

Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und teilweise r_0 -Struktur des para-Chlortoluols

G. E. HERBERICH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 22 a, 761—764 [1967]; eingegangen am 27. Januar 1967)

The rotational microwave spectra of the two chlorine isotopic species of para-chlorotoluene have been measured in the region from 8.4—11.3 GHz. Values for the rotational constants and for the nuclear quadrupole constants have been determined. The barrier to internal rotation of the methyl group is $V_6 = 13.93 \pm 0.04$ cal/mole. Two structural parameters have been estimated, namely 1.394 \AA for the average ring C—C distance and $1.74 \pm 0.01 \text{ \AA}$ for the C—Cl distance.

Das Mikrowellenspektrum der beiden para-Chlortoluolmoleküle wurde untersucht in der Hoffnung, zweierlei Information zu erhalten: Zum ersten sollte die Potentialschwelle für die interne Rotation der Methylgruppe ermittelt werden und mit Werten für ähnliche Moleküle verglichen werden. Dabei sollte geklärt werden, wie weit der Substituent in der para-Stellung des Rings die Höhe des Potentials beeinflusst. Zum zweiten sollte mit Hilfe der Rotationskonstanten eine partielle r_0 -Struktur bestimmt werden. Insbesondere interessierte die Länge der noch wenig charakterisierten C—Cl-Bindung eines Aromaten.

Experimentelles

para-Chlortoluol (Abb. 1) besteht in natürlicher Zusammensetzung hauptsächlich aus zwei Molekülen, nämlich $p\text{-Cl}^{35}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ und $p\text{-Cl}^{37}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, im Mengenverhältnis 3 : 1. Um störende Verunreinigungen zu

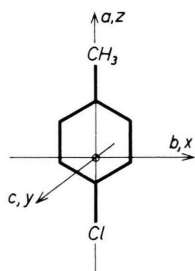


Abb. 1. Lage der Hauptträgheitsachsen im Molekül.

vermeiden, wurde die Substanz aus reinstem para-Toluidin¹ mit Hilfe der üblichen SANDMEYER-Reaktion ohne jede Verwendung organischer Lösungsmittel hergestellt.

Das Spektrum des natürlichen Gemischs der beiden

Moleküle wurde zwischen 8,4 und 11,3 GHz registriert. Dabei wurde ein 32 kHz-modulierter und frequenzstabilisierter STARK-Effekt-Spektrograph benützt, der schon früher beschrieben wurde². Gemessen wurde bei Temperaturen um -25°C bei Drucken von 5—30 mTorr. Die genaue Messung der Linien erwies sich als sehr mühsam und schwierig. Die ungewöhnlich kleinen Rotationskonstanten B und C (unter 1 GHz!) sowie das sehr niedrige Hinderungspotential der internen Rotation führen zu geringer Besetzung der Niveaus mit niedrigem J und niedrigem m , auf die es hier allein ankommt. Diese Situation wird noch verschärft durch die Kernquadrupolkopplung, die alle Linien in engabständige Multipletts aufspaltet. Wegen der geringen Intensität der Linien war es auch nicht möglich, das Dipolmoment des para-Chlortoluols durch STARK-Effektmessungen zu bestimmen.

Spektrum

Das Spektrum zeigt eine sehr auffällige Eigenart: Ungewöhnlich intensive Absorptionsgebiete von nur 40 MHz Breite, sogenannte Bandenköpfe, werden beobachtet, zu deren Seiten sich einzelne Linien gruppieren. Nimmt man rohe Schätzwerte für die Strukturparameter an, so ergibt sich für beide Moleküle ein Spektrum vom a -Typ mit einem Asymmetrieparameter nahe $\kappa = -1$. Die engen Bandenköpfe sind dann die Folge eines sehr niedrigen Hinderungspotentials bei gleichzeitig geringer Asymmetrie des Moleküls. Ihre relativen Intensitäten erlauben die Zuordnung zur Cl^{35} - bzw. Cl^{37} -Spezies, und ihre Lage gibt jeweils einen ersten Wert für $(B + C)$.

Das Modell, das bei der Analyse eines solchen Spektrums zugrunde gelegt wird, findet sich in der Literatur ausführlich beschrieben^{3, 4, 5, 6}. Hier sollen

¹ Substanz von: Fluka AG, Buchs, Schweiz.

² H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. 13, 401 [1961].

³ C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. 31, 841 [1959].

⁴ E. B. WILSON JR., C. C. LIN u. D. R. LIDE JR., J. Chem. Phys. 23, 136 [1955].

⁵ R. E. NAYLOR JR. u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 26, 1057 [1957].

⁶ E. TANNENBAUM, R. J. MYERS u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. 25, 42 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nur einige wichtige Eigenschaften des Modells skizziert werden. Man denkt sich das Molekül zusammengesetzt aus einem starren Rumpf (*frame*) und einem starren symmetrischen Kreisel (*top*), die durch eine Achse drehbar miteinander verbunden sind. Die Drehung wird durch ein Potential $V(\alpha)$ behindert.

Beim para-Chlortoluol entspricht der Cl–C₆H₄-Teil des Moleküls dem Rumpf, und die CH₃-Gruppe hat die Rolle des Teilkreisels. Aus den Symmetrien C_{2v} des Rumpfes und C_{3v} der Methylgruppe folgt eine Symmetrie C_{6v} für das Potential. Man wird so zu folgendem Ansatz veranlaßt:

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_{6n}}{2} (1 - \cos 6n\alpha). \quad (1)$$

Es ist üblich, nur das erste Glied der Entwicklung zu berücksichtigen. Bisher gibt es keine positiven experimentellen Anhaltspunkte dafür, daß bei kleinem V_6 die Vernachlässigung von V_{12} und höheren Gliedern nicht gerechtfertigt wäre. Es sei noch der HAMILTON-Operator des Modells angeführt⁴, der nach der klassischen HAMILTON-Funktion gleicher Struktur gebildet wurde:

$$H = B P_x^2 + C P_y^2 + A' P_z^2 + F p^2 - 2 A' p P_z + V(\alpha) \quad (2a)$$

$$\text{mit } A' = \frac{\hbar^2}{2(I_z - I_a)} \quad \text{und} \quad F = A' + \frac{\hbar^2}{2I_a}. \quad (2b)$$

Darin ist I_a das Trägheitsmoment der Methylgruppe um ihre Achse, die z -Achse, und p bezeichnet die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses der Methylgruppe. p hat bei verschwindendem Potential die Eigenwerte $m = 0, 1, 2, \dots$ in Einheiten von \hbar . Bei kleinem Potential ist m zwar keine gute Quantenzahl mehr, eignet sich aber doch noch gut zur Kennzeichnung von Energieniveaus. Alle übrigen Größen in (2) haben ihre übliche Bedeutung. In die Berechnung des Spektrums gehen also fünf Konstanten ein: Die Rotationskonstanten A' , B und C , die Höhe der Barriere V_6 und das Trägheitsmoment I_a .

Im folgenden werden zwei Klassen von Übergängen zweckmäßig getrennt betrachtet: Die erste Klasse bilden die Übergänge mit $m = 0$; alle übrigen Übergänge werden zur zweiten Klasse zusammengefaßt. Im Fall $m = 0$ verschwindet die z -Komponente des Drehimpulses der Methylgruppe. Der kinetische Teil der klassischen HAMILTON-Funktion reduziert sich damit formal auf den eines starren Kreisels. Weiter erweist sich $V(\alpha)$ dann numerisch als vernachlässigbar. Mit anderen Worten, die „ $m = 0$ “-Übergänge folgen dem Muster eines starren Kreisels und dienen

„ $m = 0$ “- Linien Übergang	Cl ³⁵ -Spezies		Cl ³⁷ -Spezies	
	ν_{kor}	ν_{ber}	ν_{kor}	ν_{ber}
5 1,5 4 1,4	8,61701	8,61703	8,42387	8,42386
5 0,5 4 0,4	8,91994	8,91993	8,71505	8,71506
5 2,3 4 2,2	9,03491	9,03492	8,819 ₂ ^a	8,81930
5 1,4 4 1,3	9,31778	9,31778	9,09238	9,09235
6 1,6 5 1,5	10,33262	10,33263	10,101 ₅ ^a	10,10153
6 0,6 5 0,5	10,67124	10,67123	10,42837	10,42837
6 2,5 5 2,4	10,76322	10,76320	— ^a	10,51182
6 2,4 5 2,3	10,86897	10,86895	10,60773	10,60776
6 1,5 5 1,4	11,17222	11,17225	— ^a	10,90262
$ m = 3, \left\{ \begin{array}{l} K_{-1} = 1, \\ J: 5 \leftarrow 4 \end{array} \right.$	8,72292	8,72319	8,52438	8,52460
	8,74782	8,74683	8,54723	8,54626
	9,23437	9,23470	— ^b	9,01251
	9,25718	9,25644	9,033 ^a	9,03249
$ m = 3, \left\{ \begin{array}{l} K_{-1} = 1, \\ J: 6 \leftarrow 5 \end{array} \right.$	10,46614	10,46644	10,22782	10,22826
	10,51319	10,51124	10,27105	10,26927
	11,07966	11,08007	— ^b	10,81360
	11,12114	11,11975	10,85160	10,85008

Tab. 1. Ungestörte Frequenzen ν_{kor} und berechnete Lage der Übergänge ν_{ber} in GHz. Die mit „a“ bezeichneten Linien waren teilweise verdeckt. „b“ zeigt an, daß die Linie in einen Bandenkopf der Cl³⁵-Spezies fällt.

zur Bestimmung von A' , B und C . Die Masse der erlaubten „ $m \neq 0$ “-Übergänge ist in den Regionen $(J+1)(B+C)$ zu den Bandenköpfen geballt. Unter den „ $m \neq 0$ “-Übergängen, welche außerhalb des Bandenkopfbereichs liegen, gibt es zu jedem Bandenkopf zwei Paare von Linien mit $|m| = 3$, $K_{-1} = 1$, deren Frequenzen *besonders* stark von V_6 abhängen, und die weit von den Bandenköpfen entfernt liegen. Die Messung dieser „ $|m| = 3$ “-Linien allein genügt zur Bestimmung von V_6 .

Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß beide Chlorkerne, Cl³⁵ und Cl³⁷, die Kernspinkquantenzahl $I = 3/2$ besitzen. Durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten der Elektronenhülle des Moleküls mit dem elektrischen Quadrupolmoment des Chlorkerns werden Kerndrehimpuls und Drehimpuls der Molekülrotation gekoppelt, und die Rotationsübergänge spalten in Multipletts auf. Wäre nun die Elektronenverteilung im Bereich der C–Cl-Bindung allein durch den σ -Charakter der Bindung bestimmt, so wäre sie zylindersymmetrisch. Aufgrund der LAPLACE-Gleichung müßte dann für die Kernquadrupolkopplungskonstanten gelten:

$$\chi_{bb} = \chi_{cc} = -\frac{1}{2} \chi_{aa} \quad \text{oder} \quad \chi_{bb} - \chi_{cc} = 0. \quad (3)$$

Abweichungen können wirkungsvoll durch einen teilweisen π -Charakter der C–Cl-Bindung zustande kommen oder auch durch eine reine Feldwirkung des

aromatischen Rings. Dieser Situation angepaßt ist folgende Form der Kernquadrupolstörenenergie⁷:

$$E_Q = f(I, J, F) \left\{ \chi_{aa} \left(\frac{3\langle P_z^2 \rangle}{J(J+1)} - 1 \right) - (\chi_{bb} - \chi_{cc}) \frac{\partial E(b)/\partial b}{J(J+1)} \right\} \quad (4)$$

Die gemessenen Aufspaltungen haben sich allein mit dem ersten Term aus (4) wiedergeben lassen. Der Koeffizient von $(\chi_{bb} - \chi_{cc})$ ist wegen der geringen Asymmetrie des Moleküls fast immer viel kleiner als der von χ_{aa} , was zusammen mit dem erwarteten geringen Wert von $(\chi_{bb} - \chi_{cc})$ den zweiten Term aus (4) vernachlässigbar klein macht. Das ist um so mehr gerechtfertigt, als die größten beobachtbaren Aufspaltungen nur zwischen 1 und 4 MHz lagen.

Auswertung

Zunächst wurden aus der Kernquadrupolhyperfeinstruktur die Kernquadrupolkopplungskonstanten $\chi_{aa} = -(71,7 \pm 0,7)$ MHz für die Cl^{35} -Spezies und $\chi_{aa} = -(56,6 \pm 1,3)$ MHz für die Cl^{37} -Spezies erhalten. Das Verhältnis der beiden Werte ist $1,267 \pm 0,04$. Mit Hilfe dieser Werte wurden die ungestörten Frequenzen der beobachteten Linien erhalten, die in Tab. 1 zusammengefaßt sind.

Die ungestörten Frequenzen der „ $m = 0$ “-Übergänge wurden zur Ermittlung der Rotationskonstanten A' , B und C verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 gegeben. Die geringe Asymmetrie des Moleküls bewirkt, daß aus dem a -Spektrum die Konstante A' nur wenig genau ermittelt werden kann. Der Standardfehler von A' ist deshalb etwa 300-mal größer als der von B und C . Wenn der Rumpf des Modells (siehe oben) planar ist, gilt klassisch die folgende Beziehung

$$(I_A - I_a) + I_B = I_C, \quad (5a)$$

welche man zur Definition eines quantenmechanischen Trägheitsdefekts verwenden kann⁸:

$$\Delta = I_C - I_B - (I_A - I_a). \quad (5b)$$

Die erhaltenen Werte für diesen Trägheitsdefekt sind erwartungsgemäß sehr klein, doch kann man infolge der Unsicherheit in A' allenfalls dem Zahlenwert für die Cl^{35} -Spezies von $\Delta = -(0,007 \pm 0,010)$ $\text{AMU} \cdot \text{\AA}^2$ eine Bedeutung beimessen.

Die Frequenzen der „ $|m| = 3$ “-Übergänge werden nun zusätzlich auch durch die Größen V_6 und I_a bestimmt, und zwar so, daß der Einfluß von V_6 wesentlich ist, während I_a nur wenig eingeht. Die beiden Konstanten sind überdies sehr stark korreliert, so daß mit dem vorliegenden Satz von acht Linien für die Cl^{35} -Spezies nicht beide angepaßt werden können. Stattdessen wurde I_a vorgegeben und V_6 allein angepaßt. Der Wert von $I_a = 3,138$ $\text{AMU} \cdot \text{\AA}^2$, der sich aus der Struktur des Acetons⁸ ergibt, schien geeignet, da im Aceton wie beim para-Chlortoluol die Methylgruppe an ein sp^2 -Kohlenstoffatom gebunden ist. Damit ergab sich $V_6 = (146,14 \pm 0,41)$ GHz $[(13,93 \pm 0,04) \text{ cal/Mol}]$. Die Unsicherheit in I_a beeinträchtigt die Bestimmung der Potentialschwelle übrigens nicht: Eine Änderung von I_a um 0,05 Einheiten – mehr erschienene wenig sinnvoll – änderte V_6 nur um 0,08 GHz.

Nach der Anpassung von V_6 an den Liniensatz bleiben noch Abweichungen von bis zu 2 MHz. Bestimmt man hingegen V_6 aus *einzelnen* Linien des Satzes, so erhält man Werte, die über 4 GHz streuen. Diese Abweichungen sind nicht die Folge unzureichenden Meßmaterials – die größte Abweichung im „ $m = 0$ “-Spektrum beträgt nur 27 kHz –, sie beruhen vielmehr auf einem gewissen Mangel des zugrunde liegenden Modells, der in allen Arbeiten zur internen Rotation bei kleinen und mittleren Hinderungspotentialen zu Tage tritt. Im Vergleich zu ande-

	Cl^{35} -Spezies	Cl^{37} -Spezies
A' (GHz)	$5,71218 \pm 0,00066$	$5,71319 \pm 0,0010$
B (GHz)	$0,9682462 \pm 0,000002$	$0,9439531 \pm 0,000004$
C (GHz)	$0,8279200 \pm 0,000002$	$0,8100998 \pm 0,000004$
α	$-0,942539$	$-0,945400$
Δ ($\text{AMU} \cdot \text{\AA}^2$)	$-0,007 \pm 0,010$	$0,004 \pm 0,016$
χ_{aa} (MHz)	$-71,7 \pm 0,7$	$-56,6 \pm 1,3$
V_6 (GHz)	$146,1 \pm 0,4$	—
V_6 (cal/Mol)	$13,93 \pm 0,04$	—

Tab. 2. Spektroskopische Konstanten des para-Chlortoluols mit Standardfehlern aus den Residuen der Anpassung.

⁷ Begründung von (4), Literaturhinweise und Beschreibung des Rechenverfahrens finden sich im Anhang zu: G. E. HERBERICH, Z. Naturforschg. **22a**, 543 [1967].

⁸ J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

ren Methoden liefert die Mikrowellenspektroskopie gleichwohl Werte von hoher Genauigkeit.

Schließlich soll noch mit ähnlichen Molekülen verglichen werden. Beim para-Fluortoluol wurde $V_6 = 13,82$ cal/Mol erhalten⁹, und beim Toluol ergab sich $V_6 = 13,94$ cal/Mol¹⁰. Diese Werte und der Wert für das para-Chlortoluol unterscheiden sich nicht signifikant. Der Substituent in der para-Position des Ringes (H, F, Cl) hat demnach keinen merklichen Einfluß auf die Höhe der Barriere.

Struktur

Die Analyse der beiden Spektren hat sechs Rotationskonstanten geliefert, von denen im Sinne der Strukturbestimmung drei unabhängig sind. Es besteht nämlich zweimal eine Planaritätsbeziehung nach (5). Da das Chloratom auf der Hauptachse liegt, ist $(I_A - I_a)$ für beide Spezies praktisch gleich. Da A' sehr viel weniger genau als B und C bestimmt ist, wurde es bei den Strukturanpassungsrechnungen nicht mitverwendet.

Wenn man annimmt, daß der aromatische Ring die gleiche regelmäßige Sechseckform wie beim Benzol hat, dann ist die gesamte Struktur durch nur sechs Parameter festgelegt, nämlich durch den Ring – C – C-Abstand r_{CC} , den Ring – C – H-Abstand r_{CH} , die Länge der C – Cl-Bindung r_{CCl} , den Abstand des

Methylkohlenstoffatoms vom Ring r_{CM} und durch die zwei Parameter der Methylgruppe, r_H und $\angle CCH$. Diese sechs Parameter tragen in sehr verschiedenem Maße zu den Hauptträgheitsmomenten und indirekt zu den Rotationskonstanten bei. Davon überzeugt man sich in Tab. 3. Starke Abhängigkeit besteht von r_{CC} , r_{CCl} und r_{CM} , den drei Abständen, die das Gerüst der schweren Atome festlegen. Die Abhängigkeiten von den übrigen drei Parametern, die die Lage der Wasserstoffatome bestimmen, sind um ein bis zwei Größenordnungen geringer; über diese Parameter wird man am ehesten Annahmen machen können. Hier sei gesetzt $r_{CH} = (1,084 \pm 0,005)$ Å nach der rotationsramanspektroskopischen Arbeit von STOICHEFF und Mitarbeiter¹¹, sowie $r_H = 1,087$ Å und $\angle CCH = 110^\circ$ nach Literaturwerten¹². Ferner besteht zwischen den Änderungen von r_{CCl} und r_{CM} eine lineare Abhängigkeit, so daß man zu einer weiteren Annahme gezwungen ist. Für verschiedene vorgegebene Werte von r_{CM} wurden r_{CC} und r_{CCl} angepaßt. Einem Wertebereich $r_{CM} = (1,52 \pm 0,01)$ Å¹² entsprechen Lösungen $r_{CCl} = (1,7378 \mp 0,0056)$ Å und im ganzen Bereich $r_{CC} = 1,3935$ Å. Für r_{CC} erhält man übrigens genau den gleichen Wert, wenn man von A' ausgeht und r_{CH} vorgibt.

Mit der Annahme von $r_{CM} = (1,52 \pm 0,01)$ Å können die Werte $r_{CCl} = (1,74 \pm 0,01)$ Å und $r_{CC} = 1,394$ Å als Schätzwerte für eine teilweise r_0 -Struktur angesehen werden. Die wesentliche Fehlerquelle des Verfahrens liegt nicht in der Annahme der Werte der drei übrigen Parameter, wovon man sich jeweils nach Tab. 3 überzeugen kann, sondern vielmehr in der sicher nicht zutreffenden Annahme eines regelmäßigen Sechsecks für den Ring¹³ und der prinzipiellen Verfälschung von r_0 -Parametern durch die Nullpunktsschwingungen von Molekülen.

Den Kollegen der Freiburger Mikrowellenspektroskopischen Gruppe, insbesondere den Dozenten, Herrn Dr. H. D. RUDOLPH und Herrn Dr. H. DREIZLER, danke ich für die Möglichkeit, mit ihnen arbeiten zu können. Die Berechnungen zu dieser Arbeit wurden mit Hilfe der IBM 7040 des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch ein Stipendium ermöglicht.

Ausgangswerte

$r_1 = r_{CC} = 1,3935$ Å	$B_1 = B_{C_1^{35}} = 0,968279$ GHz
$r_2 = r_{CH} = 1,084$ Å	$B_2 = C_{C_1^{35}} = 0,827947$
$r_3 = r_{CCl} = 1,735$ Å	$B_3 = B_{C_1^{37}} = 0,943925$
$r_4 = r_{CM} = 1,525$ Å	$B_4 = C_{C_1^{37}} = 0,810075$
$r_5 = r_H = 1,087$ Å	$B_5 = A' = 5,712748$
$r_6 = \cos(110^\circ)$	$B_6 = I_x = 3,155$ AMU · Å ²

Partielle Differentiale

–1,0176	–0,9620	–0,9834	–0,9366	–10,375	0
–0,0100	–0,0294	–0,0095	–0,0281	–1,0487	0
–0,5892	–0,4308	–0,5286	–0,4291	0	0
–0,2979	–0,2178	–0,2864	–0,2109	0	0
–0,0217	–0,0159	–0,0208	–0,0153	0	6,309
0,0151	0,0110	0,0150	0,0107	0	0,8358

Tab. 3. Ausgangswerte für die Diskussion der Struktur und Matrix der partiellen Differentiale $\partial B_k / \partial r_i$. Darin steht B_k für die sechs spektroskopischen Konstanten und r_i für die Strukturparameter; i ist Zeilenindex der Matrix und k ist Spaltenindex.

⁹ H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1682 [1965].

¹⁰ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JÄSCHKE u. P. WENDLING, Z. Naturforsch. **22 a**, 940 [1967].

¹¹ A. LANGSETH u. B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. **34**, 350 [1956].

¹² "Interatomic Distances", Supplement; The Chemical Society (London), Special Publication No. 18, London 1965; siehe Seite S15s bis S18s.

¹³ B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. **37**, 2067 [1962].