
Voordracht gehouden in de gewone vergadering van de Afdeling Natuurkunde der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen op 30 september 1991

Van der Waals moleculen

A. van der Avoird

Van der Waals moleculen zijn complexen van moleculen die bijeen gehouden worden door zwakke Van der Waals wisselwerkingen of waterstofbindingen [1-4]. Ze komen voor in de gasfase, vooral dicht bij het condensatiepunt, maar ze kunnen met name goed bestudeerd worden in zeer koude moleculaire bundels die ontstaan bij supersone expansie van een gas door een nauwe opening. Aan de hand van enkele voorbeelden wordt aangetoond dat ze zeer geschikt zijn als *microlaboratoria* voor de studie, op moleculaire schaal, van velerlei interessante processen.

- Overgangen in het verre infrarood 'voelen' direct de intermoleculaire wisselwerkingen (Van der Waals interacties, waterstofbindingen).

Voorbeelden

- Ar-H₂O en Ar-NH₃, waarvoor de *ab initio* berekende wisselwerkingspotentialen [5,6] geijkt en verbeterd kunnen worden met behulp van de spectra [7-16]. Hiervoor is het nodig dat de vibratie-rotatie spectra van deze complexen ook quantummechanisch worden berekend [7,17,18].
 - (HF)₂, (H₂O)₂ en (NH₃)₂ voor de studie van waterstofbindingen.
- Energie-overdracht en -conversie bij moleculaire botsingen kan bestudeerd worden via fotodissociatie van Van der Waals moleculen ('half-collisions') [4].

Voorbeeld

- de vibratie-predissociatie van Ne-ICl, waarbij de levensduur van het complex en de energie-verdeling van de fragmenten volledig quantummechanisch zijn doorgerekend [19] en vergeleken met metingen.

- 'State-to-state' chemische reacties

Voorbeeld

- de fotochemische reactie $\text{Ca} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$ bestudeerd door B. Soep *et al.* (Université Paris-Sud, Orsay) [20] via laser-excitatie van het Van der Waals complex Ca-HCl in verschillende aangeslagen toestanden en spectroscopische analyse van reactieproducten.

- Condensatie, verdamping, smelten, oplossen, bevochtigen; het gehele traject van moleculair naar macroscopisch kan worden onderzocht.

Voorbeeld

- het oplossen van organische moleculen in argon, bestudeerd door S. Leutwyler *et al.* (Universität Bern) [21] via metingen van 'solvent shifts' in het moleculaire spectrum tengevolge van een specifiek aantal ($n = 1, 2, \dots, 40$) oplosmiddel (argon) atomen. Hierbij worden karakteristieke verschillen in 'bevochtiging' van de moleculen als functie van de moleculaire polariteit en van de temperatuur vastgesteld.

De metingen vinden meestal plaats met behulp van (verstembare) lasers, in combinatie met (zeer gevoelige) bolometrische of (specifieke) massaspectrometrische detectie. Het is essentieel dat de meetresultaten ook 'gesimuleerd' kunnen worden via gedetailleerde theoretische analyses en berekeningen (klassiek of quantummechanisch) waardoor de fundamentele informatie pas werkelijk toegankelijk wordt.

- [1] A. van der Avoird, P.E.S. Wormer, F. Mulder en R.M. Berns, *Ab initio studies of the interactions in Van der Waals molecules*, Topics Curr. Chem. **93**, 1-51 (1980).
- [2] P. Hobza en R. Zahradnik, *Intermolecular complexes*, Elsevier, Amsterdam (1988).
- [3] A.D. Buckingham, P.W. Fowler en J.M. Hutson, *Theoretical studies of Van der Waals molecules and intermolecular forces*, Chem. Rev. **88**, 963-988 (1988).
- [4] R.E. Miller, *The vibrational spectroscopy and dynamics of weakly bound neutral complexes*, Science **240**, 447-453 (1988).
- [5] M. Bulski, P.E.S. Wormer en A. van der Avoird, *Ab initio potential energy surfaces for Ar-NH₃ for different NH₃ umbrella angles*, J. Chem. Phys. **94**, 491-500 (1991).
- [6] M. Bulski, P.E.S. Wormer en A. van der Avoird, *Ab initio potential energy surfaces of Ar-H₂O and Ar-D₂O*, J. Chem. Phys. **94**, 8096-8104 (1991).
- [7] R.C. Cohen en R.J. Saykally, *Extending the collocation method to multi-dimensional molecular dynamics: Direct determination of the intermolecular potential of Ar-H₂O from tunable far-infrared laser spectroscopy*, J. Phys. Chem. **94**, 7991-8000 (1990).
- [8] E. Zwart, H. Linnartz, W.L. Meerts, G.T. Fraser, D.D. Nelson en W. Klemperer, *Microwave and submillimeter spectroscopy of Ar-NH₃ states correlating with Ar + NH₃ ($j = 1, |k| = 1$)*, J. Chem. Phys. **95**, 793-803 (1991).
- [9] G.T. Fraser, D.D. Nelson, A. Charo en W. Klemperer, *Microwave and infrared characterization of several weakly bound NH₃ complexes*, J. Chem. Phys. **82**, 2535-2546 (1985).

- [10] D.D. Nelson, G.T. Fraser, K.I. Peterson, K. Zhao, W. Klemperer, F.J. Lovas en R.D. Suenram, *The microwave spectrum of $K = 0$ states of Ar-NH₃*, J. Chem. Phys. **85**, 5512-5518 (1986).
- [11] D.-H. Gwo, M. Havenith, K.L. Busarow, R.C. Cohen, C.A. Schmuttenmaer en R.J. Saykally, *Preliminary communication: Tunable far-infrared laser spectroscopy of Van der Waals bonds: the $j_{k_c} = 1_0 \leftarrow 0_0$ Σ bending vibration of Ar-¹⁴NH₃*, Mol. Phys. **71**, 453-460 (1990).
- [12] C.A. Schmuttenmaer, R.C. Cohen, J.G. Loeser en R.J. Saykally, *Far-infrared vibration-rotation-tunneling spectroscopy of Ar-NH₃: intermolecular vibrations and effective angular potential energy surface*, J. Chem. Phys. **95**, 9-21 (1991).
- [13] E. Zwart en W.L. Meerts, *The submillimeter rotation-tunneling spectrum of Ar-D₂O and Ar-NH₃*, Chem. Phys. **151**, 407-418 (1991).
- [14] R.C. Cohen, K.L. Busarow, K.B. Laughlin, G.A. Blake, M. Havenith, Y.T. Lee en R.J. Saykally, *Tunable far-infrared laser spectroscopy of Van der Waals bonds: Vibration-rotation tunneling spectra of Ar-H₂O*, J. Chem. Phys. **89**, 4494-4504 (1988).
- [15] R.C. Cohen, K.L. Busarow, Y.T. Lee en R.J. Saykally, *Tunable far infrared laser spectroscopy of Van der Waals bonds: The intermolecular stretching vibration and effective radial potentials for Ar-H₂O*, J. Chem. Phys. **92**, 169-177 (1990).
- [16] S. Suzuki, R.E. Bumgarner, P.A. Stockman, P.G. Green en G.A. Blake, *Tunable far-infrared laser spectroscopy of deuterated isotopomers of Ar-H₂O*, J. Chem. Phys. **94**, 824-825 (1991).
- [17] J.W.I. van Bladel, A. van der Avoird en P.E.S. Wormer, *The Van der Waals rovibrational states of the Ar-NH₃ dimer*, J. Chem. Phys. **94**, 501-510 (1991).
- [18] J.W.I. van Bladel, A. van der Avoird en P.E.S. Wormer, *Theoretically generated vibration-rotation-inversion spectrum of Ar-NH₃*, J. Phys. Chem. **95**, 5414-5422 (1991).
- [19] O. Roncero, J.A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villareal en G. Delgado-Barrio, *Photo-fragmentation of the Ne-ICl complex: A three-dimensional quantum mechanical study*, J. Chem. Phys. **92**, 3348-3358 (1990).
- [20] B. Soep, C.J. Whitham, A. Keller en J.P. Visticot, *Observation of the reactive potential energy surface of the Ca-HX* system through Van der Waals excitation*, Faraday Discuss. Chem. Soc. **91** (1991).
- [21] S. Leutwyler en J. Bösigler, *Rare-gas solvent clusters: Spectra, structures, and order-disorder transitions*, Chem. Rev. **90**, 489-507 (1990).