

Studien zum Ramaneffekt

XVII. Über die möglichen Kraftverteilungen im mechanischen Modell eines dreiatomigen Moleküls

Von

MICHAEL RADAKOVIC

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Jänner 1932)

Die einfachen Molekülmodelle, die man der Deutung der Ramanspektren zugrunde legt, sind mechanische, aus Massenpunkten gebildete Systeme, die um eine Lage stabilen Gleichgewichtes kleine Schwingungen ausführen. Während man für die Wahl der Gleichgewichtskonfiguration der Massenpunkte in dem chemischen und physikalischen Verhalten des darzustellenden Moleküls Anhaltspunkte findet, ist man in Hinsicht der Kräfte, die die Schwingungen des Modells um seine Gleichgewichtslage bestimmen, auf versuchsweise einzuführende Annahmen angewiesen.

Bisher hat man nur drei Grundformen von Kraftverteilungen im Molekül behandelt¹.

1. *Das Zentralkraftsystem* (BJERRUM). Die Massenpunkte sind in ihrer Gleichgewichtslage durch ungespannte Federn verbunden, die bei einer Verzerrung des Systems den Veränderungen der Seiten widerstreben.

2. *Das Valenzkraftsystem* (BJERRUM). Außer den in den Verbindungsgeraden der Massenpunkte liegenden Federn, die aber nur in den Valenzrichtungen als bestehend angenommen werden, treten noch bei einer Änderung bestimmter Winkel im Modell rückführende Drehmomente auf.

3. *Die Annahme von DENNISON*. Das Zentralkraftsystem wird durch die Annahme erweitert, daß in der Gleichgewichtslage zwischen den Massenpunkten Kräfte wirken, die von Null verschieden sind. Da diese Kräfte aber in jedem Massenpunkt in der Gleichgewichtslage des Systems die Resultierende Null er-

¹ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt (Struktur der Materie, Bd. XII), Kapitel VI, und die dort angegebene Literatur; im folgenden abgekürzt zitiert unter S. R. E.

geben müssen, läßt sich diese Annahme nicht für jedes Molekülmodell durchführen. Sie ist beispielsweise anwendbar auf den Fall dreier Massenpunkte in einer Geraden, aber nicht auf den Fall dreier Massenpunkte, die im Gleichgewicht ein Dreieck bestimmen.

Keine dieser drei Grundformen hat in der Anwendung vollkommen befriedigt. Gegen die letzte wurde überdies der prinzipielle Einwand gemacht, daß sie gegen die Vorstellung einer stetigen Veränderlichkeit der Eigenschaften eines Moleküls bei einer stetigen Veränderung seiner Form und seines Kraftfeldes verstößt. Die DENNISONSCHE Annahme würde beispielsweise für den Fall dreier Punkte in gestreckter Lage eine von der Größe der im Gleichgewicht wirkenden Kraft abhängige Schwingung ergeben, die aber verschwinden müßte, wenn man die Gleichgewichtsgestalt des Moleküls aus der gestreckten Lage in eine beliebig wenig von ihr verschiedene Dreiecksgestalt übergehen ließe².

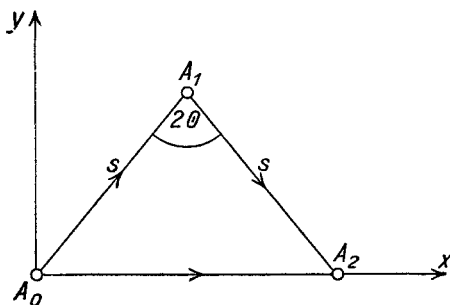


Fig. 1.

Bei diesem Sachverhalt scheint es angebracht zu sein, die Frage zu untersuchen, welche Kraftverteilungen überhaupt bei einem Modell von vorgegebener Gleichgewichtslage möglich sind. Diese Frage soll im folgenden für ein System von drei Massenpunkten untersucht werden, deren Konfiguration im Gleichgewicht ein gleichschenkeliges Dreieck ist. Es entspricht dies einem Molekül vom Typus MN_2 .

Das gleichschenkelige Dreieck A_0, A_1, A_2 (Fig. 1), dessen Schenkel $A_0 A_1 = A_1 A_2 = s$ und dessen Winkel an der Spitze $2\odot$ sein mögen, bilde die Ruhelage der drei Massen: der Masse M in A_1 und der beiden gleichen Massen m in A_0 und in A_2 . Die Koordinaten sind

$$A_0(0, 0), A_1(s \cdot \sin \odot, s \cdot \cos \odot), A_2(2s \cdot \sin \odot, 0).$$

² S. R. E., S. 177 und 199.

Eine zu der Gleichgewichtslage benachbarte Lage der drei Massenpunkte habe die Koordinaten

$$P_0(x_0, y_0), P_1(s \cdot \sin \odot + x_1, s \cdot \cos \odot + y_1), P_2(2s \cdot \sin \odot + x_2, y_2),$$

wobei wegen der Beschränkung auf kleine Schwingungen des Systems die sechs Größen $x_0, y_0, x_1, y_1, x_2, y_2$ als kleine Größen zu betrachten sind. Die durch die Verrückung des Systems entstehenden Verlängerungen der Seiten sind in erster Annäherung:

$$\left. \begin{aligned} \text{für } \overline{A_0 A_1}: \xi_{01} &= (x_1 - x_0) \sin \odot + (y_1 - y_0) \cos \odot \\ \text{für } \overline{A_1 A_2}: \xi_{12} &= (x_2 - x_1) \sin \odot - (y_2 - y_1) \cos \odot \\ \text{für } \overline{A_0 A_2}: \xi_{02} &= (x_2 - x_0) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Für die Änderung $d \odot$ des Winkels \odot bei dieser Verzerrung des Systems erhält man aus dem Kosinussatz

$$\begin{aligned} d \odot &= \frac{1}{2s \cdot \cos \odot} [\xi_{02} - (\xi_{01} + \xi_{12}) \sin \odot] = \\ &= \frac{1}{2s} [(x_2 - x_0) \cos \odot - (2y_1 - y_0 - y_2) \sin \odot]. \end{aligned} \quad (1)$$

Das Potential des Systems ist in der Umgebung der Gleichgewichtslage durch eine quadratische Form der sechs Größen x_0 bis y_2 gegeben:

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} a_{00} x_0^2 + a_{01} x_0 y_0 + a_{02} x_0 x_1 + a_{03} x_0 y_1 + a_{04} x_0 x_2 + a_{05} x_0 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{11} y_0^2 + a_{12} y_0 x_1 + a_{13} y_0 y_1 + a_{14} y_0 x_2 + a_{15} y_0 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{22} x_1^2 + a_{23} x_1 y_1 + a_{24} x_1 x_2 + a_{25} x_1 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{33} y_1^2 + a_{34} y_1 x_2 + a_{35} y_1 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{44} x_2^2 + a_{45} x_2 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{55} y_2^2. \end{aligned}$$

Die 21 Koeffizienten dieser quadratischen Form sind in dem vorliegenden Fall nicht willkürlich wählbar, sondern unterliegen einer Reihe von Bedingungen.

Die erste Gruppe dieser Bedingungen ist durch den Umstand gegeben, daß das Massensystem durch die in ihm wirkenden inneren Kräfte keine Beschleunigung seines Schwerpunktes und keine Drehung in seiner Ebene erfahren darf. Es müssen daher die Resultierende aller Kräfte und das resultierende Drehmoment für jede der Größen $x_0 \dots y_2$ verschwinden oder es müssen die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial x_0} + \frac{\partial V}{\partial x_1} + \frac{\partial V}{\partial x_2} &= 0 \\ \frac{\partial V}{\partial y_0} + \frac{\partial V}{\partial y_1} + \frac{\partial V}{\partial y_2} &= 0 \\ \frac{\partial V}{\partial y_1} + 2 \frac{\partial V}{\partial y_2} - \cotg \odot \cdot \frac{\partial V}{\partial x_1} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

gelten, von denen die letzte das Verschwinden des resultierenden Drehmomentes in erster Annäherung ausdrückt. Jede der drei Gleichungen (I) muß für jede Systemlage, also für beliebige Werte der Verschiebungen $x_0 \dots y_2$ zu Recht bestehen und ergibt daher sechs Gleichungen für die Koeffizienten $a_{\lambda\mu}$. Nachdem die 18 Koeffizientenrelationen, die aus (I) folgen, nicht alle voneinander unabhängig sind, bleiben nach ihrer Auflösung noch sechs Koeffizienten $a_{\lambda\mu}$ frei wählbar.

Die nächste Gruppe von Bedingungen, denen die Koeffizienten des Potentials genügen müssen, entspringt dem Umstand, daß die beiden gleichen Massen m im Molekül in Hinsicht auf die Kraftverhältnisse die gleiche Rolle spielen. Eine durch die Wahl der Verschiebungen

$$x_0 = a; y_0 = b; x_1 = c; y_1 = d; x_2 = e; y_2 = f$$

bestimmte Verzerrung des Systems und die ihr durch die Wahl

$$x_0 = -e; y_0 = f; x_1 = -c; y_1 = d; x_2 = -a; y_2 = b$$

zugeordnete Verzerrung müssen denselben Wert des Potentials ergeben, da bei beiden die relativen Stellungen der Massen m und M zueinander dieselben sind.

Man erhält durch Auswertung dieser Bedingung die folgenden Koeffizientenrelationen:

$$\begin{array}{lll} a_{14} = -a_{05} & a_{25} = -a_{12} & a_{44} = a_{00} \\ a_{23} = 0 & a_{34} = -a_{03} & a_{45} = -a_{01} \\ a_{24} = a_{02} & a_{35} = a_{13} & a_{55} = a_{11} \end{array}$$

Diese neun Relationen zusammen mit den 18 aus (I) entspringenden Gleichungen zwischen den Koeffizienten ergeben, daß nur vier Koeffizienten a_{00} , a_{01} , a_{11} , a_{22} willkürlich bleiben, durch die alle übrigen sich ausdrücken lassen. Man erhält so als allgemeinste Form des Potentials:

$$V = \frac{1}{2} a_{00} x_0^2 + a_{01} x_0 y_0 - \frac{a_{22}}{2} x_0 x_1 + \left(-2 a_{01} + \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) x_0 y_1 + \\ + \left(\frac{a_{22}}{2} - a_{00} \right) x_0 x_2 + \left(a_{01} - \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) x_0 y_2 + \frac{1}{2} a_{11} y_0^2 -$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} y_0 x_1 + \left(-2 a_{11} + \frac{1}{2} \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_0 y_1 + \\
 & + \left(-a_{01} + \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) y_0 x_2 + \\
 & + \left(a_{11} - \frac{1}{2} \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_0 y_2 + \frac{1}{2} a_{22} x_1^2 - \\
 & - \frac{a_{22}}{2} x_1 x_2 + \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} x_1 y_2 = \frac{1}{2} \left(4 a_{11} - \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_1^2 + \\
 & + \left(2 a_{01} - \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) y_1 x_2 + \left(-2 a_{11} + \frac{1}{2} \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_1 y_2 + \\
 & + \frac{1}{2} a_{00} x_2^2 - a_{01} x_2 y_2 + \frac{1}{2} a_{11} y_2^2.
 \end{aligned}$$

Ordnet man die Glieder nach den vier Konstanten, so erhält man

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} a_{00} (x_2 - x_0)^2 + a_{01} (x_2 - x_0) (2 y_1 - y_0 - y_2) + \\
 & + \frac{1}{2} a_{11} (2 y_1 - y_0 - y_2)^2 - \frac{a_{22}}{2 \sin^2 \odot} \cdot \xi_{01} \xi_{12}.
 \end{aligned}$$

Eine Beschränkung in der Wahl der vier Konstanten des Potentials ist weiters durch die Forderung gegeben, daß die Ruhelage des Systems eine Lage stabilen Gleichgewichtes sein soll, um die das System kleine Schwingungen ausführt.

Die Bedingungen (I) ergeben, daß das Potential bei Translationen und Drehungen des Systems ungeändert bleibt. Schließt man aber Translationen und Drehungen aus, indem man fordert, daß nur solche Verrückungen zulässig sein sollen, bei denen der Schwerpunkt des Systems in Ruhe bleibt und sein Impulsmoment verschwindet, so erhält man für die bei Einhaltung dieser Einschränkung möglichen Verrückungen der Systempunkte die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned}
 x_0 + \mu x_1 + x_2 &= 0 \\
 y_0 + \mu y_1 + y_2 &= 0 \\
 \mu y_1 + 2 y_2 - \mu \cotg \odot \cdot x_1 &= 0
 \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

wobei das Verhältnis der Massen

$$\frac{M}{m} = \mu$$

gesetzt worden ist.

Infolge dieser Beziehungen geht das Potential in eine quadratische Form von drei Variabeln, etwa von $x_1 x_2 y_2$ über, die, damit das System Schwingungen ausführt, positiv definit sein muß. Diese Forderung bedingt Beschränkungen in der Wahl der vier Konstanten des Potentials.

Es empfiehlt sich jedoch nicht, diese Bedingungen schon an dieser Stelle zu formulieren. Man kann die hierzu nötigen, zwar elementaren, aber umständlichen Rechnungen sich ersparen, wenn man zunächst annimmt, daß die Konstanten bereits so gewählt seien, daß das System kleine Schwingungen ausführt und unter dieser Annahme die Schwingungszahlen berechnet. Die gesuchten Bedingungen für die Konstanten a_{00} , a_{01} , a_{11} , a_{22} findet man dann als Bedingungen dafür, daß die drei Schwingungszahlen des Systems reell sind.

Die Berechnung der Schwingungszahlen erfolgt am einfachsten durch Aufstellung der drei Differentialgleichungen

$$M\ddot{x}_1 = -\frac{\partial V}{\partial x_1}; \quad m\ddot{x}_2 = -\frac{\partial V}{\partial x_2}; \quad m\ddot{y}_2 = -\frac{\partial V}{\partial y_2},$$

in deren rechten Seiten man mit Hilfe der Gleichungen (2) die unabhängigen Veränderlichen x_1 , x_2 , y_2 einführt. Bezeichnet man die Schwingungszahl in 2π Sekunden mit n , so erhält man unter Benutzung der Abkürzungen

$$\alpha = 4a_{00} - a_{22}; \quad \beta = 4a_{01} - a_{22} \cot g \odot; \quad \gamma = 4a_{11} - a_{22} \cot g^2 \odot$$

zur Berechnung der drei Schwingungszahlen des Systems die Gleichung:

$$\left[n^2 - \frac{a_{22}}{M} \left(1 + \frac{\mu}{2 \sin^2 \odot} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{2m} \left(\alpha + \frac{\mu + 2}{\mu} \gamma \right) + \frac{\mu + 2}{4 \mu m^2} (\alpha \gamma - \beta^2) \right] = 0. \quad (\text{II})$$

Diesen Gleichungen entnimmt man, daß die drei Schwingungszahlen des Systems nur dann alle reell sind, wenn die vier Konstanten a_{00} a_{01} a_{11} a_{22} den Ungleichungen

$$a_{22} > 0, \quad \alpha > 0, \quad \gamma > 0, \quad \alpha \gamma - \beta^2 > 0 \quad (\text{III})$$

genügen. Es sind dies zugleich die gesuchten Bedingungen dafür, daß das Potential des Systems, dargestellt als Funktion der drei Variablen x_1 x_2 y_2 , positiv definitiv ist.

Für den weiter unten benutzten Spezialfall $\odot = \frac{\pi}{2}$, also für den Fall, daß die drei Massen in ihrer Ruhelage in einer Geraden liegen, erhält man das Potential

$$V = \frac{1}{2} a_{00} (x_2 - x_0)^2 + a_{01} (x_2 - x_0) (2y_1 - y_0 - y_2) + \frac{1}{2} a_{11} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 - \frac{a_{22}}{2} (x_1 - x_0) (x_2 - x_1)$$

und die Gleichung zur Bestimmung der Schwingungszahlen

$$\left[n^2 - \frac{\mu + 2}{2M} a_{22} \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{2m} \left(\alpha + 4 \frac{\mu + 2}{\mu} a_{11} \right) + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} (\alpha a_{11} - 4 a_{01}^2) \right] = 0 \quad (\text{II})$$

mit den Beschränkungen:

$$a_{22} > 0; \alpha = 4 a_{00} - a_{22} > 0; a_{11} > 0; \alpha a_{11} - 4 a_{01}^2 > 0 \quad (\text{III})$$

für die Wahl der vier Konstanten.

Die Formel (II) für die Schwingungszahlen legt es nahe, an Stelle der bisher benutzten Konstanten a_{00} , a_{01} , a_{11} die Größen α , β , γ einzuführen. Setzt man

$$a_{00} = \frac{1}{4}(\alpha + a_{22}); \quad a_{01} = \frac{1}{4}(\beta + a_{22} \cotg \odot); \quad a_{11} = \frac{1}{4}(\gamma + a_{22} \cotg^2 \odot),$$

so erhält das Potential die Gestalt

$$V = \frac{\alpha}{8} (x_2 - x_0)^2 + \frac{\beta}{4} (x_2 - x_0) (2y_1 - y_0 - y_2) + \frac{\gamma}{8} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{a_{22}}{8 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12})^2. \quad (\text{IV})$$

Von den vier Konstanten sind drei: α , γ und a_{22} , positiv und von Null verschieden zu wählen, während die Wahl von β durch die Relation $\alpha \gamma - \beta^2 > 0$ eingeschränkt ist.

Die auf die Massen des Systems wirkenden Kräfte ergeben sich in der Form:

$$X_0 = - \frac{\partial V}{\partial x_0} = \frac{\alpha}{4} (x_2 - x_0) + \frac{\beta}{4} (2y_1 - y_0 - y_2) + \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \sin \odot$$

$$Y_0 = - \frac{\partial V}{\partial y_0} = \frac{\beta}{4} (x_2 - x_0) + \frac{\gamma}{4} (2y_1 - y_0 - y_2) + \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \cos \odot$$

$$X_1 = - \frac{\partial V}{\partial x_1} = - \frac{a_{22}}{2 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \sin \odot$$

$$Y_1 = - \frac{\partial V}{\partial y_1} = - \frac{\beta}{2} (x_2 - x_0) - \frac{\gamma}{2} (2y_1 - y_0 - y_2)$$

$$X_2 = - \frac{\partial V}{\partial x_2} = - \frac{\alpha}{4} (x_2 - x_0) - \frac{\beta}{4} (2y_1 - y_0 - y_2) + \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \sin \odot$$

$$Y_2 = -\frac{\partial V}{\partial y_2} = \frac{\beta}{4}(x_2 - x_0) + \frac{\gamma}{4}(2y_1 - y_0 - y_2) - \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot}(\xi_{01} - \xi_{12}) \cos \odot.$$

Verschiebt man die an den Massenpunkten des Systems angreifenden Kräfte in die Eckpunkte der Gleichgewichtslage und setzt man

$$P = \frac{\beta}{4}(x_2 - x_0) + \frac{\gamma}{4}(2y_1 - y_0 - y_2)$$

$$Q = \frac{\alpha}{4}(x_2 - x_0) + \frac{\beta}{4}(2y_1 - y_0 - y_2)$$

$$R = \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot}(\xi_{01} - \xi_{12}),$$

so erhält man unter der Annahme, daß P , Q und R positiv sind, das Bild der Fig. 2 für die Kraftverteilung im Molekül.

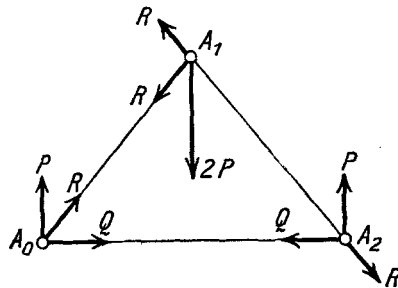


Fig. 2.

Wenn das Potential der inneren Kräfte eines Moleküls vom Typus MN_2 tatsächlich, wie der allgemeinste Fall fordert, vier Konstanten enthält, die unter Einhaltung einer beschränkenden Bedingung voneinander unabhängig gewählt werden können, dann wäre es, auch wenn die Gestalt der Gleichgewichtskonfiguration als bekannt angenommen werden könnte, nicht möglich, aus den Beobachtungen der Schwingungsfrequenzen Aufschlüsse über die Kraftverhältnisse im Molekül zu erhalten. Aus den beobachteten drei Schwingungszahlen bekäme man nur drei Konstanten, etwa α , a_{22} und γ als Funktionen der vierten, β , ausgedrückt.

Eine eindeutige Bestimmung der inneren Kräfte würde sich aus der Beobachtung der Schwingungsfrequenzen allein nur dann ergeben, wenn das Potential eine speziellere Form hat, so daß es nur drei oder weniger unabhängige Konstanten erhält, wenn also zwischen den vier Konstanten der allgemeinen Form eine oder mehrere Relationen als bestehend angenommen werden.

Man wird bei der Auswahl spezieller Potentiale solche Relationen einzuführen versuchen, die die vier Konstanten des allgemeinen Falles derart auf drei Konstante zurückführen, daß diese außer der Bedingung, positiv zu sein, keiner anderen, ihre Wahl quantitativ einschränkenden Bedingung unterliegen. Mit solchen neuen Konstanten muß dann das Potential, damit es immer positive Werte hat, als Summe von lauter Quadraten erscheinen. Diese Bemerkung gibt gleichzeitig einen Hinweis darauf, wie man am einfachsten vorzugehen hat, um Relationen zu suchen, die die vier Konstanten mit den beschränkenden Bedingungen

$$a_{22} > 0, \alpha > 0, \gamma > 0, \alpha\gamma - \beta^2 > 0$$

auf drei Konstante zurückführen, von denen nur gefordert wird, daß sie positiv seien.

a) Die einfachste, diesen Forderungen genügende Wahl ist die Annahme:

$$\beta = 0.$$

Setzt man aus formalen Gründen die übrigbleibenden positiven Konstanten in der Form

$$a_{22} = 2f \sin^2 \odot; \alpha = 4F; \gamma = 2p$$

an, so erhält man für das Potential

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{p}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{4} (\xi_{01} - \xi_{12})^2$$

und für die Schwingungszahlen aus Gleichung (II):

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[n^2 - \frac{2F}{m} \right] \cdot \left[n^2 - \frac{\mu + 2}{m\mu} p \right] = 0.$$

Die Kraftverteilung (vgl. Fig. 2) ist bestimmt durch die Werte:

$$P = \frac{p}{2} (2y_1 - y_0 - y_2); Q = F (x_2 - x_0); R = \frac{f}{2} (\xi_{01} - \xi_{12}).$$

Läßt man \odot zum Werte $\frac{\pi}{2}$ übergehen, so erhält man als Ruhelage die gestreckte Lage der drei Punkte. Das Potential wird

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{p}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{4} (2x_1 - x_0 - x_2)^2.$$

Unter Benutzung der Identität

$$(2a - b - c)^2 = 2(a - b)^2 + 2(c - a)^2 - (c - b)^2$$

erhält man

$$V = \frac{p}{2} (y_1 - y_0)^2 + \frac{p}{2} (y_2 - y_1)^2 - \frac{p}{4} (y_2 - y_0)^2 + \frac{f}{2} \{ (x_1 - x_0)^2 + (x_2 - x_1)^2 + \frac{1}{4} (2F - f) (x_2 - x_0)^2 \}.$$

Das ist das Potential der DENNISONSCHEM Annahme, solange $2F - f = 2f' > 0$ ist.

Wäre aber $f' < 0$ (vgl. das am Schluß dieser Schrift über das Größenverhältnis zwischen F und f Gesagte), so könnten immer noch Schwingungen bestehen, weil $F > 0$ ist. Die Kraftverteilung wäre aber dann insofern von der DENNISONSCHEM Annahme abweichend, als zwischen den beiden gleichen Massen bei einer Änderung ihrer gegenseitigen Lage eine Kraft auftreten würde, die der Änderung proportional und so gerichtet wäre, daß sie eine Vergrößerung der Entfernung vermehren, bzw. eine Verkleinerung der Entfernung noch weiter verkleinern würde.

b) Als nächst einfache Annahme können die Wahlen

$$\begin{aligned} \alpha &= 4F + 2f \sin^2 \odot; & \beta &= 2f \sin \odot \cos \odot \\ \gamma &= 2p + 2f \cos^2 \odot; & a_{22} &= 2f \sin^2 \odot \end{aligned}$$

dienen, wobei

$$\alpha\gamma - \beta^2 = 8F(p + f \cos^2 \odot) + 4fp \sin^2 \odot > 0$$

ist. Man erhält für das Potential:

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{p}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{2} (\xi_{01}^2 + \xi_{12}^2)$$

und für die Schwingungszahlen:

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{m} \left\{ 2F + f \left(1 + \frac{2}{\mu} \cos^2 \odot \right) + \frac{\mu + 2}{\mu} p \right\} + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} \{ 2F(p + f \cos^2 \odot) + fp \sin^2 \odot \} \right] = 0.$$

Die Kraftverteilung ergibt bei dieser Wahl der Konstanten das Bild der Fig. 3, wobei

$$\begin{aligned} Q_1 &= F(x_2 - x_0) \\ P_1 &= \frac{p}{2} (2y_1 - y_0 - y_2) \\ R_1 &= f \xi_{01} \\ R_2 &= f \xi_{12} \end{aligned}$$

bedeuten.

Im Grenzfall $\odot = \frac{\pi}{2}$ geht dieser Fall in den Fall eines Mole-

küls in gestreckter Ruhelage und einer der DENNISONSCHEⁿ Annahme³ entsprechenden Kraftverteilung über.

c) Die letzte Annahme war durch den Gedanken nahegelegt, daß man aus den in den drei ersten Summanden des Potentials auftretenden Variablenverbindungen

$$(x_2 - x_0)^2, (x_2 - x_0) \cdot (2y_1 - y_0 - y_2) \text{ und } (2y_1 - y_0 - y_2)^2$$

das Quadrat des Ausdruckes

$$(x_2 - x_0) \sin \odot + (2y_1 - y_0 - y_2) \cos \odot = \xi_{01} + \xi_{12}$$

durch passende Wahl der Faktoren herstellen kann.

Die Formel (1) weist darauf hin, daß auch der Ausdruck

$$(x_2 - x_0) \cos \odot - (2y_1 - y_0 - y_2) \sin \odot = 2s \cdot d \odot$$

eine einfache Bedeutung hat.

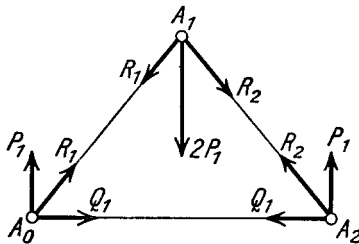


Fig. 3.

Man wird daher die Annahmen:

$$\begin{aligned} \alpha &= 4F + \kappa \cos^2 \odot; & \beta &= -\kappa \cos \odot \sin \odot \\ \gamma &= \kappa \sin^2 \odot; & \alpha_{22} &= 2f \sin^2 \odot \end{aligned}$$

eingeführen, die den Bedingungen für die vier Koeffizienten entsprechen, da

$$\alpha \gamma - \beta^2 = 4F \kappa \sin^2 \odot > 0$$

ist. Man erhält für das Potential

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{\kappa}{2} s^2 d \odot + \frac{f}{4} (\xi_{01} - \xi_{12})^2$$

und für die Schwingungszahlen erhält man:

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{2m} \left\{ 4F + \kappa \left(\cos^2 \odot + \frac{\mu + 2}{\mu} \sin^2 \odot \right) \right\} + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} F \kappa \sin^2 \odot \right] = 0.$$

³ S. R. E., S. 175/176.

Die Kraftverteilung ergibt das Bild der Fig. 4, wobei

$$Q_1 = F(x_2 - x_0); R = \frac{f}{2}(\xi_{01} - \xi_{12}); P_1 = \frac{\kappa}{2} s d \odot$$

ist. Die vier Kräfte P_1 stehen senkrecht auf den Seiten s_{01} bzw. s_{12} und bestimmen Drehmomente, die eine Vergrößerung des Winkels $2 \odot$ rückgängig zu machen suchen.

Für den Fall der gestreckten Lage der Punkte in der Gleichgewichtskonfiguration, also für $\odot = \frac{\pi}{2}$, erhält man für das Potential

$$V = \frac{F}{2}(x_2 - x_0)^2 + \frac{\kappa}{8}(2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{4}(2x_1 - x_0 - x_2)^2$$

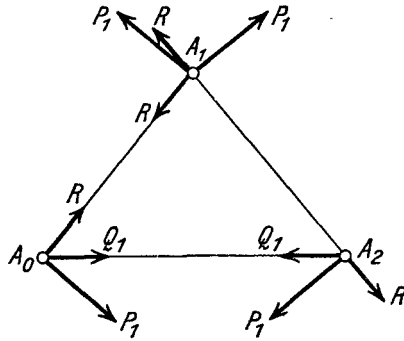


Fig. 4.

und für die Schwingungszahlen:

$$\left[n^2 - \frac{\mu + 2f}{M} \right] \cdot \left[n^2 - \frac{2F}{m} \right] \cdot \left[n^2 - \frac{\mu + 2}{2\mu m} \kappa \right] = 0,$$

also Verhältnisse, die denen des Falles a für $\odot = \frac{\pi}{2}$ entsprechen.

d) Man kann die Annahmen der beiden letzten Fälle verbinden und wählen

$$\alpha = 4F + \kappa \cos^2 \odot + 2f \sin^2 \odot; \quad \beta = -\kappa \sin \odot \cos \odot + 2f \sin \odot \cos \odot \\ \gamma = \kappa \sin^2 \odot + 2f \cos^2 \odot; \quad a_{22} = 2f \sin^2 \odot,$$

wobei

$$\alpha \gamma - \beta^2 = 4F(\kappa \sin^2 \odot + 2f \cos^2 \odot) + 2f \kappa > 0$$

ist.

Man erhält für das Potential

$$V = \frac{F}{2}(x_2 - x_0)^2 + \frac{\kappa}{2} s^2 d \odot^2 + \frac{f}{2}(\xi_{01}^2 + \xi_{12}^2).$$

Die Schwingungszahlen werden durch die Gleichung

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{m} \left\{ 2F + \frac{\alpha}{2} \left(1 + \frac{2}{\mu} \sin^2 \odot \right) + f \left(1 + \frac{2}{\mu} \cos^2 \odot \right) \right\} + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} \left\{ F (\alpha \sin^2 \odot + 2f \cos^2 \odot) + f \frac{\alpha}{2} \right\} \right] = 0$$

bestimmt.

Die Kraftverteilung ergibt das Bild der Fig. 5, in dem

$$\begin{aligned} Q_1 &= F(x_2 - x_0) \\ R_1 &= f \xi_{01} \\ R_2 &= f \xi_{12} \\ P_1 &= \frac{\alpha}{2} s \cdot d \odot \end{aligned}$$

sind. Die Kräfte P_1 sind ebenso gerichtet wie in dem früheren Falle.

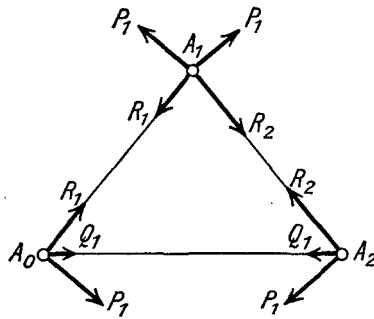


Fig. 5.

Es sind das die Formeln des Valenzkraftsystems von N. BJERRUM ⁴, erweitert durch die Hinzunahme der Konstanten F , die bei BJERRUM gleich Null gesetzt worden ist. Der Übergang zu $\odot = \frac{\pi}{2}$ liefert eine der DENNISONSCHE^N Annahme entsprechende Kraftverteilung.

Die angeführten Beispiele lassen den Reichtum an möglichen Kraftverteilungen in Molekülen vom Typus MN_2 erkennen und zeigen die Tatsache, daß die DENNISONSCHE Annahme nicht einen isolierten Fall darstellt, sondern sich als Grenzfall für $\odot = \frac{\pi}{2}$ in verschiedene Fälle von Kraftverteilungen einordnen läßt.

Gibt man zu einem durch drei positive unabhängig voneinander wählbare Konstanten bestimmten Fall einer Kraftverteilung noch eine Relation zwischen den Konstanten vor, so erhält man

eine Kraftverteilung, die nur mehr zwei Konstanten enthält. So führt die Annahme $p=0$ im Falle b oder die Annahme $\alpha=0$ im Falle d zu dem Potential:

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{f}{2} (\xi_{01}^2 + \xi_{12}^2)$$

mit den Schwingungszahlen:

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{m} \left\{ 2F + f \left(1 + \frac{2}{\mu} \cos^2 \odot \right) \right\} + \right. \\ \left. + 2 \frac{\mu + 2}{\mu m^2} F f \cos^2 \odot \right] = 0.$$

Es entspricht dies dem Zentralkraftsystem für das gleichschenkelige Dreieck ⁵.

HÜCKEL ⁶ hat die Ansicht geäußert, daß die Lagen der mit einem Atom verbundenen Atome in *erster* Linie durch Symmetriebedingungen, die das *Atom* vorschreibt, festgelegt sind und daß eine gegenseitige Beeinflussung der Substituenten sich nur in untergeordnetem Maße auf die räumliche Anordnung auswirken kann. Im Sinne dieser Ansicht wäre in den behandelten Fällen $\odot < \frac{\pi}{2}$ zu erwarten, daß die Konstante F einen kleinen Wert gegenüber den übrigen Konstanten besitzt. Für den Fall der gestreckten Lage, also für $\odot = \frac{\pi}{2}$ würde in den Fällen a und c die Kleinheit der Konstanten f' zu erwarten sein.

⁴ S. R. E., S. 176, wobei $d = \frac{z}{2}$ gesetzt ist.

⁵ S. R. E., S. 172.

⁶ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Akad. Verl.-Ges., Bd. I. 1931, S. 34.