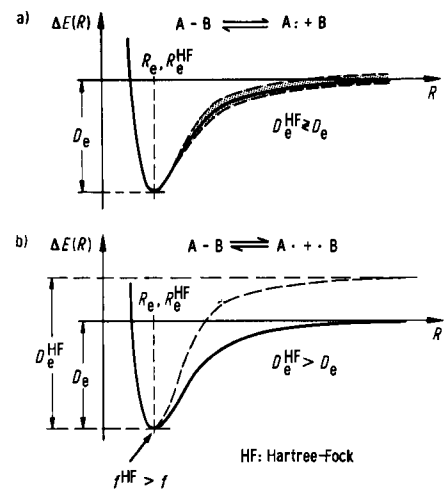


Abb. 3. Dissoziation eines Moleküls oder Molekülkomplexes in a) zwei „closed shell“-Teilsysteme oder b) in zwei „open shell“-Teilsysteme. Während im ersten Fall die Hartree-Fock-Methode den dissoziierten Zustand gut zu beschreiben vermag, versagt sie für die homolytische Dissoziation chemischer Bindungen. Dies ist ein Grund dafür, daß Bindungsenergien und Kraftkonstanten nur unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten gut beschrieben werden. Die Maßstäbe für  $E(R)$  und  $R$  wurden so gewählt, daß die Korrelationsenergie am Energieminimum verschwindet und die Minima der Kurven  $E(R)$  und  $E^{SCF}(R)$  zusammenfallen. —  $\Delta E(R)$ : nicht-relativistische Grenze; ----  $\Delta E^{HF}(R)$ : Hartree-Fock-Grenze.

stischen Beiträge schon aus den Atomspektren klar zu erkennen sind. Allerdings gibt es bis dato kein verlässliches Zahlenmaterial zur Bedeutung relativistischer Korrekturen für chemische Bindungen und zwischenmolekulare Kräfte.

Zusammen mit den Energieflächen werden durch ab-initio-Rechnungen die Wellenfunktionen der Moleküle oder Molekülaggregate als Funktionen der Kernlagen erhalten. Aus der Wellenfunktion berechnet man durch Integration die räumliche Elektronendichteverteilung (1)

$$\int \dots \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \cdot \Psi(1, 2, \dots, n) ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = \rho(x, y, z) \quad [5] \quad (1)$$

welche experimentell z. B. durch Elektronenbeugungsaufnahmen in der Gasphase bestimmt werden kann. Die Elektronendichteverteilung  $\rho$  ist eine Funktion im dreidimensionalen Raum. Zur Illustration werden zumeist zweidimensionale Schnitte  $\rho(x, y = y_0, z)$  wie in Abbildung 4 verwendet. Die Wahl eines ausreichend flexiblen Basissatzes und die explizite Berücksichtigung der Korrelation der Elektronenbewegung haben häufig einen ausgeprägten Einfluß auf die Güte der Wellenfunktion, wie wir an den elektrischen Eigenschaften von Molekülen sehen werden.

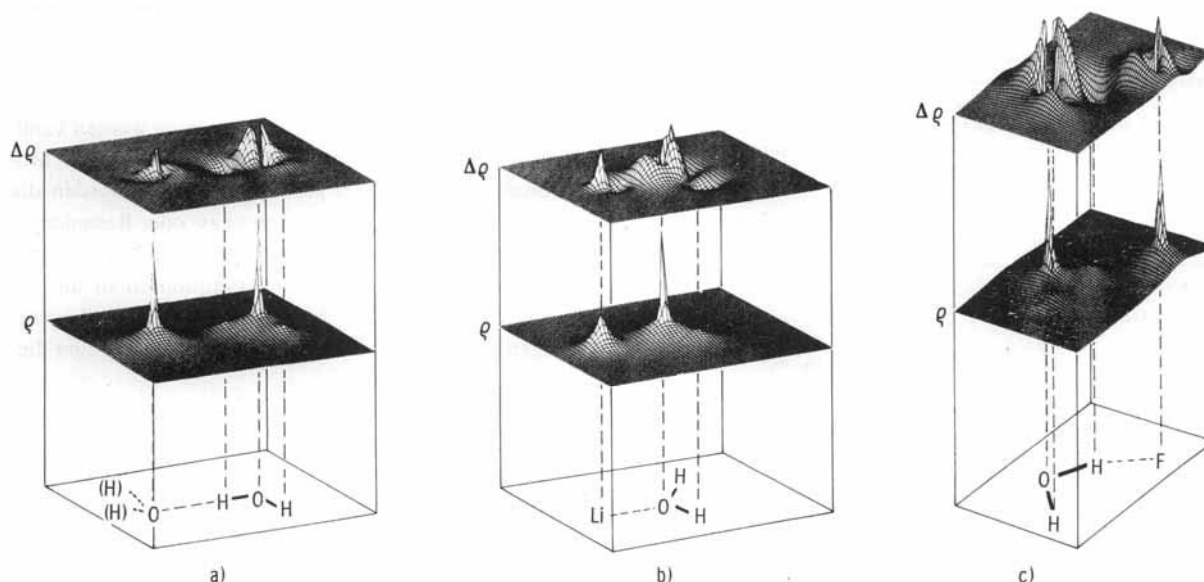


Abb. 4. Elektronendichte- ( $\rho$ ) und Elektronendichtedifferenzfunktionen ( $\Delta\rho$ ) [siehe Gl. (4)] für drei Beispiele zwischenmolekularer Komplexe: a)  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , b)  $\text{Li}^+ \cdot \text{OH}_2$  und c)  $\text{F}^- \cdot \text{HOH}$ . Gezeigt sind Schnitte durch die Funktionen in der  $xz$ -Ebene ( $y=0$ ). Die Maxima der Elektronendichtefunktionen fallen mit der Lage der Atomkerne zusammen. Beim Wasserdimer sind die beiden Wasserstoffkerne des linken Wassermoleküls nicht zu erkennen, da sie sich oberhalb der  $xy$ -Ebene befinden. Die Dichtedifferenzfunktion  $\Delta\rho$  zeigt die Polarisation der Elektronendichten als Funktion der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Besonders gut zu erkennen ist die Abnahme der Elektronendichte an den zentralen Wasserstoffkernen in Wasserstoffbrücken (a und c) sowie an den beiden Wasserstoffkernen im Komplex  $\text{Li}^+ \cdot \text{OH}_2$  (b).

Für ein Verständnis der zwischenmolekularen Kräfte und für Vergleiche sind die Elektronendichteverteilungen unhandlich, und man verwendet an ihrer Stelle zumeist eine Entwicklung der dreidimensionalen Dichtefunktion nach Multipolen. Die Koeffizienten dieser Entwicklung sind die elektrischen Multipolmomente der Moleküle. Durch genaue ab-initio-Rechnungen werden sie zufriedenstellend reproduziert. In manchen Fällen hat die Elektronenkorrelation einen wichtigen Einfluß (vgl. Tabelle 1).

Die Veränderung der Elektronendichte im elektrischen Feld wird als Polarisations- oder Induktionsphänomen bezeichnet. Ein homogenes elektrisches Feld ( $\vec{E}$ ) induziert ein elektrisches Dipolmoment ( $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ ), welches im linearen Bereich, d. h. wenn das Feld nicht zu stark ist, durch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  beschrieben wird:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2)$$

Tabelle 1 zeigt einige Rechenresultate. Erwähnenswert erscheint, daß die experimentell oft schwer bestimmbaren An-

isotropien der Polarisierbarkeiten durch die Theorie einfach und verläßlich erhalten werden.

Bei der Wechselwirkung zwischen Molekülen treten ebenfalls Veränderungen der Elektronendichten, hervorgerufen durch die Felder des molekularen Partners, ein. Die Genauigkeit, mit welcher die elektrischen Momente und Polarisierbarkeiten der isolierten Moleküle durch die Rechnung wiedergegeben werden, können wir als Kriterium für die Eignung der Ansatzfunktion zur Beschreibung von zwischenmolekularen Kräften ansehen.

Die ab-initio-Berechnung der magnetischen Eigenschaften von Molekülen, insbesondere von magnetischen Suszeptibilitäten und chemischen Verschiebungen, bereitet größere Schwierigkeiten als jene der bisher genannten Größen<sup>[6]</sup>. Auf die Veränderung der chemischen Verschiebung werden wir in diesem Beitrag nicht näher eingehen.

Bis jetzt haben wir zwischen Molekülen und Molekülassociaten nicht unterschieden. Dies war auch nicht erforderlich,

da die ab-initio-Rechnung (siehe Abb. 1) einen solchen Unterschied nicht erkennen läßt. Ergebnisse der Berechnung sind die Energiefläche und die Wellenfunktion des Assoziats als Ganzes, sowie daraus abgeleitete Größen wie dessen Schwingungsspektren einerseits und elektrische und magnetische Eigenschaften andererseits. Aus heuristischen Gründen sind wir aber bei Molekülaggregaten viel mehr als bei isolierten Molekülen an Differenzgrößen interessiert. Nicht die gesamte, hochdimensionale Energiefläche interessiert uns, sondern nur jener Ausschnitt, der für die Bildung des Assoziats aus seinen Komponenten charakteristisch ist. Nicht der Absolutwert der Elektronendichte, sondern ihre Änderung als Folge der Assoziatbildung soll analysiert werden. Bei verhältnismäßig schwachen Wechselwirkungen zwischen den Partnern hat sich die „frozen geometry“-Näherung zur orientierenden Beschreibung außerordentlich gut bewährt: Man nimmt an, daß sich bei gegenseitiger Annäherung der Moleküle nur die Elektronendichteverteilungen, nicht aber die relativen Kernlagen der Teilsysteme ändern. In diesem Fall hängt die Zwischenmolekular-Energiefläche

$$\Delta E(\vec{R}) = E_{AB}(\vec{R}) - (E_A^0 + E_B^0) \quad (3)$$

nur von wenigen Koordinaten ab. Je nach den Symmetrien der Teilsysteme ergeben sich ein bis sechs Freiheitsgrade

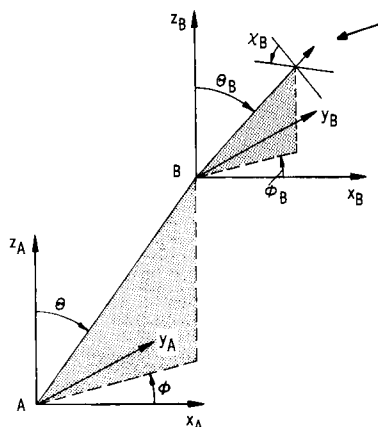


Abb. 5. Freiheitsgrade von Zwischenmolekular-Energieflächen in der „frozen geometry“-Näherung. Die Schwerpunkte der beiden Moleküle A und B wählen wir als Ursprung je eines kartesischen Koordinatensystems:  $A = (x_A^0, y_A^0, z_A^0)$  und  $B = (x_B^0, y_B^0, z_B^0)$ . Je nach der Natur der beiden Untersysteme benötigen wir eine unterschiedliche Zahl von Angaben, um die relative Lage von A und B zu bestimmen:

Natur von A	Natur von B	Freiheitsgrade
Atom	Atom	1: $R$
lineares Molekül (z-Achse)	Atom	2: $R, \theta$
allgemeines Molekül	Atom	3: $R, \theta, \phi$
lineares Molekül (z-Achse)	lineares Molekül	4: $R, \theta, \theta_B, \phi_B$
allgemeines Molekül	lineares Molekül	5: $R, \theta, \phi, \theta_B, \phi_B$
allgemeines Molekül	allgemeines Molekül	6: $R, \theta, \phi, \theta_B, \phi_B, \chi_B$

$R = \sqrt{(x_A^0 - x_B^0)^2 + (y_A^0 - y_B^0)^2 + (z_A^0 - z_B^0)^2}$ . Der Pfeil oben rechts zeigt auf eine Achse im Molekül B ( $\theta_B, \phi_B$ ); Rotation um ( $\theta_B, \phi_B$ ):  $\chi_B$ .

(Abb. 5). Im Rahmen der „frozen geometry“-Näherung können auch Elektronendichtedifferenzfunktionen (siehe Abb. 4) ohne Schwierigkeiten definiert werden, da die Kernlagen der Aggregatbestandteile und der isolierten Teilsysteme kongruent sind:

$$\Delta \rho(x, y, z) = \rho_{AB}(x, y, z) - (\rho_A^0 + \rho_B^0) \quad (4)$$

Diese Elektronendichtedifferenzfunktion beschreibt die Verschiebung der Elektronendichten als Folge der Wechselwirkungskräfte im Molekülaggregat.

Für ein tiefergehendes Verständnis der zwischenmolekularen Kräfte erwies sich eine Aufteilung der Wechselwirkungsenergie in Einzelbeiträge als besonders illustrativ:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{COU}} + \Delta E_{\text{POL}} + \Delta E_{\text{DIS}} + \Delta E_{\text{EX}} + \Delta E_{\text{RES}} \quad (5)$$

Darin bedeuten: 1)  $\Delta E_{\text{COU}}$  die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der beiden Teilsysteme aufgrund ihrer Ladungsdichteverteilung im isolierten Zustand,

2)  $\Delta E_{\text{POL}}$  die Polarisations- oder Induktionsenergie, welche die zusätzliche Stabilisierung des Aggregates durch Relaxation der Elektronendichten im Feld des jeweiligen Partners beschreibt,

3)  $\Delta E_{\text{DIS}}$  die Dispersionsenergie, einen universellen, anziehenden Beitrag, der durch Korrelation der Elektronenbewegungen in den Teilsystemen zustandekommt,

4)  $\Delta E_{\text{EX}}$  die Austauschenergie, einen zwischen „closed shell“-Molekülen stets abstoßenden Beitrag zur Wechselwirkung, welcher durch die Überlappung zwischen den Elektronendichten der Teilsysteme verursacht wird, sowie

5)  $\Delta E_{\text{RES}}$  den Restbetrag, welcher häufig in die Ladungsübertragungsenergie  $\Delta E_{\text{CHT}}$  und weitere Teilbeiträge aufgeteilt wird. Wir beschränken uns hier überwiegend auf Komplexe, in welchen dieser Restbetrag gering ist. Molekülaggregate mit hohen Anteilen an Ladungsübertragungsenergie, z. B. das Anion  $[\text{FHF}]^-$ , werden zweckmäßiger nicht als zwischenmolekulare Komplexe, sondern als einheitliche molekulare Systeme mit chemischen Bindungen betrachtet<sup>[7]</sup>.

Die beschriebene Aufteilung ergibt sich zwangsläufig bei einer Berechnung der zwischenmolekularen Kräfte mit der Störungstheorie<sup>[8]</sup>, da in diesem Fall die Wechselwirkungsenergie als Summe von derartig definierten Einzelbeiträgen erhalten wird. Bei den hier behandelten ab-initio-Rechnungen, die auf der Molekülorbitalmethode basieren, wird die Gesamtenergie nach Modellüberlegungen aufgeteilt<sup>[9]</sup>. Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, sei hier nur bemerkt, daß die beschriebene Aufteilung bei Abständen mit signifikanter Überlappung zwischen den Wellenfunktionen der Teilsysteme nicht ohne Willkür vorgenommen werden kann. Dies gilt sowohl für die Störungstheorie als auch für die Molekülorbitalrechnungen. Bei großen Abständen werden die Austausch- und die Ladungsübertragungs- oder Restenergie,  $\Delta E_{\text{EX}}$  und  $\Delta E_{\text{RES}}$ , sehr klein, und die anderen drei Beiträge,  $\Delta E_{\text{COU}}$ ,  $\Delta E_{\text{POL}}$  und  $\Delta E_{\text{DIS}}$ , gehen asymptotisch in die bekannten „semiklassischen“ Ausdrücke für die Reihenentwicklungen in  $R^{-n}$  über (Tabelle 2). Die Koeffizienten die-

Tabelle 2. Entwicklung der zwischenmolekularen Energie nach Potenzen von  $R$  im Sinne der semiklassischen Theorie:  $\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} C_n R^{-n}$ .

n	Art der Wechselwirkung	Natur der Wechselwirkung	Wirksame Komponenten [a]	
			A	B
1	Ion – Ion	elektrostatisch	$q_A$	$q_B$
2	Ion – Dipol	elektrostatisch	$q_A$	$\bar{\mu}_B$
3	{ Ion – Quadrupol Dipol – Dipol	elektrostatisch	$q_A$	$\Theta_B$
		elektrostatisch	$\bar{\mu}_A$	$\bar{\mu}_B$
4	{ Dipol – Quadrupol Ion – Polarisierbarkeit	elektrostatisch	$\bar{\mu}_A$	$\Theta_B$
		Polarisation (Induktion)	$q_A$	$\alpha_B$
5	{ Quadrupol – Quadrupol Dipol – Polarisierbarkeit	elektrostatisch	$\Theta_A$	$\Theta_B$
		Polarisation (Induktion)	$\bar{\mu}_A$	$\alpha_B$
6	{ Polarisierbarkeit – Polarisierbarkeit	Dispersion	$\alpha_A$	$\alpha_B$

[a] Die Entwicklungskoeffizienten  $C_n$  sind Funktionen der Winkel  $\theta, \phi, \theta_B, \phi_B, \chi_B$  sowie der Komponenten der Multipolmomente und Polarisierbarkeiten.  $q_A, q_B$ : Ladungen;  $\bar{\mu}_A, \bar{\mu}_B$ : Dipolmomente;  $\bar{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ ;  $\Theta_A, \Theta_B$ : Quadrupolmomente, Tensoren, die nach Hauptachsentransformation die Komponenten  $\Theta_{xx}, \Theta_{yy}$  und  $\Theta_{zz}$  von null verschieden aufweisen; außerdem gilt  $\Theta_{xx} + \Theta_{yy} + \Theta_{zz} = 0$ ;  $\alpha_A, \alpha_B$ : Polarisierbarkeiten, Tensoren mit den Komponenten  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$  nach Hauptachsentransformation.

ser Reihenentwicklung sind bestimmt durch die Multipolmomente und Polarisierbarkeiten der wechselwirkenden Teilsysteme sowie durch deren gegenseitige Orientierung. Trotz ihres hervorragenden praktischen Wertes für näherungsweise Berechnungen der Wechselwirkungsenergie bei großen Abständen ist diese Multipolentwicklung der zwischenmolekularen Energien für den Theoretiker nicht frei von Problemen: Die Reihe ist semikonvergent, d. h. sie konvergiert nur bis zu einem bestimmten Term, die Beiträge be-

Grenze zu groß berechneten Kraftkonstanten von Streck-schwingungen, welche zu beachtlichen Unterschieden zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen für

$$\Delta E_{\text{SCF}} = \Delta E_{\text{COL}} + \Delta E_{\text{EX}} + \Delta E_{\text{POL}} + \Delta E_{\text{RES}}$$

Atom, Molekül oder Ion		Hartree-Fock-Methode					Elektronenkorrelation		Lit.
A	B	$\Delta E_{\text{COU}}$	$\Delta E_{\text{EX}}$	$\Delta E_{\text{POL}}$	$\Delta E_{\text{RES}}$	$\Delta E_{\text{SCF}}$ [a]	$\Delta E_{\text{DIS}}$	$\Delta E$ [a]	
He	He					0.0168	−0.0379	−0.0211	[24]
Ne	Ne					0.1022	−0.1841	−0.0819	[24]
Ar	Ar					0.2682	−0.5100	−0.2418	[24]
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>					0.0920	−0.1651	−0.0731	[24]
He	HF					−0.015	−0.136	−0.151	[25]
H <sub>2</sub>	HF					−0.667	−0.867	−1.534	[25]
HF	HF	−4.77	−1.89	−0.59	−0.33	−3.80			[44]
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	−7.3	4.5	−0.7	−1.2	−4.7	−1.5	−6.2	[4b]
H <sub>2</sub> O	Li <sup>+</sup>	−41.5	15.3	−12.8	5.2	−33.7			[4b]
H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	−30.3	7.0	−5.1	1.1	−27.4			[4b]
F <sup>−</sup>	H <sub>2</sub> O	−34.7	26.0	−7.2	−7.2	−23.1			[4b]
Cl <sup>−</sup>	H <sub>2</sub> O	−14.6	7.0	−1.6	−5.7	−14.9			[4b]

In Tabelle 3 ist die Aufteilung der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergie für einige stabile binäre Aggregate am Energieminimum zusammengestellt. Bei den hier vorwiegend betrachteten polaren Systemen dominiert erwartungsgemäß der elektrostatische Beitrag,  $\Delta E_{\text{COU}}$ . Am anderen Ende der Skala stehen die Dimere der Edelgasatome, welche ausschließlich durch die Dispersionsenergie ( $\Delta E_{\text{DIS}}$ ) zusammengehalten werden.

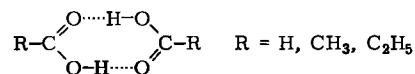
die Normalschwingungen führen. Die Dispersionsenergie,  $\Delta E_{\text{DIS}}$ , ist ein Elektronenkorrelationsphänomen und wird durch Hartree-Fock-Rechnungen nicht erfasst. Sie bildet den wichtigsten zwischenmolekularen Korrelationsbeitrag. Bei polaren Systemen ist der Anteil der Dispersionsenergie verhältnismäßig gering. Aus diesem Grund führt man an derartigen Systemen zumeist Rechnungen in der Nähe der Hartree-Fock-Grenze durch und ergänzt die Resultate gegebenenfalls durch Hinzufügen des mit einer einfachen Formel abgeschätzten Dispersionsanteils.

### 3. Binäre Komplexe in der Gasphase

1) Mit kleinen Basissätzen werden bereits die Eigenschaften der isolierten Teilsysteme, Moleküle oder Atome, ungenau wiedergegeben; dies äußert sich, wie die konventionellen Näherungsformeln (Tabelle 2) zeigen, in Fehlern bei den Wechselwirkungsenergien. Die Folge davon sind fast immer ungenaue Gleichgewichtsgeometrien und falsche Kraftkonstanten.

2) Die Superposition der Ansatzfunktionen für die Teilsysteme im Assoziat bildet eine zweite Fehlerquelle: Die Einzelsysteme werden durch die größere Gesamtbasis im Komplex besser beschrieben, was zu niedrigeren Teilenergien als in den isolierten Molekülen führt. Die Rechnung täuscht somit eine zu große Stabilität der Aggregate vor. Bei der Vergrößerung der Basissätze verschwindet dieser artifizielle bindende Beitrag<sup>[11]</sup>.

Bis vor kurzem war nur wenig über die Strukturen stabiler zwischenmolekularer Komplexe in der Gasphase bekannt. Die klassische Methode zum Studium molekularer Strukturen in der Gasphase ist die Elektronenbeugung<sup>[12]</sup>. Sie wurde jedoch nur in wenigen Ausnahmefällen auf Molekülassoziate angewendet. Am besten untersucht sind die Dimere von Carbonsäuren<sup>[13]</sup>.



Kein Wunder, daß auch das einfachste System dieser Art, das Ameisensäuredimer, vor mehr als zehn Jahren Gegenstand der ersten (damals semiempirischen) Molekülorbitalrechnungen über zwischenmolekulare Komplexe war<sup>[14]</sup>.

Später wurden auch genauere Berechnungen angestellt. Eine der neuesten und zugleich die wohl umfangreichste ab-initio-Studie der dimeren Ameisensäure<sup>[15]</sup> ergab hinsichtlich der optimierten geometrischen Parameter im großen und ganzen gute Übereinstimmung mit den Elektronenbeugungsbefunden. Für ab-initio-Rechnungen von hohem Genauigkeitsgrad scheinen Systeme mit so vielen Elektronen jedoch zu groß zu sein, zumindest in Hinblick auf die gegenwärtig verfügbaren Rechenkapazitäten.

Die experimentellen Techniken für die Untersuchung von ungeladenen und von geladenen Assoziaten in der Gasphase sind naturgemäß sehr verschieden. Deshalb gliedern wir die Besprechung in zwei Abschnitte.

### 3.1. Atom- und Molekülkomplexe

In den letzten beiden Jahrzehnten wurde eine solche Fülle von theoretischen und experimentellen Untersuchungen in der Gasphase durchgeführt, daß wir uns auf charakteristische Beispiele beschränken müssen. Wir wählen die Dimere aus Edelgasatomen und/oder Halogenwasserstoff- oder Wassermolekülen, da diese Assoziat sehr ausführlich stu-

diert wurden und die Vielgestaltigkeit der auftretenden Probleme gut erkennen lassen.

Alle Edelgasdimere außer He<sub>2</sub> sind stabil (Tabelle 4). Nur in diesem Fall sind die Mulde der Potentialkurve  $\Delta E(R)$  so flach und die schwingende Masse so klein, daß kein stationärer Schwingungszustand des Dimers existiert. Von den beiden nächst schwereren „van-der-Waals-Molekülen“ aus Edelgasatomen hat HeNe ein Schwingungsniveau und Ne<sub>2</sub> zwei Vibrationszustände (Abb. 6). Die experimentelle Information über Edelgasdimere kommt aus mehreren Quellen:

1) Tanaka, Yoshino et al.<sup>[16]</sup> gelang es, in reinen Edelgasen und Edelgasmischungen bei 77 K und 1 bis 200 Torr Absorptionsspektren im Vakuum-UV-Bereich zu vermessen. Die Spektren werden Elektronenanregungen in Dimeren zugeordnet. Aus der Rotations- und Schwingungsfineinstruktur der Banden werden die Tiefe der Potentialmulde und der Atomabstand erhalten.

2) Die wohl umfangreichsten Ergebnisse über Edelgasdimere wurden aus Molekularstrahlexperimenten erhalten und gehen auf die Arbeiten von Lee und seiner Gruppe zurück<sup>[17]</sup>. Bis heute haben Verfeinerung der Messung und Weiterentwicklung der Auswertverfahren wenig an Aktua-

Tabelle 4. Experimentelle Daten und Ergebnisse von genauen Rechnungen [a] an Edelgasdimeren im elektronischen Grundzustand.

Dimer	$R_e$ [Å]	Potentialkurve $-\Delta E(R_e) = D_e$ [cal/mol]	$D_0$ [cal/mol]	Schwingungen Anzahl der Zustände [b]	Lit.
HeHe	2.97 (2.98)	21.00 (21.1)		0	[24]
HeNe	3.01 (3.02)	43.1 (40.7)	5.3	1; $n=0$	[24, 16, 56]
NeNe	3.10 (3.08)	83.5 (81.9)	46.6	2 (3); $n=0, 1$ (2)	[24, 16, 56]
ArAr	3.76 (3.83)	284.6 (241.8)	242		[24, 56]
			220	6; $n=0, \dots, 5$	[16]

[a] Angegeben sind die Ergebnisse von ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen kombiniert mit einer empirischen Berechnung der Dispersionsenergie [24] (berechnete Ergebnisse in Klammern). [b] Vibrationszustände, die experimentell nachgewiesen wurden [16]. Isotope: <sup>4</sup>He, <sup>20</sup>Ne und <sup>40</sup>Ar.

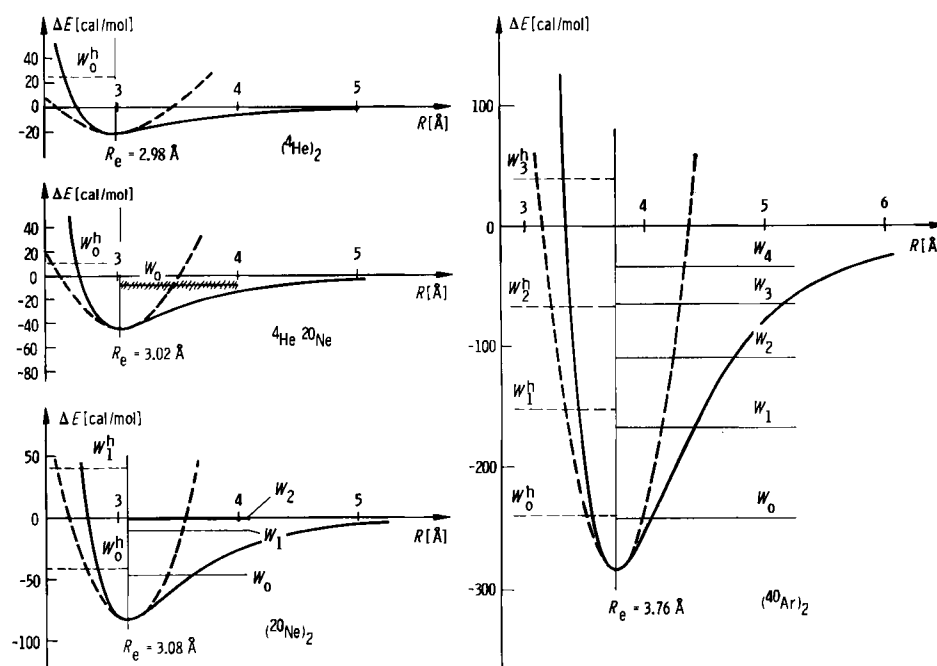


Abb. 6. Einige Potentialkurven und Vibrationsniveaus von Edelgasdimeren. (<sup>4</sup>He)<sub>2</sub> hat keinen gebundenen Zustand. Die Potentialmulde von <sup>4</sup>He<sup>20</sup>Ne kann gerade einen Zustand aufnehmen. Bei (<sup>20</sup>Ne)<sub>2</sub> gibt es mit Sicherheit zwei Vibrationszustände, die Existenz eines dritten ( $n=2$ ) ist sehr wahrscheinlich. (<sup>40</sup>Ar)<sub>2</sub> weist bereits eine ganze Reihe von Schwingungszuständen auf. Strichliert sind das bestangepaßte harmonische Potential und die Vibrationsniveaus in der harmonischen Näherung angegeben. Je tiefer die Potentialmulde ist, d. h. je mehr Zustände existieren, um so besser beschreibt das harmonische Potential die Schwingungen des Dimers. Zufriedenstellend wiedergegeben wird nur der Grundzustand von (<sup>40</sup>Ar)<sub>2</sub>.

lität eingebüßt<sup>[18]</sup>. Gemessen werden die elastischen, differentiellen Streuquerschnitte (DCS) an gekreuzten Atomstrahlen, welche aus Überschalldüsen in die hoch evakuierten ( $p \approx 10^{-7}$  Torr) Streukammern austreten (Abb. 7). Aus

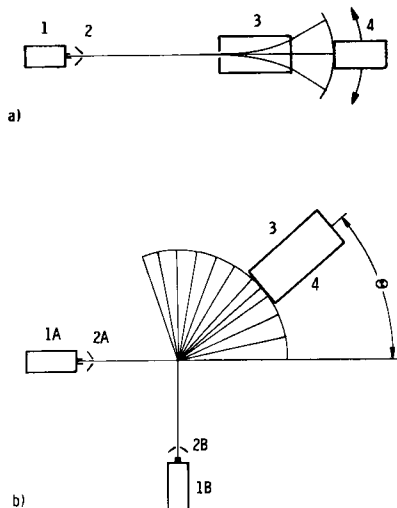


Abb. 7. Anordnung für Molekularstrahlexperimente zur Untersuchung von zwischenmolekularen Komplexen, schematisch. a) Einstrahlanordnung, b) Anordnung mit gekreuzten Molekularstrahlen. Zur Erzeugung der Molekularstrahlen kann man in beiden Fällen die Ausgangsstoffe aus einer Quelle (1, 1A, 1B) durch eine Überschalldüse (2, 2A, 2B) ausströmen lassen [66]. Der Vorteil dieser Technik besteht in erster Linie in einer einheitlichen Translationsenergie der Atome oder Moleküle. Mit zunehmender Machzahl wird die Energieverteilung enger. Durch das Ausströmen ins Hochvakuum bilden sich Dimere und höhere Aggregate, welche entweder direkt im Analysator (3) studiert werden (a) oder an einem zweiten Molekularstrahl (aus der Quelle 1B) gestreut werden (b). Im letzteren Fall wird die Produktanalyse in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\Theta$  durchgeführt. Man erhält dabei den differentiellen Streuquerschnitt  $S(\Theta)$ , aus welchem auf die Potentialfläche rückgeschlossen werden kann. Als Detektor (4) für die gebildeten Spezies dient zumeist ein Massenspektrometer. Weitere Aussagen werden durch zusätzliche Analysemethoden gewonnen. Als besonders aufschlußreich haben sich Untersuchungen mit der „Electric Resonance“-Spektroskopie erwiesen [67]. Beispiele sind im Text besprochen.

der gemessenen Streuwinkelabhängigkeit des DCS wird die Potentialkurve zurückgerechnet. Im allgemeinen muß hierbei von einer analytischen Modellfunktion – die einfachsten Funktionen dieser Art sind Lennard-Jones- und Morse-van-der-Waals-Potentiale<sup>[19]</sup> – ausgegangen werden.

3) Eine andere Technik, welche auch zur Untersuchung von Edelgasdimeren angewendet wurde, besteht in der Kombination der Molekularstrahlmethode mit einer strukturanalytischen oder spektroskopischen Methode (Abb. 7). Unter geeigneten Bedingungen bilden sich bei Austreten des Atomstrahls aus der Überschalldüse Dimere und höhere Aggregate durch adiabatische Abkühlung. In einer solchen Apparatur bestimmte Audit<sup>[20]</sup> die Atomabstände in  $\text{Ar}_2$  und  $\text{Xe}_2$  durch Elektronenbeugung.

4) Eine wichtige, wenn auch indirekte Quelle der Information über Wechselwirkungspotentiale in Homodimeren bilden die Zustandsgleichungen der Gase in geeigneten Temperatur- und Druckbereichen<sup>[21]</sup>:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \quad (6)$$

Der zweite Virialkoeffizient,  $B_2(T)$ , kann durch Integration aus der Potentialkurve  $\Delta E(R)$  berechnet werden. Abermals

ist eine Annahme über die analytische Gestalt der Potentialkurve Voraussetzung für die Verwertung von  $p, V, T$ -Daten zur Bestimmung von energetischen Parametern und Gleichgewichtsabständen.

Bei den Edelgasdimeren steht eine Fülle von experimentellen Daten zur Bestimmung einer eindimensionalen Energiefläche mit relativ einfacher Gestalt zur Verfügung. Daher wundert es nicht, daß die Theorie nicht sehr viel mehr als die Form der Potentialkurven und eine unabhängige Bestätigung der experimentellen Daten beisteuern konnte. Eine sehr genaue Potentialkurve von  $(\text{He})_2$  wurde durch umfangreiche ab-initio-Rechnungen mit möglichst vollständiger Korrelation der Elektronenbewegung erhalten<sup>[22]</sup>. Wegen der höheren Zahl der Elektronen ist eine solche Rechnung für  $\text{Ne}_2$  äußerst umfangreich und schwierig<sup>[23]</sup>. Es gibt daher auch zur Zeit keine vollständig ab initio berechnete Kurve, die sich hinsichtlich der Genauigkeit mit der für  $\text{He}_2$  messen könnte.

Eine andere theoretische Vorgehensweise hat sich zur Berechnung von Potentialkurven von Edelgasdimeren außerordentlich gut bewährt. Man berechnet nur die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie ( $\Delta E^{\text{HF}}$ ), welche keine Dispersionsenergie enthält (siehe Abschnitt 2) und daher stets abstoßend ist. Die Dispersionsenergie,  $\Delta E_{\text{DIS}}$ , wird nach der in Tabelle 2 angegebenen Reihenentwicklung in  $R^{-n}$  berechnet und nach Multiplikation mit einem bei mittleren Abständen wirksamen empirischen Faktor hinzugezählt<sup>[24]</sup>:

$$\Delta E(R) = \Delta E^{\text{HF}}(R) - \left\{ \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right\} f(R) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } f(R) &= \exp \{ -[1.28 R_e/R - 1]^2 \} & \text{für } R < 1.28 R_e \\ \text{und } f(R) &= 1 & \text{für } R \geq 1.28 R_e \end{aligned}$$

$R_e$  bedeutet hierin den Gleichgewichtsabstand (Abb. 3). Die auf solche Art erhaltenen HFD-(Hartree-Fock-Dispersions-)Potentialkurven zählen zu den verlässlichsten für alle Edelgasdimere.

Die Untersuchung von Assoziaten aus Edelgasatomen (E) und polaren Molekülen ist theoretisch und experimentell wesentlich schwieriger und aufwendiger als die Untersuchung von Edelgasdimeren. Dies gilt auch für die einfachsten Assoziat, in welchen das polare Molekül nur zwei Atome aufweist. Ausführlicher studiert wurden Komplexe mit Halogenwasserstoffen (HX). Einige Ergebnisse stellen wir in Tabelle 5 zusammen. Genaue ab-initio-Rechnungen und experimentelle Ergebnisse sind hier in gewisser Weise komplementär: Berechnet wurden Ausschnitte der Energiefläche von  $\text{He} \cdot \text{HF}$ <sup>[25]</sup>, während umfangreiches experimentelles Material nur für die Komplexe von Ne, Ar und Kr mit HCl vorliegt<sup>[26]</sup>, welche alle drei zu groß für ausreichend genaue ab-initio-Studien sind.

Wie die Aufteilung der Wechselwirkungsenergie bei  $\text{He} \cdot \text{HF}$  (Tabelle 5) zeigt, treten zum Unterschied von den Edelgasdimeren bei Komplexen des Typs  $\text{E} \cdot \text{HX}$  stabilisierende Beiträge zur Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie auf. Die Komplexe sind also bereits ohne Dispersionsbeitrag stabil. Im semiklassischen Bild entstammt diese Stabilisierung der Polarisationsenergie  $\Delta E_{\text{POL}}$ . Eine elektrostatische Wechselwirkung im klassischen Sinn gibt es bei Atom-Molekül-Komplexen nicht.

Wir betrachten die Komplexe  $\text{E} \cdot \text{HX}$  vorerst als allgemeine dreiatomige Moleküle. Demgemäß weist die Energieflä-



Tabelle 5. Einige Komplexe aus Edelgasatomen (E) und Halogenwasserstoffmolekülen (HX) [a].

E	HX	Grundzustandsgeometrie		Gleichgewichtsgeometrien		Wechselwirkungsenergien [cal/mol]			Lit.
		$R_0$ [Å]	$\Theta_b$ [°] [b]	$R_e$ [Å], $\Theta=0^\circ$	$R_e$ [Å], $\Theta=180^\circ$	$\Delta E$ ( $\Theta=0^\circ$ )	$\Delta E$ ( $\Theta=180^\circ$ )	$\Delta(\Delta E)$	
He	HF			(3.17)	(2.93)	(-151)	(-111)	(40)	[25]
Ne	HCl	(3.7–3.9) [c]	—						[26]
Ar	HF	3.55	41.0						[26]
	HCl	4.01	41.6	3.97	3.78	-524	-367	157	[26, 27]
	HBr	4.14	42.2						[26]
Kr	HCl	4.11	37.7						[26]
Xe	HCl	4.26	34.8						[26]

[a] Berechnete oder abgeschätzte Werte in Klammern. Isotope:  $^1\text{H}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{132}\text{Xe}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{79}\text{Br}$ . [b] Der Wert von  $\Theta_b$  entstammt einer Mittelung über  $\cos^2 \Theta$  [c] Abschätzung aus einem Vergleich der Abstände in  $\text{E} \cdot \text{Ar}$  und  $\text{E} \cdot \text{HCl}$  für  $\text{E} = \text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  und  $\text{Xe}$ .

che drei Freiheitsgrade auf. Durch die „frozen geometry“-Näherung fixieren wir den Abstand  $\text{HX}$ , und das tatsächlich zu lösende Problem läuft auf eine Bestimmung der zweidimensionalen Energiefläche  $\Delta E(R, \Theta)$  hinaus (Abb. 5 und 8). Auf die Rechtfertigung dieser für die Auswertung der experimentellen Daten sehr wichtigen Vereinfachung kommen wir in Abschnitt 3.2 zurück.

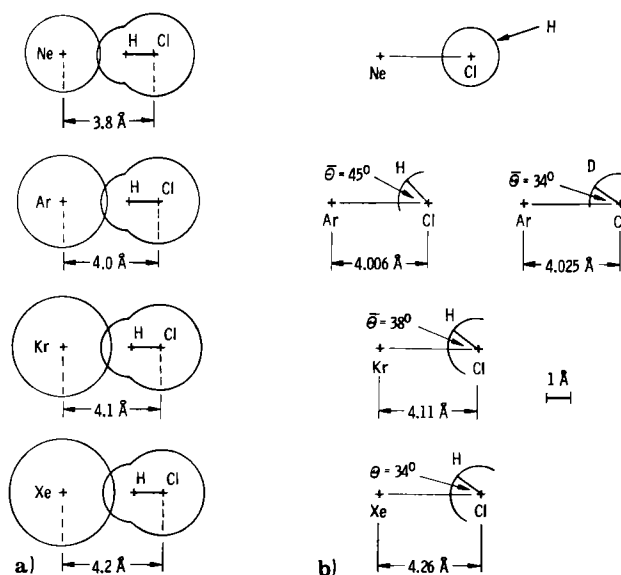


Abb. 8. a) Gleichgewichts- und b) Grundzustandsgeometrien einiger Komplexe aus Edelgasatomen und Halogenwasserstoffmolekülen [26]. Man beachte die enorme Beweglichkeit des Wasserstoffatoms, welche bei  $\text{Ne} \cdot \text{HCl}$  zu freien Rotationszuständen des  $\text{HCl}$ -Moleküls führt. Der  $\text{NeCl}$ -Abstand wurde aus einer Extrapolation verwandter Komplexe abgeschätzt (Tabelle 5). Für den beststudierten Komplex ( $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$ ) sind die Grundzustandsgeometrien für zwei Isotopenzusammensetzungen ( $^{40}\text{ArH}^{35}\text{Cl}$  und  $^{40}\text{ArD}^{35}\text{Cl}$ ) gezeigt. Interessanterweise führt der Ersatz von  $\text{H}$  durch  $\text{D}$  zu ausgeprägten Unterschieden in der Geometrie. In a) sind Kugeln entsprechend den van-der-Waals-Radien um die Atome gezeichnet ( $R_{\text{H}}^{\text{w}} = 1.2$ ,  $R_{\text{Cl}}^{\text{w}} = 1.8$ ,  $R_{\text{Ne}}^{\text{w}} = 1.6$ ,  $R_{\text{Ar}}^{\text{w}} = 1.9$ ,  $R_{\text{Kr}}^{\text{w}} = 2.0$  und  $R_{\text{Xe}}^{\text{w}} = 2.2$  Å). Die Werte für  $\text{H}$  und  $\text{Cl}$  entstammen [68]. Bei den Edelgasatomen wählen wir den halben Atomabstand im Dimer (oder im Kristall, siehe Tabelle 10) als van-der-Waals-Radius.

Durch eine elegante Kombination von Molekularstrahltechnik und Mikrowellenspektroskopie mit einer Versuchsanordnung wie in Abbildung 7a gelang es Klempner et al. [2, 26], die Energiefläche  $\Delta E(R, \Theta)$  von  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$  zu bestimmen. Die Komplexe werden durch adiabatische Entspannung eines aus einer Überschalldüse ausströmenden Gasgemisches von  $\text{Ar}$  und  $\text{HCl}$  gebildet. Überschuß an Edelgas verhindert die Bildung von Selbstassoziaten der Halogenwasserstoffmoleküle,  $(\text{HCl})_n$ . Meßgrößen sind die Konstanten des Rotationsschwingungsspektrums der vier isotopen Moleküle  $\text{Ar} \cdot \text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{Ar} \cdot \text{H}^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{Ar} \cdot \text{D}^{35}\text{Cl}$  und  $\text{Ar} \cdot \text{D}^{37}\text{Cl}$ .

Die Bestimmung der Potentialfläche aus diesen Daten wird möglich durch das Auftreten einer sehr niedrigfrequenten Schwingung mit ungewöhnlich großer Amplitude. Es handelt sich dabei um eine Winkeldeformation ( $\Theta$ ) bei nahezu konstantem Abstand  $\text{ArCl}$  ( $R$ ). Die Unterschiede in den Frequenzen ermöglichen auch eine der Born-Oppenheimer-Näherung analoge Abtrennung dieser Winkeldeformationschwingung oder, anders ausgedrückt, der gehinderten Rotation des  $\text{HCl}$ -Moleküls im Komplex [27].

Die beschriebene niedrigenergetische Vibration mit großer Amplitude hat eine interessante Konsequenz für die Eigenschaften von  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$ : Im Gegensatz zu den meisten anderen Molekülen oder molekularen Assoziaten unterscheiden sich Gleichgewichts- und Grundzustandsgeometrien sehr stark voneinander. Wie der Energiefläche zu entnehmen ist, weist der Komplex  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$  eine lineare Gleichgewichtsgeometrie ( $\Theta = 0^\circ$ ) auf. Die Energiefläche hat noch ein zweites, energetisch etwas ungünstigeres lokales Minimum, welches der Anordnung  $\text{Ar}-\text{Cl}-\text{H}$  ( $\Theta = 180^\circ$ ) entspricht. Qualitativ stimmen die relativen Energien bei  $\Theta = 0^\circ$  und  $\Theta = 180^\circ$  mit den am System  $\text{He} \cdot \text{HF}$  berechneten Werten überein (Tabelle 5). Allerdings ist zu bemerken, daß diese zweite Mulde äußerst flach und von der Auswertung der experimentellen Daten her ziemlich unsicher ist. Der Abstand zwischen den beiden schweren Atomen ist in beiden Komplexen für die Struktur mit dem Wasserstoffatom in der Mitte etwas größer. Zweifelsfrei stabiler ist die Anordnung  $\text{E} \cdot \text{HX}$  mit  $\Theta = 0^\circ$ . Wir können dies damit erklären, daß die vom „H-Ende“ des Halogenwasserstoffmoleküls ausgehende Feldwirkung stärker als die vom „X-Ende“ ausgehende ist.

Als Folge des Nullpunktsbeitrages der Winkeldeformationsschwingung erscheint der Grundzustand von  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$  gewinkelt, wenn wir, wie das bei der Bestimmung des Winkels  $\Theta$  mit der  $^{35}\text{Cl}$ - oder  $^{37}\text{Cl}$ -Kernquadrupolkopplungskonstante geschieht, einen Mittelwert von  $\cos^2 \Theta$  bilden. Die Abweichung von der Linearität ( $\Theta = 41.5^\circ$ ) gibt ein anschauliches Bild der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in Schwingungsgrundzustand. Naturgemäß hängt bei derart großen Schwingungsamplituden die Geometrie des Grundzustandes stark von der Isotopenzusammensetzung des Moleküls ab (Abb. 8).

Eine analoge Studie wurde am Komplex  $\text{Kr} \cdot \text{HCl}$  durchgeführt [26]. Die verwendete Technik unterscheidet sich von der vorhin beschriebenen im wesentlichen durch Pulsen des aus der Düse ausströmenden Molekularstrahls. Die Pulse werden benutzt, um das Mikrowellenspektrum mit einer Fourier-Technik aufzuzeichnen. Die Struktur von  $\text{Kr} \cdot \text{HCl}$  entspricht der von  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$ , wenn auch die Amplituden der Winkeldeformation etwas kleiner sind (Abb. 8).

Die Molekularstrahl-Mikrowellen-Untersuchung des Komplexes  $\text{Ne} \cdot \text{HCl}$  führte zu einem bemerkenswerten Ergebnis: Das Assoziat ist unpolar<sup>[26]</sup>. Das Fehlen eines permanenten Dipolmoments in  $\text{Ne} \cdot \text{HCl}$  wurde folgendermaßen interpretiert: Das an das Ne-Atom gebundene HCl-Molekül rotiert praktisch frei. Dies bedeutet, daß die in den Komplexen  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{Kr} \cdot \text{HCl}$  ohnehin schon sehr flache Potentialkurve für die Winkeldeformationsschwingung im Komplex  $\text{Ne} \cdot \text{HCl}$  noch flacher ist, so daß kein Vibrationszustand in der Umgebung eines bestimmten Wertes von  $\Theta$ , z. B.  $\Theta = 0^\circ$ , existiert. Das H-Atom ist auf der Oberfläche einer Kugel um das Cl-Atom delokalisiert (Abb. 8).

Wir wollen das Beispiel der Komplexe  $\text{E} \cdot \text{HCl}$  kurz dazu benutzen, um die Nützlichkeit einer Aufteilung der Wechselwirkungsenergien nach Gl. (5) zu illustrieren. Zur Erklärung der unterschiedlichen Beweglichkeit des HCl-Moleküls in den drei Assoziaten betrachten wir die Winkelabhängigkeit der einzelnen Beiträge bei konstantem oder praktisch konstantem Abstand  $R$ .  $\Delta E_{\text{COU}}$  ergibt keinen Beitrag,  $\Delta E_{\text{RES}}$  ist klein und  $\Delta E_{\text{EX}}$  hängt nicht stark von Winkel  $\Theta$  ab. Wir können demnach unsere Abschätzung auf die Anteile  $\Delta E_{\text{POL}}$  und  $\Delta E_{\text{DIS}}$  beschränken. In beiden Fällen ist der erste Term der semiklassischen Reihenentwicklung in  $R^{-n}$  vom Grad  $n=6$ . Wir betrachten nur diesen höchsten Term:

$$\Delta E_{\text{POL}}(\text{E} \cdot \text{HX}) = -\frac{\alpha_{\text{E}}}{2R^6} \mu_{\text{HX}}^2 (3 \cos^2 \Theta + 1) - \dots \quad (8)$$

$$\Delta E_{\text{DIS}}(\text{E} \cdot \text{HX}) = -\frac{\alpha_{\text{E}}}{4R^6} \cdot \frac{I_{\text{E}} \cdot I_{\text{HX}}}{I_{\text{E}} + I_{\text{HX}}} \{ 5 \alpha_{\text{HX}}^{\text{xx}} + \alpha_{\text{HX}}^{\text{zz}} + 3(\alpha_{\text{HX}}^{\text{zz}} - \alpha_{\text{HX}}^{\text{xx}}) \cos^2 \Theta \} - \dots \quad (9)$$

Hierin bedeuten  $I_{\text{E}}$  und  $\alpha_{\text{E}}$  die erste Ionisationsenergie und die elektrische Polarisierbarkeit des Edelgasatoms. Mit  $I_{\text{HX}}$ ,  $\mu_{\text{HX}}$ ,  $\alpha_{\text{HX}}^{\text{xx}}$  und  $\alpha_{\text{HX}}^{\text{zz}}$  bezeichnen wir die erste Ionisierungsenergie des Halogenwasserstoffmoleküls, das elektrische Dipolmoment sowie die elektrische Polarisierbarkeit in der Molekülachse beziehungsweise senkrecht dazu. Aus beiden Anteilen zusammen ergibt sich die folgende Winkelabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie:

$$\Delta E_{\text{POL}} + \Delta E_{\text{DIS}} = + \frac{1}{R^6} \{ A + B \cos^2 \Theta \} - \dots \quad (10)$$

$$A = \frac{\alpha_{\text{E}}}{2} \left\{ \mu_{\text{HX}}^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{I_{\text{E}} \cdot I_{\text{HX}}}{I_{\text{E}} + I_{\text{HX}}} (5 \alpha_{\text{HX}}^{\text{xx}} + \alpha_{\text{HX}}^{\text{zz}}) \right\} - \dots$$

$$B = \frac{3}{2} \alpha_{\text{E}} \left\{ \mu_{\text{HX}}^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{I_{\text{E}} \cdot I_{\text{HX}}}{I_{\text{E}} + I_{\text{HX}}} (\alpha_{\text{HX}}^{\text{zz}} - \alpha_{\text{HX}}^{\text{xx}}) \right\}$$

Eine Berechnung des Zahlenwertes von  $B$  für die Edelgasatome zeigt, daß die Ionisierungsenergie  $I_{\text{E}}$  nur geringen

Tabelle 6. Grobe Abschätzung der relativen Rotationsbarrieren in Komplexen aus Edelgasatomen und Chlorwasserstoff nach Gl. (10).

E	Edelgasatom		Relative	Rotationsbarriere für E · HCl
	$I_E$ [eV]	$\alpha_E$ [ $10^{-25}$ cm <sup>3</sup> ]	$B_E/B_{Ar}$	$\frac{B_E}{B_{Ar}} \left( \frac{R_{Ar \cdot Cl}}{R_{E \cdot Cl}} \right)^6$
He	24.6	2.2	0.14	—
Ne	21.6	4.0	0.25	0.3–0.4 [a]
Ar	15.8	16.3	1	1
Kr	14.0	24.8	1.51	1.3
Xe	12.1	40.1	2.42	1.7

[a] Abschätzung mit dem Wert für  $R_{\text{NeCl}}$  aus Tabelle 5.

Einfluß hat und  $B$  im wesentlichen mit der Polarisierbarkeit  $\alpha_{\text{E}}$  anwächst (Tabelle 6).  $B$  macht dementsprechend auch einen sehr großen Sprung zwischen Ne und Ar. Dieser Unterschied um einen Faktor vier wird durch den etwas größeren Abstand  $\text{ArCl}$  im Vergleich zu  $\text{NeCl}$  nicht kompensiert, und wir erwarten daher eine höhere Barriere für die Rotation des HCl-Moleküls im Komplex  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$  in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Aufgrund der größeren Zahl von Atomen ist eine Untersuchung von Komplexen zwischen zwei polaren Molekülen viel aufwendiger als in den bisher behandelten Fällen; dies gilt sowohl für die Berechnung als auch für experimentelle Studien. Wir konzentrieren uns hier auf die Assoziat ( $\text{HF}$ )<sub>2</sub>, ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> und  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  sowie auf Strukturen vom Typ  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ . Neben genauen ab-initio-Rechnungen stehen im wesentlichen vier experimentelle Techniken zum Studium dieser Aggregate zur Verfügung:

- 1) „Molecular Beam Electric Resonance“-Spektroskopie
- 2) direkte Mikrowellenspektroskopie
- 3) IR-Spektroskopie und
- 4)  $p, V, T$ -Messungen.

Die Kombination von Molekularstrahltechnik und Mikrowellenspektroskopie<sup>[28]</sup> ergab die verlässlichsten und genauesten experimentellen Daten über die Struktur der Homodimere ( $\text{HF}$ )<sub>2</sub> und ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (Abb. 9). Eine genügend große Kon-

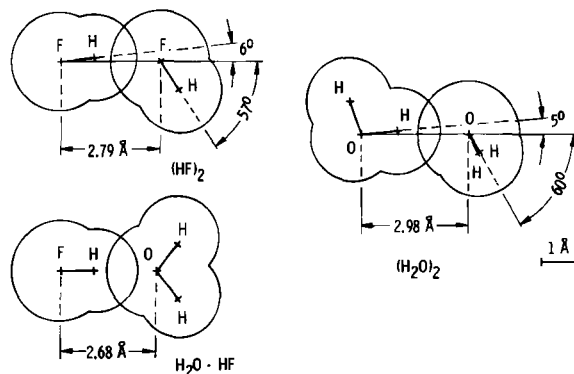


Abb. 9. Gleichgewichtsgeometrien der Komplexe ( $\text{HF}$ )<sub>2</sub>,  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  und ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>. Die Kugeln um die Atomkerne entsprechen den van-der-Waals-Radien ( $R_{\text{H}}^{\text{v}} = 1.2$ ,  $R_{\text{O}}^{\text{v}} = 1.4$ ,  $R_{\text{F}}^{\text{v}} = 1.35 \text{ Å}$ ). Durch die starke elektrostatische Dipol-Dipol-Kraft werden die Moleküle stärker aneinandergedrückt als der reinen Dispersionswechselwirkung entsprechen würde. Diese Verkürzung der zwischenmolekularen Abstände ist charakteristisch für Komplexe mit Wasserstoffbrücken.

zentration an Dimeren erhält man abermals durch adiabatische Entspannung eines HF- oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekularstrahls aus einer Überschalldüse. Massenspektrometrisch wurde nachgewiesen, daß bei Fluorwasserstoff als einziges polares Oligomer ( $\text{HF}$ )<sub>2</sub> auftritt. Die höheren Aggregate (siehe Abschnitt 4) sind cyclisch und unpolar. Das gleiche gilt für die höheren Aggregate von  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Molekularstrahl wird in einem „Electric Resonance“-Spektrometer<sup>[29]</sup> im Radiofrequenz- und im Mikrowellenbereich analysiert. Dabei erhält man Informationen über Rotations- und, wenn vorhanden, niedrigfrequente Schwingungsübergänge. Die Auswertung der Trägheitsmomente möglichst vieler isotoper Komplexe ergibt einige Strukturdaten. Der Stark-Effekt im Rotationspektrum gibt Auskunft über die Dipolmomente. Trotz dieser Informationen läßt sich die molekulare Struktur auch des einfachsten Assoziates von polaren Molekülen, ( $\text{HF}$ )<sub>2</sub>, nur unter vereinfachenden Annahmen rekonstruieren. In der

Regel wird auf die „frozen geometry“-Näherung zurückgegriffen.

Der dimere Fluorwasserstoff erweist sich als ein höchst flexibles Aggregat: Der Komplex ist nicht linear; die beiden Protonen tunneln zwischen zwei äquivalenten Positionen (Abb. 10). Aus der Aufspaltung der Rotationsniveaus wird

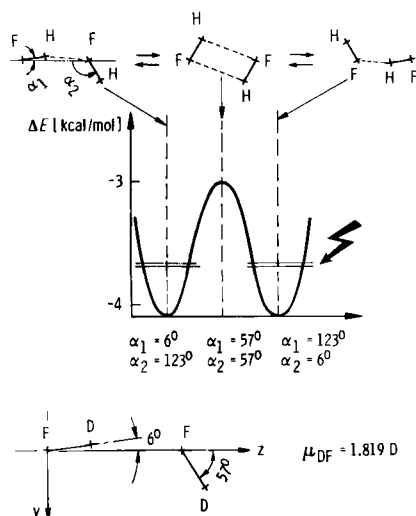


Abb. 10. Tunnelbewegung der beiden Protonen im dimeren Fluorwasserstoff (Pfeil: Aufspaltung durch Tunneleffekt) und Superposition der elektrischen Momente der beiden Monomere. Durch umfangreiche Rechnungen [29] konnte gezeigt werden, daß der cyclischen Struktur des Dimers ein Sattelpunkt der Energiefläche entspricht.

Superposition:  $\mu_z = 2.80$  D;  $\mu_y = 1.34$  D

Experiment [28]:  $\mu_z \sim \mu_a = 2.987$  D;  $\mu_y \sim \mu_b = 1.6$  D

auf eine Barrierenhöhe von 1.4 kcal/mol geschlossen. Recht genau läßt sich der Abstand der beiden schweren Atome bestimmen ( $R_{FF} = 2.79 \pm 0.05$  Å). Aus den Stark-Koeffizienten der Rotationsübergänge werden die Komponenten des Dipolmoments in Richtung der Hauptträgheitsachse (Abb. 10; fällt fast genau mit der Verbindungslinie FF zusammen) und senkrecht dazu bestimmt. Die gemessenen Beiträge bestätigen, daß das Aggregat im Mittel gewinkelt ist. Außerdem ist das Dipolmoment größer als einer vektoriellen Superposition der Momente von zwei HF-Molekülen entspricht (Abb. 10).

Wegen seiner geringen Größe wurde das System  $(HF)_2$  schon vor längerer Zeit mit theoretischen Methoden untersucht<sup>[30]</sup>. Lange vor der experimentellen Bestimmung wurde eine im wesentlichen richtige Gleichgewichtsgeometrie berechnet. Später wurden die Rechnungen immer weiter verfeinert; heute ergänzen die berechneten die experimentellen Befunde in einigen wichtigen Punkten. Die Genauigkeit der „frozen geometry“-Näherung – unentbehrlicher Bestandteil des Modells zur Auswertung der experimentellen Daten – kann anhand der berechneten Gleichgewichtsgeometrie unmittelbar überprüft werden (Abb. 9): Die Bindungen in den beiden HF-Molekülen werden wie berechnet bei der Komplexbildung länger, allerdings nur einige Tausendstel Ångström. Die Wasserstoffbrückenbindung ist nicht exakt linear; das zentrale Proton liegt ein wenig von der FF-Verbindungslinie entfernt. Die Erhöhung des Dipolmoments durch Ladungsverschiebungen bei der Komplexbildung ist eine Folge der gegenseitigen Polarisierung der beiden Moleküle im Komplex.

Im Fall des Wasserdimers,  $(H_2O)_2$ , ist die Situation analog, wenn auch die Rechnung und die Auswertung der expe-

rimentellen Daten, durch die größere Zahl der Atome beachtlich erschwert werden. Experiment und genaue ab-initio-Rechnungen bestätigen und ergänzen einander<sup>[28,31]</sup>. Das Dimer ist nicht eben gebaut, hat aber eine Symmetrieebene (Abb. 9). Die Wasserstoffbrückenbindung  $OH \cdots O$  ist nicht exakt linear. Das elektrische Dipolmoment wird durch die Komplexbildung bemerkbar erhöht. Diese Steigerung der Polarität in den Teilsystemen kann aufgrund der berechneten und in Abbildung 4 dargestellten Elektronendichtever-schiebungen gut interpretiert werden.

Für die beiden Dimere wurden einige harmonische Kraftkonstanten und aus diesen Schwingungsspektren berechnet<sup>[30,31]</sup>. Die beobachteten Verschiebungen der HF- und HO-Streckschwingungsfrequenzen<sup>[32]</sup> zu niedrigeren Werten wurden durch die Berechnungen gut reproduziert. Allerdings weisen die ab-initio-Berechnungen der Schwingungsspektren noch einige wesentliche Mängel auf. Wie wir im nächsten Beispiel sehen werden, sind sowohl die harmonischen Kopplungskraftkonstanten zwischen HX-Streckschwingungen und intermolekularen Bewegungen als auch einige anharmonische Kraftkonstanten für eine tiefergehende Interpretation der experimentellen Daten unentbehrlich. Beide Konstanten blieben in den genannten Berechnungen unberücksichtigt.

Eine besonders wichtige Größe von Gasphasendimeren ist ihre Dissoziationsenergie. Leider ist sie weder leicht zu berechnen<sup>[44,33]</sup> noch direkt meßbar. Die Schwierigkeit bei den ab-initio-Rechnungen liegt in der Empfindlichkeit der Energiedifferenz gegenüber der Wahl des Basissatzes und der Berücksichtigung von Korrelationseffekten (Tabelle 7). Experimentell wurde die Bindungsenergie von  $(H_2O)_2$  aus dem zweiten Virialkoeffizienten  $B_2(T)$  ermittelt<sup>[34]</sup>. Theorie und Experiment treffen einander bei Werten von  $D_0[(H_2O)_2] = 3\text{--}4$  kcal/mol.

Tabelle 7. Wechselwirkungsenergien und -enthalpien in den Dimeren von Fluorwasserstoff und Wasser.

Dimer	Wechselwirkungsenergie [kcal/mol] $\Delta E_{SCF}$	$\Delta E$	$-D_0 = \Delta H_0^\circ$ [a] [kcal/mol]	$\Delta H_{298}^\circ$ [a] [kcal/mol]	Lit.
$(H_2O)_2$	-4.55	-5.63	-3.21	-3.64	[31, 33]
	-3.87	-4.75	-2.45	-2.88	[b]
		-5.76	-3.31	-3.65	[c]
$(HF)_2$	-3.8	-4.1	-2.1	-2.9	[29, 33]

[a]  $\Delta H_0^\circ$  ist die Reaktionsenthalpie für die Dimerisierung bei T K unter Standardbedingungen. [b] Abschätzung aus den zur Zeit genauesten ab-initio-Rechnungen. Die Hartree-Fock-Energie stammt aus [57], der Wert für den Elektronenkorrelationsbeitrag aus [31]. Die gesamte Wechselwirkungsenergie dürfte ebenso wie jene für  $(HF)_2$  hinsichtlich des Absolutbetrages ein wenig zu klein sein. Beide Rechnungen sind von annähernd gleicher Güte. [c] Empirisches Potential aus [58]. Berechnung der Schwingungskorrekturen nach [33].

Die Heterodimere aus polaren Molekülen wurden lange Zeit etwas vernachlässigt, da man allgemein zur Ansicht neigte, sie wären in der Gasphase besonders schwer zu untersuchen. Außer einigen Berechnungen gab es bis in die Mitte der sechziger Jahre kaum Arbeiten über derartige Komplexe. Auf der Suche nach einem einfachen System mit einer Wasserstoffbrücke in der Gasphase fanden Millen et al.<sup>[35]</sup> vor etwa 15 Jahren, daß die Assoziationskonstante im System  $(CH_3)_2O + HCl$  groß genug ist, um das IR-Spektrum des Assoziates  $(CH_3)_2O \cdot HCl$  in der Gasphase direkt aufzunehmen. Inzwischen wurden die Untersuchungen auf viele andere Systeme des Typs  $R^1R^2O \cdot HX$  und auf andere spektroskopi-

sche Methoden – Mikrowellen- und Raman-Spektroskopie sowie Untersuchung im fernen und nahen IR – ausgedehnt<sup>[36]</sup>. Wegen ihrer Einfachheit wenden wir uns den Systemen  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HF}$  zu.

Vom Experiment und von den Rechnungen her ist  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  am besten untersucht. Aus dem Mikrowellenspektrum, welches wegen der verhältnismäßig großen Assoziationskonstante direkt in der Gasphase aufgenommen werden kann, kennen wir Struktur und Dipolmoment des Komplexes (Abb. 9). Das Assoziat  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  ist entweder eben ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie) oder schwingt in einem Doppelminimumpotential zwischen zwei äquivalenten, durch eine sehr niedrige Barriere getrennten Gleichgewichtsgeometrien hin und her. Das Dipolmoment des Komplexes ( $\mu_a = 3.82 \pm 0.02 \text{ D}$ ) ist höher als die Summe der Dipolmomente der beiden isolierten Moleküle ( $\mu_{\text{HF}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 3.68 \text{ D}$ ). Dies bedeutet eine Erhöhung des Dipolmomentes um  $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}} = 0.14 \text{ D}$  für die ebene Gleichgewichtsgeometrie. Im Fall des schwingenden Systems wäre  $\Delta\mu$  noch größer. Wegen der einfachen Struktur des Assoziates  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  ist dieser Befund als eindeutiger Nachweis für die Erhöhung der Polarität durch gegenseitige Polarisation der Komplexpartner anzusehen.

Die Energiefläche von  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  war auch Gegenstand umfangreicher ab-initio-Rechnungen<sup>[37]</sup>. Die im wesentlichen korrekte, ebene Gleichgewichtsgeometrie wurde schon in der ersten Arbeit über dieses System vorausgesagt. Weitergehende, sehr umfangreiche Studien aus jüngster Zeit sprechen zugunsten eines Doppelminimumpotentials mit äußerst niedriger Barriere. Außer Frage steht die Tatsache, daß der Komplex bezüglich einer Schwingung aus der Ebene (Abb. 9) sehr flexibel ist.

Weitere Einzelheiten über die Energieflächen von  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HF}$  ergeben sich aus den IR-Spektren in der Gasphase. Diese wurden bei den Assoziaten mit den Isotopen H und D ausführlich studiert. Im Falle von  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HF}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{DF}$  wurden auch die ersten Obertöne vermessen. Die Analyse der beobachteten Frequenzen und Intensitäten zeigt klar, daß für eine zufriedenstellende Beschreibung der Vibrationsspektren die Anharmonizität der HF-Streckschwingung und die gegenseitige Beeinflussung von HF- und OF-Schwingung berücksichtigt werden muß. Gerade diese Beiträge wurden jedoch bis jetzt bei den meisten ab-initio-Berechnungen der Schwingungsspektren von Assoziaten mit Wasserstoffbrücken vernachlässigt. Eine Ausnahme bildet eine neue Arbeit von *Bouteiller, Allavena und Leclercq* über  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HF}$ <sup>[37c]</sup>, in welcher die genannten Kraftkonstanten berechnet wurden. Diese Rechnung muß allerdings noch etwas verfeinert werden, bevor definitive Aussagen über die Schwingungsfrequenzen möglich sind. Diese Autoren fanden, daß die höheren Kraftkonstanten nur bei vollständiger Variation aller Freiheitsgrade des Komplexes zufriedenstellend wiedergegeben werden. Eine solche vollständige Variation bedeutet freilich einen ungeheuren Rechenaufwand.

Genaue Rechnungen und eine sorgfältige Analyse der Schwingungsspektren stimmen bezüglich der Gleichgewichtsdissoziationsenergie von  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  recht gut überein. *Thomas*<sup>[36a]</sup> erhielt  $D_e = 7.1 \text{ kcal/mol}$ . Dies entspricht  $D_0 = 6.2 \text{ kcal/mol}$  für die Dissoziation aus dem Schwingungsgrundzustand.

Betrachten wir die Aufteilung der zwischenmolekularen Energie an charakteristischen Beispielen für Assoziat aus

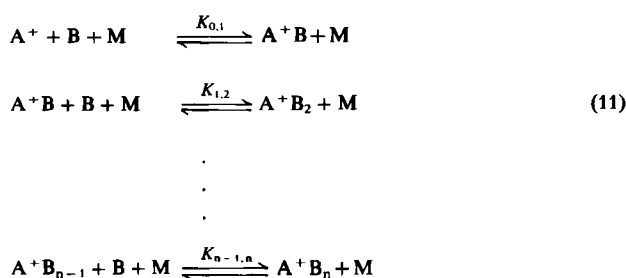
polaren Molekülen (Tabelle 3), so fällt in erster Linie das Überwiegen des elektrostatischen Anteils auf. In der Tat werden die Orientierungen der Moleküle in den Gleichgewichtsgeometrien im wesentlichen von der Winkelabhängigkeit der elektrostatischen Energie bestimmt. Wegen der niedrigsymmetrischen Elektronendichteverteilung von Molekülen ist diese Winkelabhängigkeit eine viel kompliziertere Funktion als sie bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu erwarten wäre.

### 3.2. Ion-Molekül-Komplexe

Die ab-initio-Rechnung unterscheidet grundsätzlich nicht zwischen Molekül-Molekül- und Ion-Molekül-Assoziaten, obwohl sich die Dissoziationsenergien um mehr als eine Zehnerpotenz unterscheiden können. Die Gleichgewichtsgeometrien und die Gestalt der Energieflächen werden mit etwa gleicher Genauigkeit erhalten.

Die geringe Flüchtigkeit von Ionen macht allerdings die experimentelle Untersuchung von Ion-Molekül-Assoziaten in der Gasphase außerordentlich schwierig. Seit Beginn der sechziger Jahre hat sich jedoch eine neue experimentelle Technik, die Hochdruck-Massenspektroskopie<sup>[3]</sup>, etabliert, welche einen direkten Zugang zu den Gleichgewichtskonstanten für die Assoziat von Ionen mit Molekülen ermöglicht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berechnet man Reaktionsenthalpien und -entropien auf konventionelle Art.

In der Reaktionskammer setzen sich die Ionen, zum Beispiel die Kationen  $\text{A}^+$ , mit den Molekülen B zu Ion-Molekül-Aggregaten  $\text{A}^+ \cdot \text{B}_n$  um. Stoßpartner M führen die überschüssige Translationsenergie ab:



Schon nach Bruchteilen einer Millisekunde stellt sich zu meist ein Gleichgewicht ein. Dann werden die Gleichgewichtskonstanten

$$K_{n-1,n} = \frac{[\text{A}^+ \cdot \text{B}_n]}{[\text{A}^+ \cdot \text{B}_{n-1}] \cdot [\text{B}]} = \frac{I_n}{I_{n-1} \cdot [\text{B}]} \quad (12)$$

aus den im Massenspektrometer gemessenen relativen Intensitäten der Ionen  $\text{A}^+ \cdot \text{B}_n$  und  $\text{A}^+ \cdot \text{B}_{n-1}$ ,  $I_n$  bzw.  $I_{n-1}$ , sowie dem Druck des Monomers [B] berechnet. Bei den Messungen werden in der Regel Drücke bis zu einigen mbar angewendet. Die Meßergebnisse für die stufenweise Hydratisierung einer Reihe kleiner Ionen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Genaue ab-initio-Rechnungen an 1:1-Komplexen<sup>[38]</sup> reproduzieren die experimentellen Komplexbildungsenthalpien mit bemerkenswerter Präzision (Tabelle 8). Für genaue Vergleiche müssen die Nullpunktsenergien und der temperaturabhängige Beitrag zu  $\Delta H$  berücksichtigt werden.

Tabelle 8. Berechnete und experimentelle (Hochdruck-Massenspektroskopie) Reaktionsenthalpien und -entropien für die Gasphasenhydratisierung einiger kleiner Ionen [3, 38].  $\Delta H$  in kcal/mol,  $\Delta S$  in cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

Ion	Zahl der Wassermoleküle n-1, n	ber. Resultate			exp. Resultate	
		$\Delta E$	$-D_0 = \Delta H_0^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
Li <sup>+</sup>	0, 1	-35.5	-33.4	-34.3	-34	-23
	1, 2				-25.8	-21.1
	2, 3				-20.7	-24.9
	3, 4				-16.4	-29.9
	4, 5				-13.9	-31.4
	5, 6				-12.1	-32
Na <sup>+</sup>	0, 1	-24.4	-22.7	-23.3	-24	-21.5
	1, 2				-19.8	-22.2
	2, 3				-15.8	-21.9
	3, 4				-13.8	-25.0
	4, 5				-12.3	-28.1
	5, 6				-10.7	-26.0
K <sup>+</sup>	0, 1	-17.0	-15.7	-16.2	-17.9	-21.6
	1, 2				-16.1	-24.2
	2, 3				-13.2	-23.0
	3, 4				-11.8	-24.7
	4, 5				-10.7	-25.2
	5, 6				-10.0	-25.7
F <sup>-</sup>	0, 1	-24.5	-21.3	-22.2	-23.3	-17.4
	1, 2				-16.6	-18.7
	2, 3				-13.7	-20.4
	3, 4				-13.5	-36.9
	4, 5				-13.2	-30.7
Cl <sup>-</sup>	0, 1	-12.4	-10.8	-11.4	-13.1	-16.5
	1, 2				-12.7	-20.8
	2, 3				-11.7	-23.2
	3, 4				-11.1	-25.8

Anders als bei den umfangreichen thermodynamischen Daten über Ion-Molekül-Komplexe sind wir bei den Gleichgewichtsgeometrien nahezu ausschließlich auf ab-initio-Rechnungen angewiesen<sup>[38]</sup>. Abbildung 11 zeigt die Ergeb-

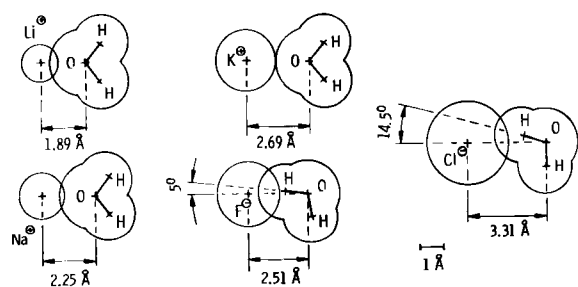


Abb. 11. Gleichgewichtsgeometrien der Monohydrate einiger einwertiger Ionen [38]. Die Kugeln um die Atomkerne wurden entsprechend den van-der-Waals-Radien [68] ( $R_H^* = 1.2$ ,  $R_O^* = 1.4$  Å) sowie den Ionenradien [69] gezeichnet ( $R_{Li^+} = 0.78$ ,  $R_{Na^+} = 0.95$ ,  $R_{K^+} = 1.33$ ,  $R_{F^-} = 1.36$ ,  $R_{Cl^-} = 1.81$  Å). Bei den Anionen-Wasser-Komplexen beobachteten wir eine starke Durchdringung der van-der-Waals-Kugeln als Folge der Bildung von Wasserstoffbrücken.

nisse der bisher genauesten Untersuchungen an einigen einfachen hydratisierten Ionen. Die Assoziate aus Metallkationen und Wasser haben planare Gleichgewichtsgeometrien mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Mit zunehmender Ladung des Metallions wird die Deformation des Wassermoleküls im Komplex merklich. Halogenid-Wasser-Assoziate sind etwas komplizierter gebaut: F<sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O weist eine wasserstoffbrückenartige Struktur mit fast linearer Anordnung der Atome F, H und O auf. In der Gleichgewichtsgeometrie von Cl<sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O ist die Abweichung von einer Geraden durch die Atome Cl, H und O viel größer. Interessanter ist allerdings, daß die Potentialkurve für eine Teilrotation des Wassermoleküls im Komplex ungewöhnlich flach ist. Wir können daher ähnlich wie bei

Ar·HCl auf eine große Beweglichkeit des Wassermoleküls im Komplex schließen. Die Ionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und H<sub>3</sub>O<sup>-</sup> zeichnen sich durch sehr flache Potentialkurven für die Bewegung des zentralen Protons entlang der Verbindungslinie  $\overline{OO}$  aus. Auf die ungewöhnliche Beweglichkeit des Protons in diesen Systemen wird eine Reihe von Eigenschaften in Lösungen zurückgeführt<sup>[39]</sup>. Die beiden zuletzt genannten Systeme sind charakteristische Beispiele für das Zusammenbrechen der „frozen geometry“-Näherung: Es erscheint zweckmäßiger, in Ionen wie H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und H<sub>3</sub>O<sup>-</sup> eigenständige „chemische Individuen“ mit einer 4-Elektronen-3-Zentrenbindung, welche große Ähnlichkeit mit jener in Polyhalogenid-Ionen wie I<sub>3</sub><sup>-</sup> aufweist, zu sehen<sup>[40]</sup>.

Die Energieaufteilung in Ion-Molekül-Assoziaten (Tabelle 3) zeigt erwartungsgemäß das Vorherrschen des elektrostatischen Beitrags.  $\Delta E_{COU}$  ist hier um etwa eine Zehnerpotenz größer als in den Assoziaten aus polaren Molekülen. Die Unterschiede in den gesamten Wechselwirkungsenergien lassen sich auf die Unterschiede in den elektrostatischen Anteilen zurückführen. Als Folge des starken Feldes der Ionen ist die Polarisierung der Elektronenverteilung in den Molekülen wesentlich ausgeprägter, und dementsprechend ist die Polarisationsenergie den Absolutwerten nach höher als bei Molekül-Molekül-Komplexen. Die Elektronendichtedifferenz (Abb. 4) zeigt die Polarisierung des Wassermoleküls im Feld der Ionen sehr deutlich.

Aus den Elektronendichtefunktionen kann man nach geeigneter Definition einer Grenzfläche zwischen den Teilsystemen im Komplex eine Ladungsübertragung berechnen. Für alle hier besprochenen Systeme mit Ausnahme von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und H<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ist diese Ladungsübertragung sehr gering: Die Verschiebungen haben die Größenordnung von Tausendstel bis Hundertstel Elektronenladungen<sup>[4a, b]</sup>.

#### 4. Höhere Aggregate in der Gasphase

Für ein Verständnis der Wechselwirkungen in kondensierten Phasen ist es besonders wichtig, Näheres über die Eigenschaften von höheren Aggregaten – darunter verstehen wir Assoziate von mehr als zwei Atomen, Molekülen oder Ionen – zu erfahren. Dies ist nicht einfach. Durch die große Zahl an Freiheitsgraden und die Größe des Gesamtsystems können genaue ab-initio-Rechnungen immer nur für kleine Abschnitte der Energiefläche durchgeführt werden. Die experimentelle Untersuchung ist kaum ein einfacheres Problem: Im allgemeinen ist es sehr schwierig, genügend hohe Konzentrationen von Assoziaten definierter Größe zu erhalten. Selbst falls dies gelingen sollte, ist noch keineswegs gewährleistet, daß einige spektroskopische Befunde für schlüssige Aussagen über die Struktur eines so komplizierten Gebildes wie eines Oligomers aus Molekülen genügen. Eine Ausnahme bilden hier nur Molekularstrahlexperimente und die Hochdruck-Massenspektroskopie. Eine zusätzliche, wenn auch indirekte Informationsquelle über die energetischen Verhältnisse ist die Analyse der höheren Virialkoeffizienten. Wir befassen uns zuerst mit den experimentellen Befunden, vorzugsweise aus polaren Systemen, und gehen anschließend auf die theoretischen Aspekte ein.

Wegen ihrer relativ einfachen Struktur wären Cluster aus Edelgasatomen verhältnismäßig leicht zu studieren. Wir erwähnen hier zwei typische Arbeiten<sup>[40]</sup>, in welchen kleine

und mittelgroße Cluster aus Ar-Atomen durch Ausströmen aus einer Überschalldüse erzeugt werden. Anschließend wird die Struktur der Cluster durch Elektronenbeugungsmessungen untersucht. Trotz dieser Daten ist die strukturelle Information über die höheren Edelgasatome sehr unvollständig.

Aggregate aus polaren Molekülen wurden mit der „Molecular Beam Electric Resonance“-Technik untersucht<sup>[41]</sup>. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß sich beim Ausströmen aus der Überschalldüse höhere Assoziate bilden. Ihr Molekulargewicht wird massenspektroskopisch bestimmt. Die wesentliche Aussage dieser Methode über höhere Assoziate ist im Grunde eine negative: Die meisten höheren Aggregate können im „Electric Resonance“-Spektrometer nicht fokussiert werden und sind demnach unpolar, d. h. sie haben eine Struktur, in welcher das elektrische Moment aus Symmetriegründen verschwindet. Am wahrscheinlichsten sind cyclische Anordnungen (Abb. 12). Schon vor einigen Jahren wurden

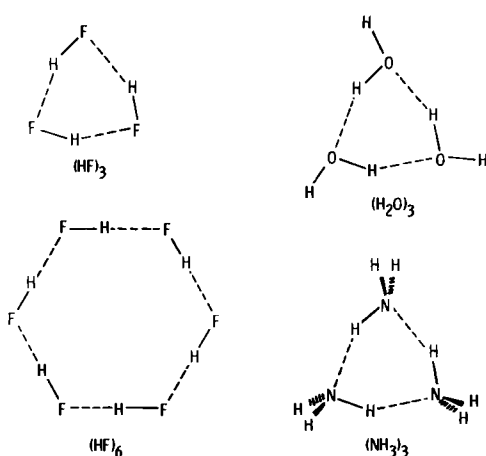


Abb. 12. Cyclische HF-, H<sub>2</sub>O- und NH<sub>3</sub>-Oligomere mit Wasserstoffbrücken.

cyclische, höhere Aggregate in gasförmigem Fluorwasserstoff gefunden<sup>[42]</sup>. Durch eine Kombination von Molekularstrahltechnik und Elektronenbeugung wiesen Janzen und Bartell<sup>[42b]</sup> cyclische Hexamere (HF)<sub>6</sub> nach. Diese Oligomere sind sehr beweglich, was aus den großen Schwingungsamplituden hervorgeht.

Die Thermodynamik von höheren Ion-Molekül-Aggregaten kann durch Hochdruck-Massenspektroskopie<sup>[3]</sup> sehr gut studiert werden (siehe Abschnitt 3.2).

An höheren Assoziaten, vor allem an den Trimeren von HF, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>, wurden auch ab-initio-Rechnungen durchgeführt<sup>[43]</sup>. Wegen der Größe der Systeme muß die Genauigkeit dieser Untersuchungen kritisch betrachtet werden. Ob offenkettige oder cyclische Oligomere stabiler sind, ist nicht genau bekannt. Zum Unterschied von einigen Rechnungen am System (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, mit sehr kleinen Basissätzen ergaben genauere theoretische Untersuchungen eine Bevorzugung des offenkettigen sequentiellen Trimers gegenüber der cyclischen Form (Abb. 12). Die genauesten Rechnungen sprechen wieder für die cyclische Form als Gleichgewichtsgeometrie des Wassertrimers. Zweifellos haben die Berechnungen noch nicht den Genauigkeitsgrad erreicht, welcher verlässliche Aussagen ermöglicht. Es bleibt abzuwarten, welche Einflüsse eine Erweiterung der Basissätze und vor allem die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf die Rechenergebnisse haben werden. Bei allen Unsicherheiten der

experimentellen Ergebnisse scheint der Befund, daß das Trimer kein permanentes elektrisches Moment hat, unzweifelhaft zu sein. Bei (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde mit einem verhältnismäßig großen Basissatz eine cyclische Gleichgewichtsgeometrie berechnet.

Bei ab-initio-Rechnungen an den Aggregaten von Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, F<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> mit Wassermolekülen<sup>[38]</sup> ergab sich recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Reaktionsenthalpien (Tabelle 8). Bei den höheren Assoziaten beobachten wir eine systematische Abweichung: Mit zunehmenden n-Werten finden wir in steigendem Maße zu hohe Stabilisierungsenergien. Die Ursache dürften steigende Beiträge des Basissatz-Superpositionsfehlers (siehe Abschnitt 2) sein.

Um die Kraftwirkungen in molekularen Clustern besser verstehen zu können, betrachten wir noch eine Aufteilung der Wechselwirkungsenergien. Für die Bildung eines Aggregates aus drei Teilsystemen A, B und C



erhalten wir:

$$\Delta E = E_{ABC} - (E_A^0 + E_B^0 + E_C^0) = \Delta E_{AB} + \Delta E_{BC} + \Delta E_{CA} + \Delta E_{ABC} \quad (14)$$

Neben den wie bisher definierten „Zweierwechselwirkungen“ oder Paarpotentialen  $\Delta E_{AB}$ ,  $\Delta E_{BC}$  und  $\Delta E_{CA}$  treten hier noch Dreikörperkräfte, beschrieben durch  $\Delta E_{ABC}$ , auf. In höheren Clustern gibt es analog Vier-, Fünf- und allgemein Mehrkörperwechselwirkungen.

Ähnlich wie wir die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilsystemen in einzelne Beiträge aufgeteilt haben, können wir auch die Dreikörperkräfte analysieren<sup>[44]</sup>.

$$\Delta E_{ABC} = \Delta E_{ABC}^{\text{COU}} + \Delta E_{ABC}^{\text{POL}} + \Delta E_{ABC}^{\text{DIS}} + \Delta E_{ABC}^{\text{EX}} + \Delta E_{ABC}^{\text{RES}} \quad (15)$$

Benutzen wir die in Abschnitt 2 angegebenen Definitionen, dann erhalten wir als erstes Ergebnis, daß der elektrostatische Beitrag der Drei- und Mehrkörperkräfte verschwindet:

$$\Delta E_{ABC}^{\text{COU}} = 0, \quad \Delta E_{ABCD}^{\text{COU}} = 0, \dots \quad (16)$$

Bei Edelgasclustern treten zwei Beiträge zur „Nichtadditivität“ der zwischenmolekularen Potentiale auf, die von der Austausch- und von der Dispersionsenergie herrühren. Unter Nichtadditivität versteht man jenen Gesamtbeitrag zur Wechselwirkungsenergie, der von Drei- und Mehrkörperkräften stammt. Bei den Trimeren aus den leichten Edelgasatomen, He<sub>3</sub> und Ne<sub>3</sub>, wurden die Austauschbeiträge  $\Delta E_{ABC}^{\text{EX}}$ , welche im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung erhalten werden und bei kleinen Abständen wichtig sind, möglichst genau berechnet<sup>[45]</sup>. Die Nichtadditivität der langreichweitigen Dispersionsenergie kann mit der Näherungsformel von Axilrod und Teller<sup>[46]</sup> abgeschätzt werden:

$$\Delta E_{ABC}^{\text{DIS}} \approx \frac{3}{2} \frac{(I_A + I_B + I_C) I_A I_B I_C}{(I_A + I_B)(I_B + I_C)(I_C + I_A)} \alpha_A \alpha_B \alpha_C \frac{3 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma + 1}{R_{AB}^3 R_{BC}^3 R_{CA}^3} \quad (17)$$

$I_A$ ,  $I_B$  und  $I_C$  sind die Ionisierungsenergien,  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  und  $\alpha_C$  die elektrischen Polarisierbarkeiten der beteiligten Teilsysteme. Die Definition der Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  ist aus Abbildung 13 ersichtlich. Beide Beiträge,  $\Delta E_{ABC}^{\text{EX}}$  und  $\Delta E_{ABC}^{\text{DIS}}$ , hängen stark von der geometrischen Anordnung der drei Atome ab.

Die weitreichenden Dispersions-Dreikörperkräfte sind anziehend bei linearer Anordnung ( $\beta=180^\circ$ ,  $\alpha=\gamma=0^\circ$ ) und abstoßend bei der Geometrie eines gleichseitigen Dreiecks

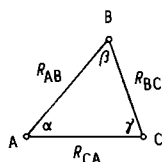


Abb. 13. Skizze zur Berechnung des nichtadditiven Beitrages zur Dispersionsenergie nach Axilrod und Teller [46].

( $\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$ ). Die bei kurzen Abständen dominierenden Austausch-Dreikörperkräfte haben entgegengesetztes Vorzeichen: Sie liefern einen stabilisierenden, d. h. negativen Beitrag zur Gesamtenergie bei der Geometrie des gleichseitigen Dreiecks und destabilisieren lineare Anordnungen der drei Atome. Im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie sind die Beiträge der Dreikörperkräfte zur Energie des Edelgastrimers nur gering.

Wegen des Verschwindens der elektrostatischen Drei- und Mehrkörperenergien tritt bei polaren Aggregaten nur noch ein wichtiger Beitrag zu den Austausch- und Dispersionsenergien hinzu: Die Nichtadditivität der Polarisationsenergie. Dieser Polarisationsbeitrag ist in Clustern aus Dipolmolekülen wie  $(\text{HF})_n$  und  $(\text{H}_2\text{O})_n$  bereits der größte Term der Dreikörperenergien. Bei höheren Assoziaten aus Ionen und Molekülen dominiert dieser Beitrag. Einige typische Beispiele sind in Abbildung 14 zusammengestellt. Die Dispersionsbeiträge wurden mit der Axilrod-Teller-Gleichung abgeschätzt.

Qualitative Hinweise auf die Natur der Nichtadditivität von Polarisationsenergien lassen sich leicht angeben. Betrachten wir als Beispiel das sequentielle Trimer von Fluorwasserstoff in seiner linearen Geometrie (Abb. 15a). Die Elektronendichte im mittleren HF-Molekül wird durch die Wirkung der elektrischen Felder seiner Nachbarn in Richtung  $\text{C} \rightarrow \text{A}$  verschoben. Dadurch wird, wie wir bereits aus den Ladungsverschiebungen in dimeren Aggregaten wissen, das Wasserstoffatom etwas acider und das einsame Elektronenpaar ein wenig basischer. Beide Wechselwirkungen, AB und BC, werden also durch die Ladungsverschiebung verstärkt. Wir erhalten einen negativen, d. h. stabilisierenden Beitrag der Dreikörperpolarisationsenergie zur Gesamtenergie. Ganz allgemein werden sequentielle Anordnungen polarer Moleküle, das sind solche, in denen die lokalen, d. h. unmittelbar an der Wechselwirkung beteiligten, elektrischen Momente etwa in die gleiche Richtung weisen, gegenüber

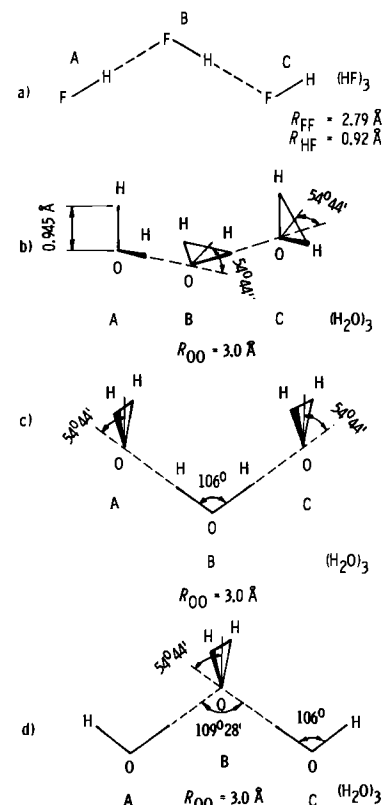


Abb. 14. Nichtadditivität der Wechselwirkungsenergie in den Trimeren von Fluorwasserstoff und Wasser.

a)  $(\text{HF})_3$ , sequentielles Trimer:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{EX}} &= -0.07 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{POL}} &= -0.42 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{RES}} &= -0.10 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{SCF}} &= -0.58 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{DIS}} &\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_{\text{ABC}} &\approx \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{SCF}} = -0.58 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

b)  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , sequentielles Trimer:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{DIS}} &\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_{\text{ABC}} &\approx \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{SCF}} = -0.57 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

c)  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , Doppeldonor-Trimer:

$$\Delta E_{\text{ABC}} \approx \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{SCF}} = 0.60 \text{ kcal/mol}$$

d)  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , Doppelacceptor-Trimer:

$$\Delta E_{\text{ABC}} \approx \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{SCF}} = 0.37 \text{ kcal/mol}$$

Die Energieaufteilung in  $(\text{HF})_3$  zeigt, daß die Nichtadditivität der Polarisationsenergie den größten Beitrag liefert. Die nichtadditiven Dispersionsanteile, berechnet nach Gl. (17), sind im Vergleich dazu sehr klein [43].

anderen bevorzugt (Abb. 14). Bei den drei möglichen offenkettigen Aggregaten von drei Wassermolekülen ist das se-

Tabelle 9. Beiträge zur Nichtadditivität der Wechselwirkungsenergie in Ion-Molekül-Clustern [59]. Sämtliche Energien in kcal/mol [a].

Cluster	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{AB}} + \Delta E_{\text{BC}} + \Delta E_{\text{CA}}$	$\Delta E_{\text{ABC}}$	$\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{EX}}$	$\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{POL}}$	$\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{RES}}$
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Li}^+ \cdot \text{OH}_2$	-64.05	-66.47	2.42	-1.04	3.79	-0.33
$\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_2$	-46.40	-43.84	-2.55	-0.28	-2.61	0.33
$\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}^2 \cdot \text{HOH}$	-24.08	-25.61	1.54	-0.23	2.33	-0.56
$\text{HOH} \cdot \text{F}^- \cdot \text{HOH}$	-43.00	-45.40	2.40	-0.94	2.25	1.10
$\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-32.94	-30.39	-2.54	-0.04	-2.24	-0.27
$\text{F}^- \cdot \text{HOH} \cdot \text{OH}_2$	-20.91	-23.03	2.12	0.13	1.62	0.38

[a] Die angegebenen Zahlenwerte stammen von Hartree-Fock-Rechnungen mit großen Basissätzen [59]. Der Beitrag der Dispersionsenergie zur Nichtadditivität, berechnet nach der Formel von Axilrod und Teller [Gl. (17)], ist vernachlässigbar klein [43, 54].

quentielle Trimer stabiler als die Doppeldonor- und Doppel-acceptor-Anordnung. Cyclische Oligomere sind stets vom Typ der sequentiellen Anordnung. Darüber hinaus enthalten sie eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung. Alle diese Polarisierungseffekte lassen sich quantitativ in Form der Dreikörperenergien fassen.

Ion-Molekül-Aggregate können analog betrachtet werden (Tabelle 9). Wieder sehen wir in der Nichtadditivität der Polarisationsenergie die Ursache, daß die Bindungsenergie pro Molekül im 1:2-Aggregat schwächer ist als im entsprechenden 1:1-Komplex. Moleküle der zweiten Hydrathülle werden stärker gebunden, wenn die Anordnung der wirksamen elektrischen Felder sequentiell ist. Dies sehen wir klar bei den Beispielen  $\text{Li}^+ \cdot (\text{OH}_2)_2$  und  $\text{F}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ . Die Bedeutung des besprochenen Polarisierungseffektes soll hier aber nicht übertrieben werden. Auch andere Beiträge spielen eine nicht zu unterschätzende Rolle. Wir wollen jedenfalls festhalten, daß wir unter Berücksichtigung dieses Effekts Vorzeichen und Geometrieabhängigkeit der Nichtadditivitäten in Komplexen der beschriebenen Art richtig vorhersagen können. Von wenigen Ausnahmefällen abgesehen, tragen Drei- und Mehrkörperkräfte nur verhältnismäßig wenig zur Gesamtwechselwirkung bei. Es erscheint daher auch eine quantitative Korrektur der Summe von Paarenergien mit semiklassisch berechneten Dreikörper-Polarisationsenergien sinnvoll.

Wichtig, wenn auch nicht vollends geklärt ist die Rolle höherer Beiträge vornehmlich der Vierkörperkräfte. Bei Edelgasen und typischen zwischenmolekularen Assoziaten aus polaren Molekülen oder einfachen Ionen und Molekülen sind die Vierkörperenergien mit großer Sicherheit sehr klein. Eine völlig andere Situation finden wir bei Aggregaten von Atomen mit abgeschlossenen Teilschalen ( $1s^2 \dots ns^2$ ) wie Be und Mg, die in kondensierter Phase Metalle bilden. In diesen Systemen sind die Dreikörperbeiträge sehr groß, und wir erwarten nicht vernachlässigbare Vierkörperenergien<sup>[47]</sup>.

## 5. Eine Welt der additiven binären Potentiale und die Rolle von Drei- und Mehrkörperkräften

Zu Beginn des vorigen Abschnitts haben wir betont, daß eine genaue experimentelle Analyse der Drei- und Mehrkörperkräfte in der Gasphase zur Zeit äußerst schwierig bis nahezu unmöglich erscheint. Die energetischen Informationen aus höheren Virialkoeffizienten sind unsicher und nicht unumstritten. Wir wollen nun versuchen, möglichst klare Hinweise auf die Wichtigkeit dieser Beiträge aus den Strukturen in der kondensierten Phase zu erhalten. Stellen wir uns daher eine Welt ohne Drei- und Mehrkörperkräfte vor und beginnen wir mit unpolaren Systemen. Das Paarpotential sei vom Lennard-Jones-Typ<sup>[19]</sup>:

$$\Delta E_{AB} = D_e \left\{ \left( \frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_e}{R} \right)^6 \right\} \quad (18)$$

Hierin ist  $D_e$  die Tiefe der Potentialmulde und  $R_e$  der Gleichgewichtsabstand. Im Fall der Additivität ist der Gleichgewichtsabstand im Dimer, Trimer und Tetramer der gleiche. Das Trimer liegt als gleichseitiges Dreieck, das Tetramer als Tetraeder vor. Im Kristall erwarten wir hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp). Der Gleichgewichtsabstand wird nur unwesentlich kürzer sein als im Dimer in der Gasphase (Abb. 16).

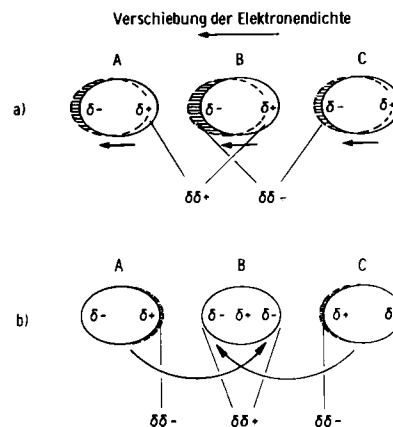


Abb. 15. Qualitative Interpretation der Nichtadditivität von Polarisationsenergien in polaren Systemen. Die Verschiebung der Elektronendichten im Feld der benachbarten Moleküle führt a) zur Verstärkung oder b) zur Abschwächung der zwischenmolekularen Kräfte. Dieses Bild entspricht weitgehend dem Induktionskonzept der Physikalisch-organischen Chemie, welches u. a. von Gutmann [70] auf allgemeine zwischenmolekulare Wechselwirkungen ausgedehnt wurde.

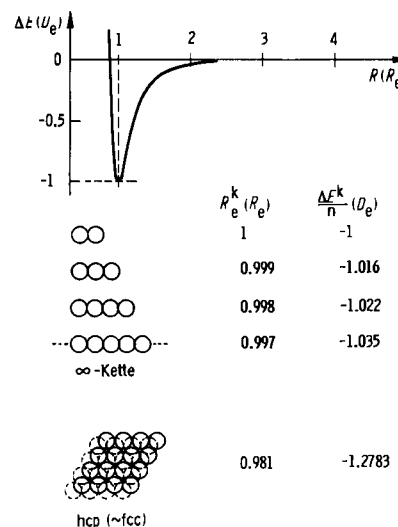


Abb. 16. Additivität der zwischenmolekularen Energien bei unpolaren Systemen. Der Abschätzung wurde ein Paarpotential nach Lennard-Jones,  $\Delta E(R) = A \cdot R^{-12} - B \cdot R^{-6}$  [siehe Gl. (18)] zugrunde gelegt. Andere Potentialfunktionen für die Wechselwirkung unpolarer Systeme führen zu den gleichen Aussagen. Als Beispiel für die kondensierte Phase betrachten wir eine unendliche Kette sowie ein kubisch-flächenzentriert (fcc) oder hexagonal dichtest gepacktes (hcp) Gitter [71]. Zum Vergleich mit der Gasphase ziehen wir die dimensionslosen Größen  $R_e^k / R_e$  und  $\Delta E^k / n D_e$  heran. Mit dem Superscript k bezeichnen wir einen bestimmten Cluster.  $R_e$  und  $D_e$ , die Konstanten des Lennard-Jones-Potentials, beziehen sich auf das Dimer in der Gasphase. Um vergleichen zu können, dividieren wir die Bildungsenergie im Cluster  $\Delta E^k$  durch die Zahl der Bindungen zu nächsten Nachbarn (n). Der Atomabstand im Festkörper erscheint dabei nur unwesentlich kürzer als in der Gasphase. Die Wechselwirkungsenergie wird durch die Anwesenheit weiter entfernter Atome um einige Prozent erhöht.

Bei polaren Systemen betrachten wir eine lineare Kette, um Schwierigkeiten durch unterschiedliche Dipolorientierungen bei der Berechnung zu vermeiden. Bei gleicher Ausrichtung aller Dipole erhalten wir den folgenden einfachen Ausdruck für die elektrostatische Energie:

$$\Delta E_{AB}^{\text{COU}} = -\mu_A \mu_B \cdot \frac{2}{R^3} \quad (19)$$

Dieser Beitrag ist bei unserer einfachen Modellbetrachtung noch zur Gleichung (18) hinzuzuzählen. Bei der Addition der Paarpotentiale finden wir, daß der Gleichgewichtsabstand in der Kette beim Übergang Gasphasendimer  $\rightarrow$  Kri-



stall in polaren Systemen stärker als in unpolaren Systemen verkürzt wird (Abb. 17). Trotzdem ist die Verkürzung für

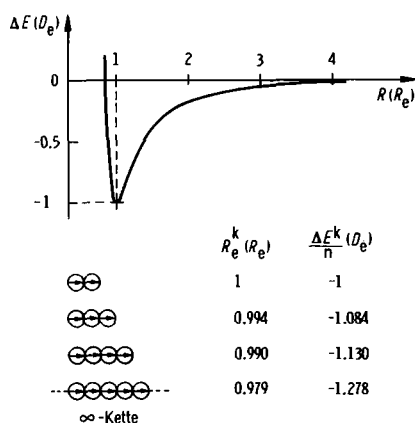


Abb. 17. Additivität der zwischenmolekularen Energien bei polaren Systemen. In polaren Systemen sind der Wechselwirkung nach Lennard-Jones noch Dipol-Dipol-Kräfte (und weitere elektrostatische und Polarisationskräfte höherer Ordnung) überlagert. Im Grenzfall einer besonders starken Dipol-Dipol-Kraft nähert sich das Potential einer Funktion  $\Delta E(R) = A \cdot R^{-12} - B \cdot R^{-3}$ . Für diesen Grenzfall haben wir eine ähnliche Betrachtung wie in Abb. 16 angestellt. Als Modell für eine besonders starke Wechselwirkung im Festkörper betrachten wir eine lineare Kette mit parallel orientierten Dipolen, da in diesem Fall die überlagerten elektrischen Felder am stärksten sind. Die beobachteten, die Bindung verstärkenden Effekte sind stärker als bei unpolaren Systemen: Der Abstand nimmt um etwa 2% ab, und die Wechselwirkungsenergie wird um 28% erhöht.

Dipolmomente, die denen gewöhnlicher polarer Moleküle entsprechen ( $1 \text{ D} < \mu < 3 \text{ D}$ ), nur sehr klein. Der im Vergleich zu den unpolaren Systemen größere Effekt hat seine Ursache in der größeren Reichweite der Dipolkräfte: Die Wechselwirkungsenergie fällt mit  $R^{-3}$  anstelle von  $R^{-6}$  ab.

Vergleichen wir nun unsere Vorstellungen einer „additiven Welt“ mit den experimentellen Strukturdaten (Tabelle 10). Bei den Edelgasen finden wir tatsächlich nur sehr geringe Kontraktionen. Die Unterschiede in den Abständen zwischen Gasphase und Kristall betragen kaum einige hundertstel Ångström. Ein energetisch minutiöser, aber dennoch viel diskutierter Effekt tritt lediglich bei der Kristallstruktur auf:

Tabelle 10. Vergleich der interatomaren oder intermolekularen Abstände in Gasphasendimeren und Kristallen.

Monomer X	Dimer in der Gasphase $R_e^{**} [\text{\AA}]$	Lit.	Kristall $R_e^{**} [\text{\AA}]$ Struktur [b]	Lit.
He	2.97	[56]	3.0 hcp	[60]
Ne	3.15	[56]	3.156 fcc	[61]
Ar	3.758	[56]	3.755 fcc	[61]
Kr	4.03	[56]	3.992 fcc	[61]
Xe	4.36	[56]	4.335 fcc	[61]
Li	2.673	[56]	3.04 bcc	[62]
			3.09 hbc	[62]
			3.11 fcc	[62]
Na	3.079	[56]	3.72 bcc	[62]
Be [a]	(4.3–4.5)	[63]	2.29 hcp	[62]
Mg	3.891	[56]	3.21 hcp	[62]
HF (X=F)	2.79	[28]	2.49 [c]	[64]
H <sub>2</sub> O (X=O)	2.98	[28]	2.74 Eis I [c] hexagonal	[65]

[a] Werte in Klammern sind Resultate der ab-initio-Rechnungen an  $\text{Be}_2$ . Für dieses System gibt es keine experimentellen Daten. [b] Abkürzungen: hcp = hexagonal dichteste Kugelpackung, bcc = kubisch-raumzentriert und fcc = kubisch-flächenzentriert (=kubisch dichteste Kugelpackung). [c] Feste Phase von HF und  $\text{H}_2\text{O}$  siehe Abb. 18.

Anstelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) wird außer bei festem Helium stets die kubisch dichteste Kugelpackung (fcc)<sup>[48]</sup> als stabilste Struktur gefunden.

Die einfachen Metalle, d. h. Alkali- und Erdalkalimetalle, verhalten sich sehr verschieden. Die Differenzen in den Abständen zwischen Gasphase und Kristall sind groß und unterschiedlich. Bei den Alkalimetallen beobachten wir eine schwache kovalente Bindung in den Gasphasendimeren  $\text{Li}_2$  und  $\text{Na}_2$ . Diese Bindung wird im Festkörper stark gedehnt. Wir finden einen repulsiven Beitrag der Drei- und Mehrkörperkräfte. Die Erdalkalimetalle verhalten sich völlig anders:  $\text{Mg}_2$  ist ein typisches van-der-Waals-Molekül ähnlich den Edelgasdimeren  $\text{Ne}_2$  und  $\text{Ar}_2$ . Für  $\text{Be}_2$  sind die Daten unsicher. Mit spektroskopischen Methoden konnte kein gebundener Grundzustand nachgewiesen werden. Die genauesten Rechnungen sprechen auch eher für eine sehr flache Potentialmulde. Trotz der Kleinheit des Systems müssen wegen der großen Schwierigkeiten bei der Berechnung der Korrela-

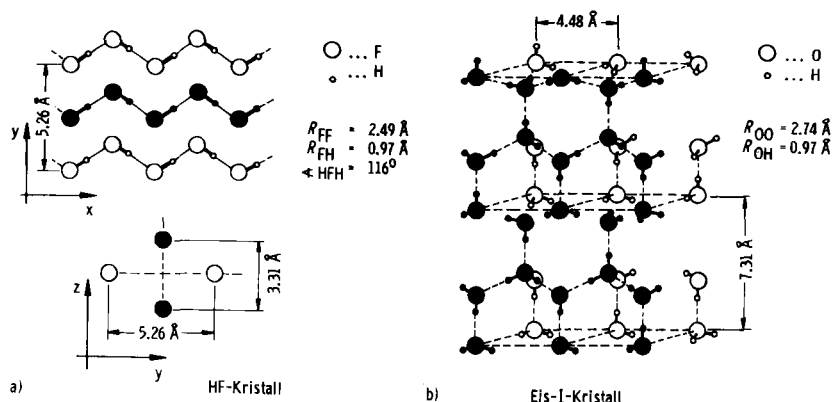


Abb. 18. Kristallstrukturen von a) Fluorwasserstoff und b) Eis I (hexagonal). Der HF-Kristall besteht aus relativ lose gepackten eindimensionalen, gewinkelten Ketten von HF-Molekülen. Abgesehen von der Winkelung überlagern sich die Felder der molekularen Dipole optimal. Alle trimeren Teilsysteme der Kette sind vom Typ des sequentiellen Trimers. Die Dreikörperbeiträge sind daher alle stabilisierend, und wir erwarten einen maximalen Effekt hinsichtlich der Verkürzung des zwischenmolekularen Abstandes im Vergleich zur Gasphase (Tabelle 10). Im Eis-I-Kristall weisen die Wassermoleküle verschiedene Dipolorientierungen auf. Um alle Möglichkeiten der Bildung von Wasserstoffbrücken zu nutzen, treten trimere Einheiten vom sequentiellen, Doppeldonor- und Doppelacceptor-Typ auf (siehe Abbildung 14). Es stehen sich daher Dreikörperbeiträge mit unterschiedlichen Vorzeichen gegenüber. Die Verkürzung des OO-Abstandes gegenüber der Gasphase ist daher geringer als im HF-Kristall.

tionsenergie in diesem speziellen Fall die Vorhersagen der Theorie mit Vorsicht betrachtet werden. Sicher ist jedenfalls, daß in beiden Fällen, Mg und Be, der Abstand im Kristall sehr viel kleiner als im Gasphasendimer ist. Wir haben hier Beispiele für ausgeprägte Stabilisierung durch Dreikörperkräfte. Eine ausführliche Diskussion der Rolle von Dreikörperkräften in kovalent gebundenen Clustern von Atomen, unter anderem auch von  $\text{Be}_n$ , legte Murrell vor<sup>[49]</sup>.

Wenden wir uns nun den bestuntersuchten Systemen aus polaren Molekülen, Fluorwasserstoff und Wasser, zu. Der Fluorwasserstoffkristall enthält eindimensionale Ketten, zwischen denen verhältnismäßig wenig Wechselwirkung stattfindet (Abb. 18a). Trotz der Winklung können sich die Feldwirkungen der einzelnen Dipole durch Induktion verstärken: Alle Trimereinheiten sind von sequentielltem Typ. Wir beobachten daher eine gewaltige Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes ( $\Delta R_{\text{FF}} \approx 0.30 \text{ \AA}$ ) bei der Bildung der festen Phase. Eis I hat eine verhältnismäßig komplizierte dreidimensionale Struktur (Abb. 18b). Außer sequentiellen Trimeren treten auch Doppeldonor- und Doppellacceptor-Strukturen auf. Die Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes ist etwas geringer ( $\Delta R_{\text{OO}} \approx 0.24 \text{ \AA}$ ). In beiden Fällen resultieren die stabilisierenden Dreikörperkräfte, wie wir von der Analyse der Trimere in der Gasphase her wissen, im wesentlichen aus der Nichtadditivität der Polarisationsenergien. Wir schließen aus den hier zusammengestellten Daten, daß eine genaue Beschreibung von kondensierten Phasen aus polaren Molekülen es erfordert, die Abweichung von der Additivität der Gasphasenpaarenergien zu berücksichtigen.

## 6. Polare Flüssigkeiten

Es ist selbstverständlich nicht möglich, hier auf die vielfältigen Probleme polarer Flüssigkeiten auch nur näherungsweise einzugehen. Wir wollen jedoch versuchen zu zeigen, in welcher Form unser Wissen über zwischenmolekulare Kräfte in der Gasphase nutzbringend auf den kondensierten Zustand übertragen werden kann. Der flüssige Zustand ist besonders schwierig zu beschreiben. Es ist bis jetzt auch nicht möglich, die quantenmechanischen Rechnungen direkt auf die flüssige Phase auszudehnen. Was seit einigen Jahren mit

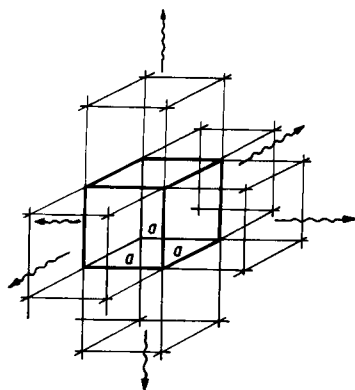


Abb. 19. Periodische Randbedingungen bei der Computersimulation von Flüssigkeiten. Zur Vereinfachung der Rechnungen wird angenommen, daß sich ein Volumenelement der Flüssigkeit mit zumeist 200–1000 Molekülen in der flüssigen Phase periodisch wiederholt. Die einfachste Geometrie eines solchen Elements ist ein Würfel. In jedem Volumenelement ( $a \cdot a \cdot a$ ) (Pfeile) vollführen „Geisterteilchen“ die gleichen Bewegungen wie im zentralen Kasten. Dies setzt sich periodisch bis ins Unendliche fort.

beachtlichem Erfolg in der Theorie der Flüssigkeiten getan wird, basiert auf der klassischen, statistischen Mechanik. Bei „moleküldynamischen“ Rechnungen wird ausgehend von einer vorzugebenden Potentialfunktion die Dynamik eines „Haufens“ von bis zu tausend Molekülen durch Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichungen berechnet. Um die Situation in einer Flüssigkeit möglichst gut zu beschreiben, wird der Molekülhaufen in ein sich periodisch wiederholendes Muster von solchen Bezirken eingebettet (Abb. 19). Ergebnis dieser Berechnungen sind Korrelationsfunktionen, die ein abstraktes Bild der dynamischen und durch Mittelwertbildung statischen Verhältnisses in der Flüssigkeit vermitteln. Ein einfaches Beispiel bildet die Abstandskorrelationsfunktion (Abb. 20), welche die gemittelte Struktur der

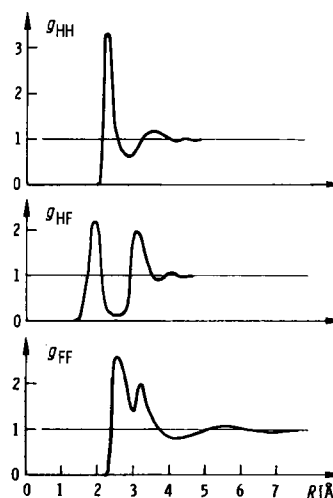


Abb. 20. Die drei Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{FF}}$ ,  $g_{\text{HF}}$  und  $g_{\text{HH}}$  in flüssigem Fluorwasserstoff unter den Bedingungen  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  und  $T = 269 \text{ K}$  (Kurven aus [50]). Die Paarverteilungsfunktion  $g_{\text{AB}}(R)$  gibt die Zahl der Atome B an, welche sich im zeitlichen Mittel im Abstand  $R$  von einem Atom A befinden, und zwar gilt

$$\delta n_B = 4\pi R^2 dR \cdot g_{\text{AB}}(R) \cdot \rho$$

Die Paarverteilungsfunktion beginnt im allgemeinen bei  $g_{\text{AB}}(0) = 0$  (wo ein Atom ist, kann nicht gleichzeitig ein zweites sein), durchläuft einige Maxima, welche durch die Struktur und die lokale Ordnung in der Flüssigkeit bedingt sind, und nähert sich ausschließlich dem Wert 1, was bedeutet, daß es keine Fernordnung in der Flüssigkeit gibt. Die Kurven bei verschiedenen Temperaturen zeigen, daß die Nahordnung in der Flüssigkeit mit steigender Temperatur abgebaut wird.

Flüssigkeit beschreibt. Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, in einem bestimmten Abstand vom Zentrum ein Teilchen bestimmter Sorte zu finden.

Eine Alternative zur Moleküldynamik ist die Monte-Carlo-Methode, mit der man versucht, eine repräsentative Auswahl der wahrscheinlichsten geometrischen Molekülanordnungen zu berechnen. Mit dieser Technik können grundsätzlich nur statische Aspekte der Flüssigkeitsstruktur untersucht werden. Man erhält die Abstands-, aber z. B. keine Geschwindigkeitskorrelationsfunktionen. Ebenso wie bei den moleküldynamischen Rechnungen ist auch bei Monte-Carlo-Rechnungen eine Kenntnis der zwischenmolekularen Potentiale Voraussetzung.

Die bisher durchgeführten Computersimulationsexperimente (d. h. Monte-Carlo- oder moleküldynamische Rechnungen) gehen von zwischenmolekularen Potentialen aus, welche entweder den Vorstellungen der semiklassischen

Theorie entsprechen und Modellcharakter haben oder an die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen angepaßt wurden. Das Hauptinteresse galt naturgemäß den assoziierten Flüssigkeiten Wasser, Fluorwasserstoff und Ammoniak<sup>[50]</sup>.

Zwei besondere Probleme treten bei der Simulation polarer Systeme auf: Aus technischen Gründen ist es bis jetzt unmöglich, in praktische Rechnungen Dreikörperenergien einzubeziehen. Ohne Dreikörperkräfte kann man jedoch, wie wir sahen, keinen korrekten mittleren Abstand zwischen benachbarten Molekülen erhalten. Man hilft sich in der Regel mit effektiven Paarpotentialen, welche pauschal so viel wie möglich vom stabilisierenden Beitrag der Drei- und Mehrkörperkräfte berücksichtigen. Ein anderes, gleichfalls noch nicht zufriedenstellend gelöstes Problem betrifft die große Reichweite der Potentiale zwischen Dipolmolekülen. Das korrekte Summieren der Beiträge ist sehr zeitaufwendig. Gewaltlösungen, wie das populäre „Abschneiden“ („cut off“) der Potentialkurven bei einem bestimmten Abstand, führen zu Fehlern in den berechneten dielektrischen Eigenschaften<sup>[51]</sup>.

Experimentell ist die Struktur von Flüssigkeiten durch Röntgen- und Neutronenbeugungsaufnahmen zugänglich. Die Kombination beider Verfahren hat bisher die aufschlußreichsten Ergebnisse gebracht<sup>[52]</sup>. Die Größen, die wir am besten mit dem Gaszustand und dem Kristall vergleichen können, sind die zwischenmolekularen Abstände und die HX-Streckschwingungsfrequenz. Der flüssige Zustand liegt hinsichtlich dieser Daten zwischen Gasphase und Festkörper, aber wesentlich näher am Festkörper. Wir sehen darin einen indirekten experimentellen Hinweis auf den Einfluß der Mehrkörperkräfte (siehe Abschnitt 7).

Zur Zeit arbeiten auf dem Gebiet der Flüssigkeitsphysik Theoretiker und Experimentatoren eng zusammen. Die Erfahrung mit der Dynamik, welche aus Computersimulationsexperimenten gewonnen wird, hilft dem Experimentator bei der Auswertung seiner Daten.

## 7. Festkörper aus polaren Molekülen

Zum Unterschied von der Flüssigkeit ist der Kristall einer quantenmechanischen Untersuchung zugänglich. Durch Ausnutzen der Translationssymmetrie sind ab-initio-Rechnungen an Molekulkristallen im Prinzip möglich<sup>[53]</sup>. Voraussetzung ist wie beim Molekül eine nicht zu große Zahl von Elektronen in der Elementarzelle, um die Berechnung mit der nötigen Genauigkeit durchführen zu können. Noch ungelöst ist die ökonomische und effektvolle Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten. Man geht wie bei den Molekülrechnungen vor: Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung berechnet man eine Energiefläche und erhält daraus Gleichgewichtsgeometrien und Kraftkonstanten. Wir betrachten hier ausschließlich den Fluorwasserstoffkristall, da er für eine ab-initio-Berechnung besonders gut geeignet ist<sup>[54]</sup>. Fester Fluorwasserstoff bildet gewinkelte Ketten, welche untereinander verhältnismäßig losen Kontakt haben (Abb. 18). Diese quasi-eindimensionale Struktur erleichtert die theoretische Untersuchung sehr und ermöglicht die Anwendung von großen Basissätzen, welche eine hohe Genauigkeit der Ergebnisse garantieren. Bei dreidimensionalen Rechnungen ist der Aufwand ungleich größer, weshalb bis jetzt nur sehr kleine Ansätze pro Elementarzelle möglich waren.

Eine grundlegende Beobachtung an Systemen mit Wasserstoffbrücken haben wir bereits in Form der Verkürzung des zwischenmolekularen Abstandes beim Übergang vom Gasphasendimer zum Kristall kennengelernt. Hier wollen wir diesen Unterschied näher betrachten (Tabelle 11). Die Ver-

Tabelle 11. Vergleich von berechneten und experimentellen Daten von gasförmigem, flüssigem und festem Fluorwasserstoff. Literatur: Gasphase: [28, 29]; Flüssigkeit: [50]; Kristall: [54, 64]; die Rechnungen wurden an einer  $\infty$ -Kette von HF-Molekülen als Modell für den Festkörper durchgeführt.

	Gasphase HF	Flüssigkeit (HF) <sub>2</sub>	Kristall
<i>Berechnung</i>			
$R_{\text{e(HF)}} [\text{\AA}]$	0.900	0.904 0.902	0.917
$R_{\text{e(FF)}} [\text{\AA}]$		2.84	2.59
$\alpha(\text{H}\dots\text{FH})$		130°	131°
$\Delta E [\text{kcal/mol}]$		-4.6	-6.3 [b]
$f_{\text{HF}} [\text{mdyn/\AA}]$ [c]	9.42	9.23	6.85
$f_{\text{F}\dots\text{H}} [\text{mdyn/\AA}]$ [c]		0.23	0.42
<i>Experiment</i>			
$R_{\text{e(HF)}} [\text{\AA}]$	0.917		0.968
$R_{\text{e(FF)}} [\text{\AA}]$		2.79	2.50
$\alpha(\text{H}\dots\text{FH})$		120°	116°
$\Delta E [\text{kcal/mol}]$		-6 ± 1.6	-6.7 [a]
$f_{\text{HF}} [\text{mdyn/\AA}]$	9.66		6.52 [d] 5.24

[a] Negative Verdampfungswärme bei  $T = 293 \text{ K}$  [50]. [b] Wechselwirkungsenergie pro Monomer in der HF-Kette. [c] Ergebnisse von Rechnungen mit einem kleinen Basissatz und linearer Kette [54]. [d] Die Zahlenwerte entsprechen der symmetrischen und asymmetrischen HF-Streckschwingung.

kürzung des zwischenmolekularen Abstandes ist begleitet von einer im Gasphasendimer nur angedeuteten Verlängerung des HF-Abstandes. Ebenso ist die Verschiebung der HF-Streckschwingungsfrequenz des Dimers in der Gasphase sehr viel geringer als im HF-Kristall. Die großen Unterschiede zwischen dem Dimer und der unendlichen Kette gehen auf zwei Ursachen zurück. Einerseits haben wir in der Kette den stabilisierenden Einfluß der Dreikörperkräfte, welche die Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen verstärken. Andererseits gibt es in unendlich ausgedehnten Systemen eine im Dimer nicht vorhandene Symmetrie, welche die Ei-

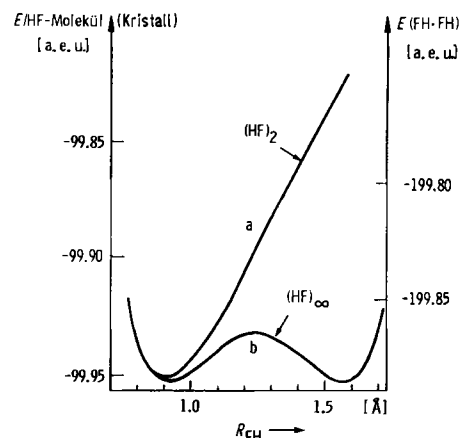


Abb. 21. Potentialkurve für die Verschiebung des Protons in der Wasserstoffbrücke im dimeren Fluorwasserstoff (a) und für die synchrone, kollektive Protonenbewegung in der unendlichen Fluorwasserstoffkette (b) [54]. Durch die Symmetrie weist die Potentialkurve ein zweites Minimum mit gleicher Energie auf, welches einer gleichwertigen Position aller Protonen entspricht. Folglich ist die HF-Bindung in der Kette länger als im Dimer. Die Krümmung der Potentialkurve am Minimum und damit die harmonische Kraftkonstante der HF-Streckschwingung sind im Festkörper kleiner als im Dimer.  $1 \text{ a.e.u.} = 627.5 \text{ kcal/mol}$ .

genschaften der Kette zusätzlich beeinflussen. Wir verlassen die „frozen geometry“-Näherung und betrachten die Energiekurve für die Protonenübertragung (Abb. 21). Die Potentialkurve für die simultane Übertragung aller Protonen längs der Kette weist zwei äquivalente Minima auf, die analoge Kurve im Dimer nur ein Minimum. Konsequenzen davon sind eine Verlängerung des HF-Abstandes und eine Verringerung der Krümmung der Potentialkurve am Minimum, welche sich direkt in einer Verschiebung der Normalschwingungsfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen äußert. ab-initio-Rechnung und Experiment stimmen innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen überein. Der Unterschied zwischen Rechnung und Experiment hinsichtlich des Absolutwertes der HF-Streckschwingungsfrequenz beruht auf dem Fehlen von Elektronenkorrelationsbeiträgen.

Alle drei besprochenen Effekte der kondensierten Phase, die Verkürzung des zwischenmolekularen Abstandes, die Aufweitung der HX-Bindung und die Verschiebung der HX-Vibrationsfrequenz nach niedrigeren Wellenzahlen, finden wir bei Eis genauso wie bei festem Fluorwasserstoff. Wegen der essentiell dreidimensionalen Struktur des Eises stößt jedoch die ab-initio-Berechnung auf große Schwierigkeiten. Ausreichend genaue Ergebnisse stehen noch nicht zur Verfügung; wir wollen deshalb nicht näher auf die äußerst umfangreiche Literatur eingehen.

Auch in diesem kurzen Abschnitt über Festkörper aus polaren Molekülen konnten wir nur jene Aspekte behandeln, die unmittelbar mit den in der Gasphase erhaltenen Ergebnissen zusammenhängen.

## 8. Schlußbemerkungen

Die hier zusammengestellten Ergebnisse sind das Produkt gemeinsamer Anstrengungen von Theoretikern und Experimentatoren. Dank ihrer Arbeit wissen wir heute über einige zwischenmolekulare Komplexe ebenso gut Bescheid wie über kleine Moleküle. Unter diesen Aggregaten befinden sich auch die Dimere von Fluorwasserstoff und Wasser, in welchen jene Kräfte wirksam sind, die im wesentlichen die Eigenschaften dieser Substanzen in der kondensierten Phase bestimmen. Insbesondere interessiert natürlich seit langem das flüssige Wasser. Leider sind es gerade die assoziierten Flüssigkeiten, die zur Zeit noch am wenigsten verstanden werden. In nächster Zukunft dürfte hier das gemeinsame Fortschreiten von Theorie und Experiment – Simulationsexperiment am Computer und kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugungsaufnahmen – einige klärende Befunde bringen.

In den numerischen Berechnungen haben wir Theoretiker eine Möglichkeit gefunden, um zwischenmolekulare Assoziate und chemische Bindungen einheitlich zu beschreiben. Das zugrundeliegende Konzept der Energieflächen ist auch die Basis für ein Verständnis der Eigenschaften aller drei Aggregatzustände. Aus der Rückschau erscheint ein Gesichtspunkt noch erwähnenswert: Die Konzepte, welche nichtbeobachtbare Indices oder schlecht definierte Größen wie Bindungsordnungen, Atomladungen, Ladungsübertragungen etc. verwenden, haben nach meinem Ermessen weniger zu einem Verständnis der zwischenmolekularen Kräfte beitragen können als die konsequente, wenn auch aufwendige Berechnung prinzipiell dem Experiment zugänglicher Größen.

In den nächsten Jahren werden ohne Zweifel noch sehr viele Strukturen mit ab-initio-Methoden berechnet werden. Es zeichnet sich aber auch eine Grenze der behandelbaren Probleme ab. Der hohe Genauigkeitsanspruch, der für ein Studium zwischenmolekularer Kräfte unumgänglich erscheint, führt zu so großen Rechenzeiten, daß mit den gegenwärtigen Kapazitäten nur Aggregate aus einigen kleinen Molekülen erfaßbar erscheinen. Ein Überschreiten dieser Grenzen wäre nur bei einer recht unwahrscheinlichen, revolutionsartigen Erhöhung der Rechengeschwindigkeiten von Computern möglich. Ein ähnliches Problem wird sich in etwas fernerer Zukunft auch bei den gleichfalls außerordentlich aufwendigen Simulationsexperimenten von Flüssigkeiten ergeben. Hier sind allerdings die Entwicklungen der numerischen Techniken noch in so raschem Fortschritt begriffen, daß wir für die nächste Zeit eine Fülle von interessanten Ergebnissen erwarten dürfen.

*Meine Kollegen und Mitarbeiter haben durch ihre Untersuchungen, Hinweise und viele Diskussionen zum Gelingen dieser Übersicht sehr wesentlich beigetragen. Namentlich erwähnt seien Prof. Dr. Werner Kutzelnigg, Prof. Dr. Volker Staemmler, Prof. Dr. Hans Lischka, Dr. Alfred Karpfen, Dr. Othmar Steinhauser und Dr. Anton Beyer. Frau Dr. Bohumila Schreiber und Frau Judith Jakubetz haben die technische Ausfertigung des Manuskripts besorgt. Der Österreichische Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung stellte über lange Jahre finanzielle Mittel, das Interuniversitäre Rechenzentrum Wien großzügig Computerzeit zur Verfügung. Allen sei an dieser Stelle gedankt.*

Eingegangen am 22. September 1980 [A 368]

- [1] Übersichten über die gegenwärtigen rechen-technischen Möglichkeiten: H. F. Schaefer, III: *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York 1977.
- [2] Technik der „Molecular Beam Electric Resonance“-Spektroskopie: J. S. Muenter, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 52, 6033 (1970); E. W. Kaiser, *ibid.* 53, 1686 (1970). Übersicht über Anwendung auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen: W. Klemperer, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62, 179 (1977); *J. Mol. Struct.* 59, 161 (1980).
- [3] Aktuelle Übersichten über Technik und untersuchte Systeme: P. Kebarle in *J. L. Franklin: Ion - Molecule Reactions*, Vol. 1, Butterworths, London 1972, S. 315 ff.; A. W. Castleman, Jr., *Adv. Colloid Interface Sci.* 10, 73 (1979).
- [4] Übersicht: a) P. Schuster in P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy: *The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments*, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam 1976, S. 118 ff.; b) P. Schuster in B. Pullman: *Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers*, Wiley, Chichester 1978, S. 383 ff., S. 389; c) A. van der Avoird, P. E. S. Wormser, F. Mulder, R. M. Berns, *Top. Curr. Chem.* 93, 1 (1980); d) P. Hobza, R. Zahradnik *ibid.* 93, 53 (1980).
- [5] Die Wellenfunktion eines Systems mit  $n$  Elektronen hängt von  $4n$  Koordinaten,  $x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2, \dots, s_n$ , ab. Hierin bedeuten  $x_i, y_i, z_i$  die räumlichen oder Orts-Koordinaten des  $i$ -ten Elektrons;  $s_i$  beschreibt seinen Spinzustand. Alle vier Koordinaten eines Elektrons fassen wir im Symbol  $\tau$  zusammen:  $\tau_i = x_i, y_i, z_i, s_i$ . Die räumliche Elektronendichteverteilung erhält man aus dem Quadrat des Absolutwertes der Wellenfunktion, indem man über sämtliche Koordinaten von  $n-1$  Elektronen und über die Spinkoordinaten des verbleibenden  $n$ -ten Elektrons integriert.
- [6] W. T. Raynes in R. J. Abraham: *Nuclear Magnetic Resonance*, The Chemical Society, London 1977, Vol. 7, S. 1 ff.
- [7] Siehe [4b], dort S. 418 ff.
- [8] Übersichten: a) B. Jeziorski, W. Kolos, *Int. J. Quantum Chem.* S12, 91 (1977), zit. Lit.; b) D. M. Chipman, J. D. Bowman, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* 59, 2830 (1973), zit. Lit.
- [9] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 10, 325 (1976).
- [10] R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 41, 7 (1976); J. Morgan, B. Simon, *Int. J. Quantum Chem.* 17, 1143 (1980).
- [11] W. Kolos, *Theor. Chim. Acta* 52, 219 (1979), zit. Lit.
- [12] Übersicht: K. Kuchitsu in G. Allen: *Molecular Structures and Properties*, Butterworth, London 1972, S. 203 ff.

- [13]  $(\text{HCOOH})_2$ : A. Almenningsen, O. Bastiansen, T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* 23, 2848 (1969); 24, 747 (1970);  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ : J. L. Derissen, *J. Mol. Struct.* 7, 67 (1971);  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})_2$ : *ibid.* 7, 81 (1971).
- [14] P. Schuster, T. Funck, *Chem. Phys. Lett.* 2, 587 (1968); P. Schuster, *Int. J. Quantum Chem.* 3, 851 (1969).
- [15] P. Bosi, G. Zerbi, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 66, 3376 (1977).
- [16] Y. Tanaka, K. Yoshino, *J. Chem. Phys.* 50, 3087 (1969); 53, 2012 (1970); 57, 2964 (1972); 59, 564 (1973); D. E. Freeman, K. Yoshino, Y. Tanaka, *ibid.* 67, 3462 (1977); 71, 1780 (1979); Y. Tanaka, W. C. Walker, K. Yoshino, *ibid.* 70, 380 (1979).
- [17] Aus der Fülle der Arbeiten von Y. T. Lee et al. greifen wir einige heraus: *J. Chem. Phys.* 53, 2123, 3755 (1970); 55, 5762 (1971); 56, 1511, 5801 (1972); 59, 601 (1973).
- [18] K. M. Smith, A. M. Rulis, G. Scoles, R. A. Aziz, V. Nain, *J. Chem. Phys.* 67, 152 (1977); M. Keil, A. Kuppermann, *ibid.* 69, 3917 (1978); M. Keil, J. T. Slankas, A. Kuppermann, *ibid.* 70, 482 (1979).
- [19] Die Funktionen  $\Delta E(R) = D_e \{ (R_e/R)^{12} - 2(R_e/R)^6 \}$  (Lennard-Jones-Potential) und  $\Delta E(R) = D_e \{ e^{-B(R-R_e)^2} - 1 \}$  (Morse-Potential) bilden die am häufigsten verwendeten analytischen Grundausdrücke zur Anpassung von Parametern an Meßdaten für Zwischenmolekular-Energieflächen unpolarer Systeme. Die tatsächlich angepaßten Funktionen sind vielparametrische Erweiterungen der obigen Ausdrücke; siehe beispielsweise P. E. Siska, J. M. Parson, T. P. Schaefer, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 55, 5766 (1971).
- [20] P. Audit, *J. Phys. (Paris)* 30, 192 (1969).
- [21] Übersichten: J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York 1954, S. 131 ff.; T. Kitahara: *Intermolecular Forces*, Wiley, Chichester 1978, S. 39 ff.
- [22] Die genaueste ab-initio-Rechnung einer Potentialkurve für  $\text{He}_2$  wurde mit einer CEPA-PNO-Wellenfunktion durchgeführt: P. D. Burton, *J. Chem. Phys.* 70, 3112 (1979), zit. Lit.
- [23] W. J. Stevens, A. C. Wahl, M. A. Gardner, A. M. Karo, *J. Chem. Phys.* 60, 2195 (1974). Einen Versuch, die Potentialkurve für  $\text{Ne}_2$  mit unabhängigen Berechnungen von Hartree-Fock- und Korrelationsbeiträgen zu erhalten, beschrieben J. Prissette, E. Kochanski, *Chem. Phys. Lett.* 47, 391 (1977). Bezüglich der aus experimentellen Daten zurückgerechneten Potentialkurve siehe B. Brunetti, R. Cambi, F. Pirani, F. Vecchlocttivi, M. Tomassini, *Chem. Phys.* 42, 397 (1979), zit. Lit.
- [24] J. Hepburn, G. Scoles, R. Penco, *Chem. Phys. Lett.* 36, 451 (1975). Die Methode wurde verbessert und auf alle Dimere von He, Ne und Ar angewendet: R. Ahlrichs, P. Penco, G. Scoles, *Chem. Phys.* 19, 119 (1977).
- [25] H. Lischka, *Chem. Phys. Lett.* 20, 448 (1973); *Chem. Phys.* 2, 191 (1973).
- [26]  $\text{Ne} \cdot \text{HCl}$ : K. C. Janda, L. S. Bernstein, J. M. Steed, S. E. Novick, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 8074 (1978);  $\text{Ar} \cdot \text{HCl}$ : S. E. Novick, P. Davies, S. J. Harris, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 59, 2273 (1973); S. E. Novick, K. C. Janda, S. L. Holmgren, M. Waldman, W. Klemperer, *ibid.* 65, 1114 (1976);  $\text{Kr} \cdot \text{HCl}$ : T. J. Balle, E. J. Campbell, M. R. Keenan, W. H. Flygare, *ibid.* 72, 922 (1980);  $\text{Xe} \cdot \text{HCl}$ : K. V. Chance, K. H. Bowen, J. S. Winn, W. Klemperer, *ibid.* 70, 5157 (1979);  $\text{Ar} \cdot \text{HF}$ : S. J. Harris, S. E. Novick, W. Klemperer, *ibid.* 60, 3208 (1974);  $\text{Ar} \cdot \text{HBr}$ : K. C. Jackson, P. R. R. Langridge-Smith, B. J. Howard, *Mol. Phys.* 39, 817 (1980).
- [27] S. L. Holmgren, M. Waldman, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 67, 4414 (1977); 69, 1661 (1978).
- [28]  $(\text{HF})_2$ : T. R. Dyke, B. J. Howard, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 56, 2442 (1972);  $(\text{H}_2\text{O})_2$ : T. R. Dyke, K. M. Mack, J. S. Muentner, *ibid.* 66, 498 (1977); J. A. Odutola, T. R. Dyke, *ibid.* 72, 5062 (1980).
- [29] Genaueste Berechnung von  $(\text{HF})_2$  im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie: H. Lischka, *Chem. Phys. Lett.* 66, 108 (1979); umfangreichste Untersuchung eines großen Bereichs der Energiefläche: D. R. Yarkony, S. V. O'Neil, H. F. Schaefer III, G. P. Baskin, C. F. Bender, *J. Chem. Phys.* 60, 855 (1974). Beiden Untersuchungen gehen zahlreiche Arbeiten von verschiedenen Autoren voraus: Berechnung eines ausgedehnten Kraftfeldes mit zehn harmonischen Kraftkonstanten und zugehörigen Normalfrequenzen: L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Mol. Spectrosc.* 61, 1 (1976).
- [30] Analyse der Wellenfunktionen von  $(\text{HF})_2$  anhand einer etwas weniger genauen ab-initio-Rechnung: P. A. Kollman, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* 52, 5085 (1970).
- [31] Ausführlichste Untersuchung an der Energiefläche von  $(\text{H}_2\text{O})_2$ : A. Matsukawa, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 64, 1351 (1976); etwas frühere Arbeit von ähnlicher Genauigkeit, ebenfalls unter expliziter Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten: G. H. F. Diercksen, W. P. Kraemer, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 36, 249 (1975); Berechnung eines umfangreichen Kraftfeldes des Wasserdimers und des entsprechenden Vibrationsspektrums: L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Mol. Spectrosc.* 55, 1 (1975).
- [32] Die experimentellen Daten über Vibrationsspektren von  $(\text{HF})_2$  und  $(\text{H}_2\text{O})_2$  sind nicht besonders gut. Im ersten Fall liegt eine etwas ältere Analyse der Druck- und Temperaturabhängigkeiten des IR-Spektrums von  $\text{HF}$ -Dampf vor, welche auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht zurückgeführt wurden: D. F. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* 3, 473 (1959). Das IR-Spektrum des Wasserdimers wurde mit der Matrix-Isolationstechnik aufgenommen: A. J. Tursi, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 52, 1521 (1970). Bei diesem Verfahren ist nicht ganz geklärt, welchen Einfluß die (kristalline) Matrix – im allgemeinen  $\text{Ar}$  oder  $\text{N}_2$  – auf das gemessene Spektrum ausübt.
- [33] B. Hobza, P. Cársky, R. Zahradník, *Int. J. Quantum Chem.* 16, 257 (1979).
- [34] Die zweiten Virialkoeffizienten und Transporteigenschaften von Wasserdampf bei geringen Dichten ( $p \leq 8$  atm) und Temperaturen bis zu  $500^\circ\text{C}$  wurden verwendet, um Aussagen über die Potentialfläche von  $(\text{H}_2\text{O})_2$  zu erhalten: J. P. O'Connell, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 8, 453 (1969); 9, 579 (1970). Aus neuer Zeit erwähnenswert ist die Arbeit: C. Braun, H. Leidecker, *J. Chem. Phys.* 61, 3104 (1974), in welcher zum Vergleich mit thermodynamischen Daten das gesamte Rotationsschwingungsspektrum von  $(\text{H}_2\text{O})_2$  berechnet wurde.
- [35] J. E. Bertie, D. J. Millen, *J. Chem. Soc.* 1965, 497. Hinweise auf spätere Arbeiten siehe D. J. Millen, *J. Mol. Struct.* 45, 1 (1978).
- [36] a)  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ : IR-Spektrum: R. K. Thomas, *Proc. Soc. London A* 344, 579 (1975); b) Mikrowellenspektrum: J. W. Bevan, A. C. Legon, D. J. Millen, S. C. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 341; c)  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HF}$ : IR-Spektrum: R. K. Thomas, *Proc. R. Soc. London A* 322, 137 (1971); d) Ober-tonspektrum im nahen IR: J. W. Bevan, B. Martineau, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 57, 1341 (1979); e)  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ : IR-Spektrum: J. E. Bertie, D. J. Millen, *J. Chem. Soc.* 1965, 497, 514; f) Raman-Spektrum: B. Desbat, J. C. Lassegues, *J. Chem. Phys.* 70, 1824 (1979).
- [37] a) Gleichgewichtsgeometrien und Eigenschaften von  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ : P. A. Kollman, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* 52, 5085 (1969); b) Berechnung von Energieflächen, harmonischen Kraftkonstanten, Anharmonizitäten und Vibrationsfrequenzen: D. G. Lister, P. Palmieri, *J. Mol. Struct.* 39, 295 (1977); c) Y. Bouteiller, M. Allavena, J. M. Leclercq, *Chem. Phys. Lett.* 69, 521 (1980); d)  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HF}$ : Vibrationsspektrum mit erstem Oberton: Y. Bouteiller, Y. Guissani, *ibid.* 69, 280 (1980); e)  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ : Vibrationsspektrum, IR- und Raman-Intensitäten: Y. Bouteiller, E. Marechal, *Mol. Phys.* 32, 277 (1976); Y. Bouteiller, Y. Guissani, *ibid.* 38, 617 (1979).
- [38] Übersicht der zahlreichen Rechnungen an Ion-Molekül-Komplexen: P. Schuster, W. Jakubetz, W. Marius, *Top. Curr. Chem.* 60, 1 (1975); Komplexe einiger höher positiv geladener Ionen ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) mit Wasser: H. Lischka, *Pure Appl. Chem.* 51, 1627 (1979). Bezüglich der Genauigkeit der meisten ab-initio-Rechnungen an Ion-Molekül-Komplexen siehe: P. Schuster, H. Lischka, A. Beyer in I. Czizmadia: *Progress in Theoretical Chemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 89 ff. Korrelationseffekte sind beschrieben in: G. H. F. Diercksen, W. P. Kraemer, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 36, 249 (1975). Nullpunktsenergien und temperaturabhängige Beiträge zu  $\Delta H$  wurden berechnet in: H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 59, 5842 (1973).
- [39] G. Zundel in P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy: *The Hydrogen Bond*, North Holland, Amsterdam 1976, Vol. 2, S. 681 ff.
- [40] A. van Deursen, A. van Lumig, J. Reuss, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 18, 129 (1975); J. Farges, B. Raoult, G. Torchet, *J. Chem. Phys.* 59, 3454 (1973).
- [41]  $(\text{H}_2\text{O})_n$ : T. R. Dyke, J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* 57, 5011 (1972);  $(\text{NH}_3)_n$ : J. A. Odutola, T. R. Dyke, B. J. Howard, J. S. Muentner, *ibid.* 70, 4884 (1979); zahlreiche Systeme des Typs  $(\text{ROH})_n$  und  $(\text{RR}'\text{NH})_n$ : J. A. Odutola, R. Viswanathan, T. R. Dyke, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4787 (1979).
- [42] a) IR-Spektrum von  $\text{HF}$  in der Gasphase: D. F. Smith, *J. Chem. Phys.* 28, 1040 (1958); b) Elektronenbeugung an  $(\text{HF})_n$  in der Gasphase: J. Janzen, L. S. Bartell, *ibid.* 50, 3611 (1969).
- [43]  $(\text{HF})_n$ : J. Del Bene, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 55, 2296 (1971); A. Beyer, A. Karpfen, P. Schuster, *Chem. Phys. Lett.* 67, 369 (1979);  $(\text{H}_2\text{O})_n$ : J. Del Bene, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 52, 4858 (1970); 58, 3605 (1973); D. Hankins, J. W. Moskowitz, F. H. Stillinger, *ibid.* 53, 4544 (1970); B. R. Lentz, H. A. Scheraga, *ibid.* 58, 5296 (1973); H. Kistenmacher, G. C. Lie, H. Popkie, E. Clementi, *ibid.* 61, 546 (1974); E. Clementi, W. Kotos, G. C. Lie, G. Ranghino, *Int. J. Quantum Chem.* 17, 377 (1980);  $(\text{NH}_3)_n$ : Y. Jean, *Chem. Phys. Lett.* 69, 216 (1980); Dispersionsenergie: D. J. Margoliash, T. R. Proctor, G. D. Zeiss, W. J. Meath, *Mol. Phys.* 35, 747 (1978).
- [44] Neue Übersicht mit zahlreichen Literaturangaben: P. Schuster, A. Karpfen, A. Beyer in W. J. Orville-Thomas, H. Ratajczak: *Molecular Interactions*, Wiley, London 1980, S. 117 ff.
- [45]  $\text{He}_2$ : O. Novaro, V. Beltran-Lopez, *J. Chem. Phys.* 56, 815 (1972);  $\text{Ne}_2$ : O. Novaro, F. Nieves, *ibid.* 65, 1109 (1976).
- [46] Die erste Arbeit: B. M. Axilrod, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 11, 299 (1943), wurde etwas ergänzt: B. M. Axilrod, *ibid.* 19, 719 (1951).
- [47] Die jüngste Arbeit zu diesem Thema: J. P. Daudey, O. Novaro, W. Kotos, M. Berrondo, *J. Chem. Phys.* 71, 4297 (1979), gibt neben der zur Zeit genauesten Analyse der nicht additiven Hartree-Fock-Beiträge ausführliche Hinweise auf frühere Publikationen.
- [48] K. F. Niebel, J. A. Venables in M. L. Klein, J. A. Venables: *Rare Gas Solids*, Academic Press, London 1976, S. 558 ff. Eine ältere Übersicht bewertet die Bedeutung der Dreikörperbeiträge zur Struktur der Edelgaskristalle zu hoch: L. Jansen, *Adv. Quantum Chem.* 2, 119 (1965).
- [49] J. N. Murrell, *Chem. Phys. Lett.* 55, 1 (1978).
- [50] Computersimulationen von flüssigem Wasser: Moleküldynamik: F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 60, 1545 (1974); A. Rahman, F. H. Stillinger, H. L. Lemberg, *ibid.* 63, 5223 (1975); Monte-Carlo-Rechnung: A. J. C. Ladd, *Mol. Phys.* 33, 1039 (1977); Moleküldynamische Rechnungen an flüssigem Fluorwasserstoff: M. L. Klein, I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* 71, 298 (1979); an flüssigem Ammoniak: M. L. Klein, I. R. McDonald, R. Righini, *ibid.* 71, 3673 (1979).
- [51] M. Neumann, O. Steinhauser, *Mol. Phys.* 39, 437 (1980).
- [52] Neuere Übersichten der Beugungsaufnahmen an Flüssigkeiten und ihrer Auswertung: M. D. Zeidler, *Angew. Chem.* 92, 700 (1980); *Angew. Chem.*

- Int. Ed. Engl. 19, 697 (1980); L. Blum, A. H. Narten, Adv. Chem. Phys. 34, 203 (1976). Beispiel für die Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung zur Ermittlung der Paar-Korrelationsfunktionen in Acetonitril: H. Bertagnolli, M. Zeidler, Mol. Phys. 35, 177 (1978). Neuere Arbeit über flüssiges Wasser: E. Kalman, G. Palinkas, P. Kovacs, ibid. 34, 502; 525 (1977).
- [53] Das bekannteste auf der Hartree-Fock-Methode beruhende Verfahren zur Berechnung von (periodischen) Festkörperstrukturen trägt den Namen „Crystal Orbital“-Methode: G. Del Re, J. Ladik, G. Biczko, Phys. Rev. 155, 997 (1967); J. M. André, L. Gouverneur, G. Leroy, Int. J. Quantum Chem. 1, 451 (1967).
- [54] A. Karpfen, P. Schuster, Chem. Phys. Lett. 44, 459 (1976); A. Karpfen, Chem. Phys. 47, 401 (1980); A. Karpfen, P. Schuster, A. Beyer, Int. J. Quantum Chem., im Druck.
- [55] HF-Molekül: H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. 96, 4761 (1974); Chem. Phys. Lett. 66, 108 (1979); P. Swanström, W. P. Kraemer, G. H. F. Dierksen, Theor. Chim. Acta 44, 109 (1977); R. J. Bartlett, G. D. Purvis III, Phys. Rev. A 20, 1313 (1979); H<sub>2</sub>O-Molekül: B. J. Rosenberg, I. Shavitt, J. Chem. Phys. 63, 2162 (1975); B. J. Rosenberg, W. C. Ermler, I. Shavitt, ibid. 65, 4072 (1976); R. J. Bartlett, I. Shavitt, G. D. Purvis III, ibid. 71, 281 (1979); Polarisierbarkeit: H. J. Werner, W. Meyer, Mol. Phys. 31, 855 (1976).
- [56] K. P. Huber, G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand-Reinhold, New York 1979.
- [57] Die genaueste störungstheoretische Berechnung der Wechselwirkung zwischen zwei Wassermolekülen wurde von B. Jeziorski, M. Van Hemert, Mol. Phys. 31, 713 (1976) durchgeführt. Diese Arbeit enthält auch eine sehr genaue Hartree-Fock-Berechnung des Wasserdimers. Der Dispersionsbeitrag wurde mit einer Formel aus der Störungstheorie berechnet. Vernachlässigt wurden hingegen andere Beiträge der Elektronenkorrelation, wie die Veränderungen der Eigenschaften der Monomere, welche die Gesamtwechselwirkung nicht unwesentlich beeinflussen.
- [58] Eine empirische, sechsdimensionale Potentialfunktion für das Wasserdimer schlugen L. L. Shipman, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. 78, 909 (1974), vor. Sie wurde ausführlich getestet und gibt die bekannten, aus ab-initio-Rechnungen [31] und Mikrowellenspektrum [28] erhaltenen Befunde gut wieder: L. L. Shipman, J. C. Owicki, H. A. Scheraga, ibid. 78, 2055 (1974).
- [59] Energieaufteilung in den Komplexionen H<sub>2</sub>O·Li<sup>+</sup>·OH<sub>2</sub> und HOH·F<sup>-</sup>·HOH: A. Karpfen, A. Beyer, P. Schuster, noch unveröffentlicht.
- [60] E. R. Dobbs, G. O. Jones, Rep. Prog. Phys. 20, 560 (1957).
- [61] G. K. Horton in M. L. Klein, J. A. Venables: Rare Gas Solids, Academic Press, London 1976, S. 87.
- [62] J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw-Hill, New York 1965, Vol. 2, S. 334 ff.
- [63] Von den zahlreichen Rechnungen an Dimeren und höheren Clustern von Be erwähnen wir neben [47] noch C. E. Dykstra, H. F. Schaefer, III, W. Meyer, J. Chem. Phys. 65, 5141 (1976); B. Liu, A. D. McLean, ibid. 72, 3418 (1980); R. A. Chiles, C. E. Dykstra, ibid. 74, 4544 (1981).
- [64] Die Strukturdaten von festem Fluorwasserstoff stammen aus M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 7, 173 (1954); M. W. Johnson, E. Sandor, E. Arzi, ibid. B 31, 1998 (1975).
- [65] D. Eisenberg, W. Kauzmann: The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford 1969, S. 74.
- [66] J. B. Anderson, R. P. Anders, J. B. Fenn, Adv. Chem. Phys. 10, 275 (1966).
- [67] T. R. Dyke, G. R. Tomasevich, K. Klemperer, W. F. Falconer, J. Chem. Phys. 57, 2277 (1972).
- [68] J. A. A. Ketelaar: Chemische Konstitution, Vieweg, Braunschweig 1964, S. 184 ff.
- [69] F. Barsolo, R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions, 2. Aufl., Wiley, New York 1967, S. 81 ff.
- [70] V. Gutmann: The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, New York 1978.
- [71] Die kubisch-flächenzentrierte (fcc) und hexagonal dichteste (hcp) Kugelpackung weisen die gleiche Zahl an ersten und zweiten Nachbarn auf. Die weiter entfernten Nachbarn führen zu einer minimalen energetischen Bevorzugung der hcp-Struktur [48].

## Kinetik intramolekularer Reaktionen aus Relaxationszeitmessungen

Von Joseph B. Lambert, Ronald J. Nienhuis und Joe W. Keepers<sup>[\*]</sup>

Neue analytische Methoden (21)

Die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit ( $T_1$ ) bietet eine Alternative zu den üblichen NMR-Linienformanalysen, um die Kinetik intramolekularer Reaktionen zu untersuchen; obendrein kann der durch NMR-Spektroskopie erfaßbare Bereich sowohl nach hohen als auch nach niedrigen Energiebarrieren hin ausgedehnt werden. Die Dipol-Dipol- und die Quadrupol-Relaxationszeiten sprechen auf sehr schnelle Vorgänge wie die Rotation von Methylgruppen an. Die Analyse der Relaxation im rotierenden Koordinatensystem ( $T_{1\rho}$ ) gibt Information über die Kinetik vieler Prozesse, insbesondere über diejenigen, für die der dynamische Bereich zu schnell für Linienform-Methoden ist. Sättigungsübertragung und die Koaleszenz von Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen können zur Bestimmung hoher Energiebarrieren genutzt werden. Die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methoden werden beschrieben.

### 1. Einführung

Die NMR-spektroskopische Bestimmung der Kinetik und Energiebarrieren intramolekularer Prozesse wurde in den frühen fünfziger Jahren begonnen<sup>[1]</sup>. Die Messung der Koaleszenztemperatur und die vollständige Linienformanalyse wurde in den sechziger Jahren Routine<sup>[2]</sup>. Erst viel später gelang es, komplizierte Spinsysteme und Austauschphänomene auszuwerten. Über Probleme und Schwierigkeiten bei der Anwendung dieser Methoden, denen die Beobachtung der Koaleszenz chemischer Verschiebungen oder Kopplungskonstanten gemeinsam ist, wurde kürzlich in einem Über-

sichtsartikel kritisch berichtet<sup>[3]</sup>. Die auf diese Weise bestimmbaren Geschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich von ca.  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>; dies entspricht etwa dem Bereich der chemischen Verschiebungen in Hertz. Mit diesem Verfahren können Energiebarrieren zwischen ca. 4.5 und 27 kcal/mol bestimmt werden; Prozesse, die noch weniger Energie benötigen, sind in bezug auf die NMR-Zeitskala zu schnell. Diese intramolekularen Prozesse mit sehr niedrigen Barrieren wurden nur mit den aufwendigeren Mikrowellen- und Infrarot-techniken studiert. Um Vorgänge zu untersuchen, die bezüglich der NMR-Zeitskala zu langsam sind, werden klassische Methoden wie Racemisierung oder Epimerisierung notwendig.

Ein Nebenprodukt der die NMR-Spektroskopie revolutionierenden Fourier-Transform-Technik war, daß nun Instru-

[\*] Prof. J. B. Lambert, Dr. R. J. Nienhuis, J. W. Keepers  
Department of Chemistry, Northwestern University  
Evanston, Illinois 60201 (USA)