

sind die Auswirkungen, die sich ergeben, wenn Moleküle in bestimmten Stellungen relativ zum elektrischen Feld – die sie etwa auch im Laufe einer freien Bewegung im Feld einnehmen können – bevorzugt dissoziieren, evtl. auch ionisiert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen.

Eine erweiterte Intensitätsfunktion für Elektronenbeugung an Gasen und ihre Interpretation durch kinematische Asymmetrien

1. Mitteilung

WERNER FREYLAND, JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Chemische Physik der Universität Kiel *

(Z. Naturforschg. 21 a, 1945–1952 [1966]; eingegangen am 22. Juni 1966)

Es wurden eine erweiterte Intensitätsfunktion und eine erweiterte Radialverteilungsfunktion für Elektronenbeugung an Gasen berechnet. Die Bestimmung der Atombewegung in einem Molekül mit Hilfe der Elektronenbeugung wird in diesem Zusammenhang von neuen Gesichtspunkten aus diskutiert. Eine aus den Erweiterungen resultierende Korrektur für die gemessenen Atomabstände wird angegeben.

In Anlehnung an eine Arbeit von JAMES¹ haben J. KARLE und I. KARLE² den Einfluß von Atomschwingungen in Molekülen auf die Streuintensität von an Gasen gestreuten Elektronen untersucht. In ihren Rechnungen haben die letztgenannten Autoren die explizite Reihenentwicklung des Abstandes eines Atompaars im Molekül nach dem linearen Term abgebrochen und den quadratischen Term auf Grund einer mit Fehlern behafteten Abschätzung vernachlässigt. Nachdem in letzter Zeit die Strukturbestimmung von Molekülen mit Hilfe der Elektronenbeugung vom Experiment her um einiges verbessert worden ist (siehe z. B. ³), schien es uns interessant zu wissen, von welcher Größenordnung die in ² gemachten Vernachlässigungen sind. Bei diesen Untersuchungen, die analog den in ¹ und ² beschriebenen Lösungswegen durchgeführt wurden ^{**}, und vor allem bei der Interpretation der Resultate stießen wir auf folgenden Sachverhalt.

Der maßgebliche Strukturparameter im Streuexperiment ist der Betrag des Abstandes, um den zwei Atome in jedem Augenblick voneinander entfernt sind. Danach ist es notwendig, den „wirklichen“

Bewegungsverlauf“ der Atome und die damit verbundenen Abstandsänderungen möglichst genau zu kennen. Dies erfordert aber auch, daß man Abstandsänderungen, die auf Grund der Kinematik im Molekül unsymmetrisch bezüglich des Gleichgewichtsabstandes r_0 sind, obwohl der harmonische Potentialansatz beibehalten wird, bei der Auswertung der Streuexperimente berücksichtigt. Umgekehrt wird in dieser Arbeit gezeigt, daß man diese Berücksichtigung durch Erweiterung der bisher verwendeten Intensitätsfunktion erhalten kann.

1. Theorie

Die Streuintensität für ein Paar (i, j) von schwingenden Atomen ist gegeben durch ⁴:

$$I_{ij}(s) = \text{const} \cdot f_i \cdot f_j \int_0^{\infty} P(r_{ij}) \frac{\sin(s r_{ij})}{s r_{ij}} dr_{ij}. \quad (1)$$

Darin bedeuten f_i und f_j die Streuamplituden des i -ten und j -ten Atoms, r_{ij} den Abstand des i -ten vom j -ten Atom, $s = (4\pi/\lambda) \cdot \sin(\vartheta/2)$; die Konstante hat

¹ R. W. JAMES, Phys. Z. **33**, 737 [1932].

² J. KARLE u. I. L. KARLE, J. Chem. Phys. **18**, 957 [1950].

³ W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. **74**, 84 [1966].

⁴ P. DEBYE, J. Chem. Phys. **9**, 55 [1941].

* Derzeitige Anschrift: (75) Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 (Westhochschule).

** Bei JAMES und KARLE-KARLE ist die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade mit $3N$ angesetzt worden, wobei N die Anzahl der Atome im Molekül bezeichnet. Wir haben im folgenden mit L Freiheitsgraden gerechnet, worin $L=3N-6$ für nichtlineare Moleküle und $L=3N-5$ für lineare Moleküle ist.



den Wert $\text{const} = [(e^2/E)/R^2] \cdot I_0$ (e = Ladung des Elektrons, E = kinetische Energie des einfallenden Elektrons, I_0 = einfallende Streuintensität, R = Beugungsabstand). $P(r_{ij}) dr_{ij}$ ist die Wahrscheinlichkeit,

daß der Abstand zwischen Atom i und j zwischen r_{ij} und $r_{ij} + dr_{ij}$ liegt. Nach BLOCH⁵ ist diese Wahrscheinlichkeitsfunktion für den harmonischen Oszillator gegeben durch:

$$W(r_{ij}, T) = \left(\frac{4\pi\nu}{h} \tanh \frac{h\nu}{2kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{4\pi^2\nu}{h} r_{ij}^2 \tanh \frac{h\nu}{2kT} \right), \quad (2)$$

mit

$$\left(\frac{4\pi\nu}{h} \tanh \frac{h\nu}{2kT} \right)^{1/2} = \left(\frac{B}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(r_{ij}) dr_{ij} = 1; \quad (3)$$

ν ist die klassische Eigenfrequenz des Oszillators.

Obwohl diese Beziehungen nur für einen einzelnen Oszillator (2-atomiges Molekül) gelten, lassen sie sich mit Hilfe der Theorie der Normalschwingungen auf vielatomige Moleküle übertragen.

Um nun (1) weiter auswerten zu können, verfolgen wir zunächst den Weg von KARLE und KARLE² und schreiben in einem kartesischen Koordinatensystem ξ , η , ζ den Abstand r_{ij} als Funktion seiner Gleichgewichtskomponenten $\xi_{ij} = \xi_i - \xi_j$, usw.; die Auslenkung des i -ten Atoms wird durch die Verschiebungs-koordinaten ξ^i , η^i , ζ^i beschrieben. Die Abweichungen vom Gleichgewicht sind dann $\xi^{ij} = \xi^i - \xi^j$, usw. Damit wird

$$r_{ij} = [(\xi_{ij} + \xi^{ij})^2 + (\eta_{ij} + \eta^{ij})^2 + (\zeta_{ij} + \zeta^{ij})^2]^{1/2}. \quad (4)$$

Nach Entwicklung der Wurzel unter Vernachlässigung von $(\xi^{ij})^2$ usw. ergibt sich

$$r_{ij} = \langle r_{ij} \rangle + \frac{1}{\langle r_{ij} \rangle} (\xi_{ij} \xi^{ij} + \eta_{ij} \eta^{ij} + \zeta_{ij} \zeta^{ij}) - \frac{1}{2 \langle r_{ij} \rangle^3} (\xi_{ij} \xi^{ij} + \eta_{ij} \eta^{ij} + \zeta_{ij} \zeta^{ij})^2 + \dots . \quad (5)$$

KARLE hat den dritten Term der Entwicklung auf Grund einer Abschätzung mit fehlerhaft ausgewerteten Integralen – was wir weiter unten zeigen werden – vernachlässigt. Wir haben dieses Glied für die weitere Auswertung von (1) mitgenommen. Analog der Arbeit von JAMES¹ transformieren wir die ξ^i , η^i , ζ^i auf Normalkoordinaten Q_n :

$$\xi^i = \sum_{n=1}^L \alpha_n^i Q_n, \quad \eta^i = \sum_{n=1}^L \beta_n^i Q_n, \quad \zeta^i = \sum_{n=1}^L \gamma_n^i Q_n. \quad (6)$$

Damit können wir (5) in den Q_n schreiben

$$r_{ij} = \langle r_{ij} \rangle + \sum_{n=1}^L c_n Q_n + \sum_{m,n=1}^L k_{mn} Q_m Q_n \quad (7)$$

mit

$$c_n = \frac{1}{\langle r_{ij} \rangle} [\xi_{ij} (\alpha_n^i - \alpha_n^j) + \eta_{ij} (\beta_n^i - \beta_n^j) + \zeta_{ij} (\gamma_n^i - \gamma_n^j)]. \quad (8)$$

Durch Vergleich von (5) und (7) findet man für die k_{mn}

$$k_{mn} = -\frac{1}{2 \langle r_{ij} \rangle} c_n \cdot c_m. \quad (9)$$

In den Q_n erhält (2) die Form

$$W(Q_1, \dots, Q_L) = \prod_{n=1}^L \left(\frac{B_n}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-B_n \cdot Q_n^2), \quad (10)$$

und wie man leicht nachprüfen kann, ist dann

$$\langle Q_n^2 \rangle = \frac{1}{2 B_n} = \frac{1}{2} \frac{h}{4\pi^2\nu} \operatorname{ctgh} \frac{h\nu}{2kT} \quad \text{für} \quad B_n > 0, \quad (11)$$

wobei $\langle Q_n^2 \rangle$ den Erwartungswert von Q_n^2 bedeutet.

Durch Einsetzen von (10) und (7) in (1) folgt

$$I_{ij}(s) = c_{ij} \int \dots \int W(Q_1, \dots, Q_L) \frac{\sin[s \langle r_{ij} \rangle + \sum_n c_n Q_n + \sum_{n,m} k_{mn} Q_m Q_n]}{s \langle r_{ij} \rangle + \sum_n c_n Q_n + \sum_{n,m} k_{mn} Q_m Q_n} dQ_1, \dots, dQ_L \quad (12)$$

⁵ F. BLOCH, Z. Phys. 74, 295 [1932].

mit $c_{ij} = \text{const} \cdot f_i f_j$. Macht man für den Zähler in (12) die Näherung

$$\sin(s r_{ij}) \approx \sin\left(s^{(e)} r_{ij} + s \sum_n c_n Q_n\right) + s \sum_n \sum_m k_{mn} Q_m Q_n \cos\left(s^{(e)} r_{ij} + s \sum_n c_n Q_n\right) \quad (13)$$

und approximiert den Nenner durch $s^{(e)} r_{ij}$ (siehe auch ⁴), so kann man (12) in zwei Teilintegrale aufspalten:

$$I_{ij}^{(1)} = c_{ij} (\text{Im}) \prod_n \left(\frac{B_n}{\pi}\right)^{1/2} \left\{ \frac{\exp(i s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\sum_n B_n Q_n^2 + i s \sum_n c_n Q_n\right) dQ_1, \dots, dQ_L \right\} \quad (14)$$

$$\text{und} \quad I_{ij}^{(2)} = c_{ij} (\text{Re}) \prod_n \left(\frac{B_n}{\pi}\right)^{1/2} \left\{ \frac{\exp(i s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\sum_n B_n Q_n^2 + i s \sum_n c_n Q_n\right) \times \sum_m \sum_n k_{mn} Q_m Q_n \cdot dQ_1, \dots, dQ_L \right\} \quad (15)$$

Darin bezeichnen (Re) und (Im) den Real- bzw. den Imaginärteil der Integrale. Die Integration von (14) liefert:

$$I_{ij}^{(1)} = c_{ij} \exp\left(-\frac{s^2}{2} \sum_{n=1}^L \frac{c_n^2}{2 B_n}\right) \frac{\sin(s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}}, \quad (16)$$

während das Integral (15) – im Unterschied zu KARLE – gegeben ist durch

$$I_{ij}^{(2)} = c_{ij} \left\{ \sum_{n=1}^L k_{nn} \left(\frac{1}{2 B_n} - \frac{(s c_n)^2}{(2 B_n)^2} \right) - \sum_{\substack{n, m \\ n \neq m}} k_{mn} s^2 \frac{c_n c_m}{4 B_n B_m} \right\} \times \exp\left(-\sum_n \frac{s^2}{2} \frac{c_n^2}{(2 B_n)^2}\right) \frac{\cos(s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}}. \quad (17)$$

Nach Herleitung von KARLE-KARLE ist

$$\sum_{n=1}^L \frac{c_n^2}{2 B_n} = \left\langle \left(\sum_{n=1}^L c_n Q_n \right)^2 \right\rangle = \langle (l_{ij})^2 \rangle, \quad (18)$$

worin die (l_{ij}) die Projektionen der Schwingungsamplituden auf die Verbindungsgeraden der Atome i und j in ihrer Gleichgewichtslage sind. $\langle (l_{ij})^2 \rangle$ stellt dementsprechend den Erwartungswert des Quadrats dieser Amplituden dar. Damit erhält (16) die bekannte Form

$$I_{ij}^{(1)} = c_{ij} \exp\left(-\frac{s^2}{2} \langle l_{ij}^2 \rangle\right) \frac{\sin(s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}}. \quad (19)$$

Für (17) folgt mit Hilfe von (11) und (18)

$$I_{ij}^{(2)} = c_{ij} \frac{\cos(s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}} \exp\left(-\frac{s^2}{2} \langle l_{ij}^2 \rangle\right) \left(\sum_n k_{nn} \langle Q_n^2 \rangle - s^2 \sum_m \sum_n k_{mn} c_m \langle Q_m^2 \rangle c_n \langle Q_n^2 \rangle \right), \quad (20)$$

und mit Hilfe von (9) und (18)

$$I_{ij}^{(2)} = c_{ij} \frac{\cos(s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}} \exp\left(-\frac{s^2}{2} \langle l_{ij}^2 \rangle\right) \frac{1}{2^{(e)} r_{ij}} (s^2 \langle l_{ij}^2 \rangle^2 - \langle l_{ij}^2 \rangle). \quad (21)$$

Die gesamte erweiterte Intensitätsfunktion bei Berechnung der Schwingungen in der harmonischen Näherung folgt aus (19) und (21) zu

$$I_{ij}(s) = c_{ij} \exp\left(-\frac{s^2}{2} \langle l_{ij}^2 \rangle\right) \left\{ \frac{\sin(s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}} - \frac{\langle l_{ij}^2 \rangle}{2} (1 - s^2 \langle l_{ij}^2 \rangle) \frac{\cos(s^{(e)} r_{ij})}{s^{(e)} r_{ij}^2} \right\}. \quad (22)$$

Indem wir der Vorschrift von DEBYE ⁴ folgen, bilden wir mit $I_{ij}(s)$ aus (22) die FOURIER-Transformation und erhalten so die Radialverteilungsfunktion $D(r_{ij})$

$$D(r_{ij}) = \frac{\pi}{2} c_{ij} \frac{P(r_{ij})}{r_{ij}} = \int_0^\infty s \cdot I_{ij}(s) \cdot \sin(s r_{ij}) ds. \quad (23)$$

Mit Hilfe von (22) und nach einigen elementaren Umformungen des Integranden ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned}
 \frac{P(r_{ij})}{r_{ij}} &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp \left(-\frac{s^2}{2} \langle l_{ij}^2 \rangle \right) \frac{1}{2^{(e)} r_{ij}} \left[\cos(s[(^{(e)}r_{ij} - r_{ij}]) - \cos(s[(^{(e)}r_{ij} + r_{ij}]) \right] ds \\
 &- \frac{\langle l_{ij}^2 \rangle}{\pi} \left\{ \int_0^\infty \exp \left(-\frac{s^2}{2} \langle l_{ij}^2 \rangle \right) \frac{s}{2^{(e)} r_{ij}^2} \left[\sin(s[r_{ij} - (^{(e)}r_{ij})]) + \sin(s[r_{ij} + (^{(e)}r_{ij})]) \right] ds \right. \\
 &\left. - \int_0^\infty \exp \left(-\frac{s^2}{2} \langle l_{ij}^2 \rangle \right) \frac{s^3 \langle l_{ij}^2 \rangle}{2^{(e)} r_{ij}^2} \left[\sin(s[r_{ij} - (^{(e)}r_{ij})]) + \sin(s[r_{ij} + (^{(e)}r_{ij})]) \right] ds \right\} \\
 &= P_1 - (P_2 - P_3).
 \end{aligned} \tag{24}$$

Das Integral P_1 ist das gleiche wie bei KARLE-KARLE, während in der erwähnten Arbeit P_2 und P_3 vernachlässigt werden:

$$P_1 = \frac{1}{2^{(e)} r_{ij} (2 \pi \langle l_{ij}^2 \rangle)^{1/2}} \left[\exp \left(-\frac{(^{(e)}r_{ij} - r_{ij})^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) - \exp \left(-\frac{(^{(e)}r_{ij} + r_{ij})^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \right]. \tag{25}$$

Für die Integrale P_2 und P_3 findet man die Ausdrücke⁶:

$$P_2 = \frac{1}{2^{(e)} r_{ij}^2 (2 \pi \langle l_{ij}^2 \rangle)^{1/2}} \left[(r_{ij} - (^{(e)}r_{ij})) \exp \left(-\frac{(r_{ij} - (^{(e)}r_{ij}))^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) + (r_{ij} + (^{(e)}r_{ij})) \exp \left(-\frac{(r_{ij} + (^{(e)}r_{ij}))^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \right], \tag{26}$$

$$\begin{aligned}
 P_3 &= -\frac{1}{2^{(e)} r_{ij}^2 (2 \pi \langle l_{ij}^2 \rangle)^{1/2}} \left[\frac{(r_{ij} - (^{(e)}r_{ij}))^3}{\langle l_{ij}^2 \rangle} \exp \left(-\frac{(r_{ij} - (^{(e)}r_{ij}))^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \left(1 - 3 \frac{\langle l_{ij}^2 \rangle}{(r_{ij} - (^{(e)}r_{ij}))^2} \right) \right. \\
 &\left. + \frac{(r_{ij} + (^{(e)}r_{ij}))^3}{\langle l_{ij}^2 \rangle} \exp \left(-\frac{(r_{ij} + (^{(e)}r_{ij}))^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \left(1 - 3 \frac{\langle l_{ij}^2 \rangle}{(r_{ij} + (^{(e)}r_{ij}))^2} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{27}$$

Die Zusammenfassung von (25), (26) und (27) ergibt folgenden Ausdruck für die Radialverteilungsfunktion:

$$\begin{aligned}
 \frac{P(r_{ij})}{r_{ij}} &= \left[\exp \left(-\frac{(^{(e)}r_{ij} - r_{ij})^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \left(1 + \frac{(r_{ij} - (^{(e)}r_{ij}))}{2^{(e)} r_{ij}} - \frac{(r_{ij} - (^{(e)}r_{ij}))^3}{2^{(e)} r_{ij} \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \right. \\
 &\left. - \exp \left(-\frac{(^{(e)}r_{ij} + r_{ij})^2}{2 \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \left(1 - \frac{(r_{ij} + (^{(e)}r_{ij}))}{2^{(e)} r_{ij}} + \frac{(r_{ij} + (^{(e)}r_{ij}))^3}{2^{(e)} r_{ij} \langle l_{ij}^2 \rangle} \right) \right] \times \frac{1}{2^{(e)} r_{ij} (2 \pi \langle l_{ij}^2 \rangle)^{1/2}}.
 \end{aligned} \tag{28}$$

Die Rechnung an einigen Beispielen zeigt, daß für die praktische Auswertung der Term mit der negativen Exponentialfunktion vernachlässigt werden kann.

2. Diskussion

Die Zusatzterme, die in der Intensitätsfunktion (22) und der Radialverteilungsfunktion (28) neu hinzugekommen sind, resultieren aus dem quadratischen Term in der Entwicklung (5). Demzufolge muß eine genauere Untersuchung all dieser Terme eine Aussage über die physikalische Bedeutung der neuen Funktionen (22) und (28) liefern.

a) Um eine Vorstellung von der Größe des Unterschiedes zwischen den beiden Intensitätsfunktionen (19) und (22) zu bekommen, haben wir für eine Reihe von bekannten Molekülen Modellrechnungen durchgeführt und dabei folgende charakteristischen Unterschiede festgestellt. Für kleine s -Werte sind die relativen Änderungen der neuen Intensitätsfunktion

gegenüber der alten von kleinerer Ordnung als für große s -Werte. Für große s -Werte ist die Dämpfung der Intensität auf Grund der Zusatzterme kleiner als bei der alten Intensitätsfunktion. Eine Verschiebung der Nullstellen in eine bestimmte Richtung ist nicht immer feststellbar.

Eine Gegenüberstellung der alten und der neuen Intensitätsfunktion am Beispiel des CCl_4 zeigt Abb. 1. Die Zusammenfassung der Strukturparameter für CCl_4 findet sich in Tab. 1.

Abb. 2 zeigt, daß die erweiterte Radialverteilungsfunktion (28) eine Verschiebung des Maximums zu größeren Abständen bringt. Deutliche Abweichungen von der Gestalt der Gaußschen Verteilungsfunktion sind in der Nähe von r_e und im Bereich $|r_{ij} - r_e| > l_{ij}$ zu beobachten. Die Funktion

⁶ Siehe z. B. Integraltafeln von GRÖBNER und HOFREITER, Springer-Verlag, Wien 1961.

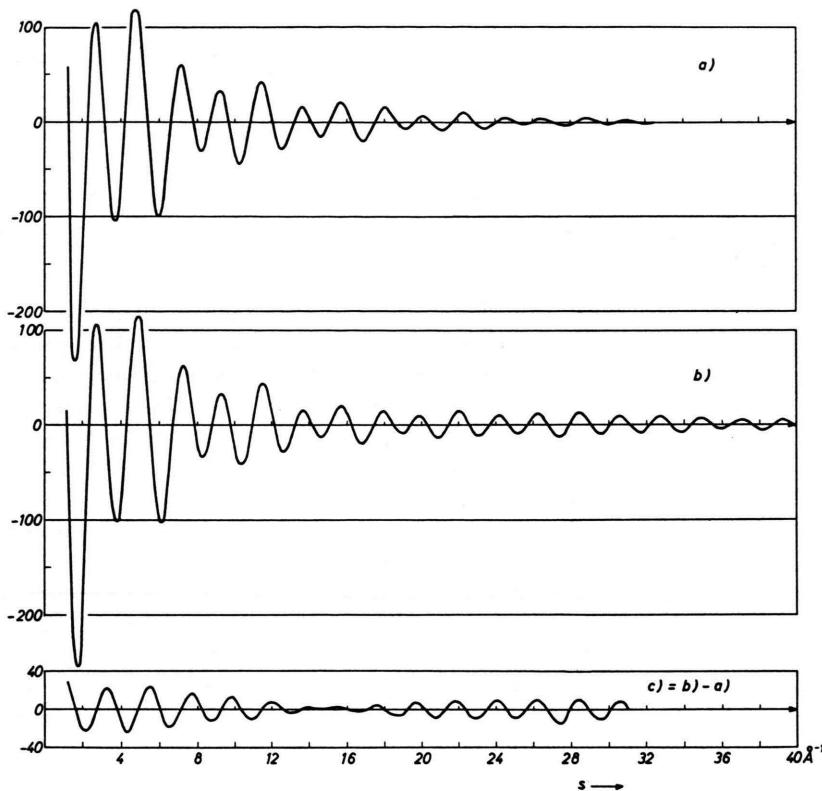


Abb. 1. Theoretische Intensitätsfunktionen für Tetrachlorkohlenstoff.

a) Berechnet nach Gl. (19) mit:
 $r_{\text{CCl}} = 1,769 \text{ \AA}$, $r_{\text{CICl}} = 2,884 \text{ \AA}$,
 $l_{\text{CCl}} = 0,065 \text{ \AA}$, $l_{\text{CICl}} = 0,67 \text{ \AA}$.

b) Berechnet nach Gl. (22) mit den nach Gl. (33) korrigierten Abständen: $r_{\text{CCl}} = 1,766_5$ und $r_{\text{CICl}} = 2,882_5 \text{ \AA}$.

c) Differenzkurve.
Eine Zusammenstellung von Strukturparametern, korrigierten Abständen und Abweichungen vom regulären Tetraeder des CCl_4 findet man in Tab. 1.

	BARTELL et al. ^a	MORINO et al. ^b	HAASE-ZEIL ^c
r_{CCl}	$1,769 \pm 0,005$	$1,767 \pm 0,003$	$1,769 \pm 0,002$
r_{CICl}	$2,887 \pm 0,004$	$2,888 \pm 0,003$	$2,884 \pm 0,0005$
l_{CCl}	$0,060 \pm 0,005$	$0,051 \pm 0,002$	$0,065 \pm 0,002$
l_{CICl}	$0,068 \pm 0,003$	$0,069 \pm 0,001$	$0,067 \pm 0,0005$
Abweichungen ε vom Tetraeder ^d			
ε	$0,001_7$	$-0,0025$	$0,004_7$
korrigierte Abstände ^e			
r_{CCl}	1,767	1,765 ₆	1,766 ₅
r_{CICl}	2,885 ₃	2,886 ₃	2,882 ₅
Abweichungen $\varepsilon_{\text{korr}}$ vom Tetraeder ^f			
$\varepsilon_{\text{korr}}$	0,0002	-0,0031	0,0013

^a L. S. BARTELL, L. O. BROCKWAY u. R. H. SCHWENDEMANN, J. Chem. Phys. **23**, 1854 [1955].

^b Y. MORINO, Y. NAKAMURA u. T. IIJIMA, J. Chem. Phys. **32**, 643 [1960].

^c J. HAASE u. W. ZEIL, Z. Phys. Chem. Frankfurt **45**, 202 [1965].

^d $\varepsilon = (1,63299 \cdot r_{\text{CCl}} - r_{\text{CICl}})$.

^e Die Abstände sind gemäß Gl. (33) korrigiert worden.

^f $\varepsilon_{\text{korr}} = (1,63299 \cdot r_{\text{CCl(korr)}} - r_{\text{CICl(korr)}})$.

Tab. 1 (zu Abb. 1), alle Größen in Å.

selbst ist nicht symmetrisch bezüglich r_e und zeigt ähnliche Asymmetrien, wie sie durch Anharmonizitäten im Potential verursacht werden. Das „non-negativity-Kriterium“ von KARLE-KARLE gilt im Rahmen

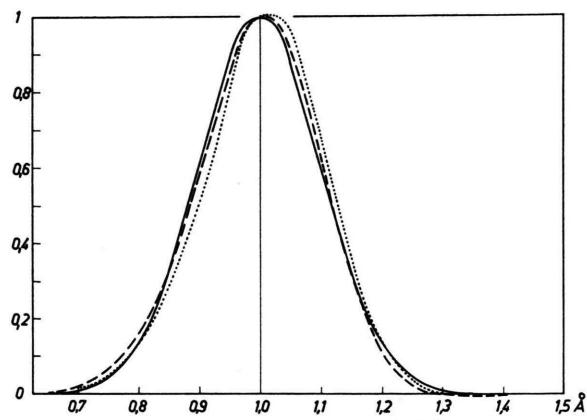


Abb. 2. Gaußsche Radialverteilungsfunktion (—), Verteilungsfunktion mit kinematischer Asymmetrie (— · —), Verteilungsfunktion eines anharmonischen Oszillators (····) mit $\alpha = 3 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe z. B. ⁸); alle drei Kurven sind für $b = 0$, $r_e = 1 \text{ \AA}$ und $l_{ij} = 0,10 \text{ \AA}$ berechnet worden.

der Näherung, die im Abschnitt 1. gemacht wurde und die auf die neuen Ergebnisse führte, nicht streng. Zum Aufsuchen eines optimalen Restuntergrundes ist es aber nach wie vor – als bisher einzige anwendbare Richtlinie – gültig.

Die Größe r_e können wir entweder aus der Anpassung der Gl. (28) an die experimentelle Radialverteilungsfunktion entnehmen oder über eine Relation zwischen r_e und r_{\max} bestimmen. Dabei ist r_{\max} als Nullstelle von

$$\frac{d}{dr_{ij}} \left(\frac{P(r_{ij})}{r_{ij}} \right) \Big|_{r_{ij}=r_{\max}} = 0 \quad (29)$$

definiert. Einsetzen von (28) in (29) führt dann auf die Gleichung

$$\Delta r^4 - 5 \langle l_{ij}^2 \rangle \Delta r^2 - 2 \langle r_{ij} \rangle \langle l_{ij}^2 \rangle \Delta r + 2 \langle l_{ij}^2 \rangle = 0, \quad (30)$$

wobei $\Delta r = r_{\max} - \langle r_{ij} \rangle$ gesetzt wurde. Die Werte dieser Korrekturen Δr für verschiedene l_{ij} und $\langle r_{ij} \rangle$ entnimmt man der Kurvenschar der Abb. 3. Wie man leicht nachprüft, kann man Δr in sehr guter Nähe-

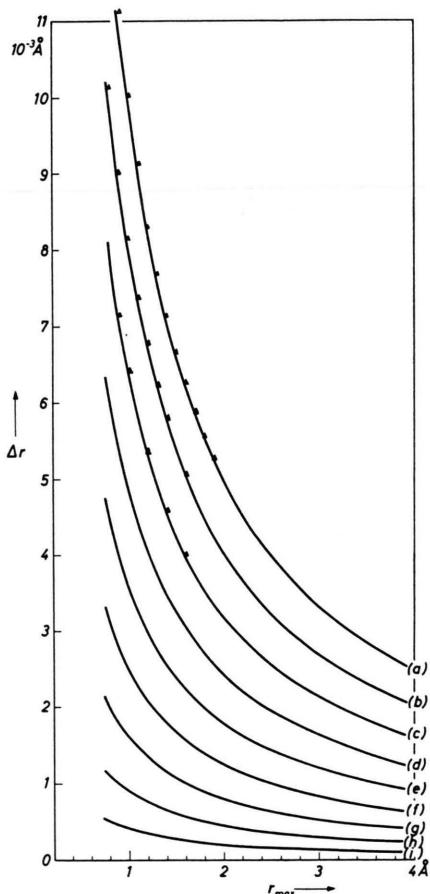


Abb. 3. Δr sind die Lösungen von Gl. (30). Kurvenparameter $l_{ij} = 0,10 \text{ \AA}$ (a), $0,09 \text{ \AA}$ (b), $0,08 \text{ \AA}$ (c), $0,07 \text{ \AA}$ (d), $0,06 \text{ \AA}$ (e), $0,05 \text{ \AA}$ (f), $0,04 \text{ \AA}$ (g), $0,03 \text{ \AA}$ (h), $0,02 \text{ \AA}$ (i). Die mit \triangle markierten Punkte sind aus Gl. (33) berechnet. Die Näherung (31) ist also sehr gut.

rung auch aus

$$-5 \langle l_{ij}^2 \rangle \Delta r^2 - 2 \langle r_{ij} \rangle \langle l_{ij}^2 \rangle \Delta r + 2 \langle l_{ij}^2 \rangle = 0 \quad (31)$$

berechnen; dies ergibt

$$\Delta r = \frac{1}{5} (-\langle r_{ij} \rangle + (10 \langle l_{ij}^2 \rangle + \langle r_{ij} \rangle^2)^{1/2}) \quad (32)$$

und, wenn man nach $\langle r_{ij} \rangle$ auflöst und die dabei auftretende Wurzel entwickelt,

$$\langle r_{ij} \rangle = r_{\max} - \langle l_{ij}^2 \rangle / r_{\max}. \quad (33)$$

Prinzipiell könnte man (30) auch so auswerten, daß man $\langle r_{ij} \rangle$ aus $\Delta r = r_{\min} - \langle r_{ij} \rangle$ berechnet. Dies empfiehlt sich aber nicht, da wegen der Untergrundgenauigkeit die Lage von r_{\min} in der experimentellen Radialverteilungsfunktion sehr ungenau sein kann. Man kann aber umgekehrt die Lage von r_{\min} aus (31) berechnen, nachdem man vorher $\langle r_{ij} \rangle$ aus der Lage von r_{\max} berechnet hat, und hat somit ein weiteres Kriterium für die Güte des Untergrundes.

b) Zur Interpretation der oben erwähnten Asymmetrien der Radialverteilungsfunktion, welche auf Grund der hier verwendeten harmonischen Näherung nicht auf Anharmonizitäten des Potentials zurückgeführt werden können, führen wir folgende geometrische Betrachtung durch.

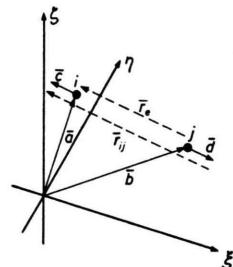


Abb. 4. Zweiatomiges Molekül; \bar{c} und \bar{d} bezeichnen die momentanen Vektoren der Schwingungsamplituden von i bzw. j .

a) Zweiatomige Moleküle (Abb. 4): Die Schwingungen aus der Gleichgewichtslage erfolgen in Richtung der Kernverbindungslinie. Mit den Bezeichnungen der Abb. 4 gilt für den momentanen Abstand \bar{r}_{ij} unter Annahme von harmonischen Schwingungen zwischen Atom i und j :

$$\begin{aligned} \bar{r}_{ij} &= \bar{a} + \bar{c} - (\bar{b} + \bar{d}) \\ &= (\bar{a} - \bar{b}) + (\bar{c} - \bar{d}) \\ &= r_e + (c - d) \end{aligned} \quad (34)$$

und in den Koordinaten ξ, η, ζ

$$\begin{aligned} \bar{r}_{ij} &= (\xi_{ij}, \eta_{ij}, \zeta_{ij}) + (\xi_{ij}^{ij}, \eta_{ij}^{ij}, \zeta_{ij}^{ij}) \\ &= (\xi_{ij} + \xi_{ij}^{ij}, \eta_{ij} + \eta_{ij}^{ij}, \zeta_{ij} + \zeta_{ij}^{ij}). \end{aligned} \quad (35)$$

Für den Betrag $|\bar{r}_{ij}|$ gilt

$$|\bar{r}_{ij}| = |\bar{r}_e + (\bar{c} - \bar{d})| \leq |\bar{r}_e| + |\bar{c} - \bar{d}| = \\ = \bar{r}_e + \frac{\bar{r}_e}{|\bar{r}_e|} \cdot (\bar{c} - \bar{d}). \quad (36)$$

Wegen der linearen Abhängigkeit von \bar{r}_e und $(\bar{c} - \bar{d})$ steht hier das Gleichheitszeichen. In Koordinaten- schreibweise erhält (36) die Form

$$|\bar{r}_{ij}| = |\bar{r}_e| + \frac{1}{|\bar{r}_e|} (\xi_{ij} \xi^{ij} + \eta_{ij} \eta^{ij} + \zeta_{ij} \zeta^{ij}). \quad (37)$$

Ein Vergleich mit (5) zeigt, daß im Falle der zwei- atomigen Moleküle der quadratische Term in (5) verschwindet. Damit erfahren hier die Abstands- änderungen der Atome i und j bei Bewegungen im harmonischen Potential keine kinematische Asymmetrie und die Zusatzterme in (22) und (28) entfallen.

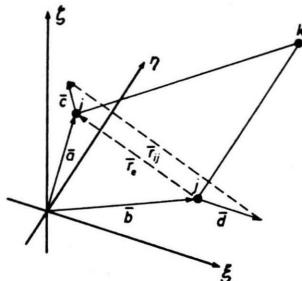


Abb. 5. Mehratomiges Molekül; \bar{r}_e parallel \bar{r}_{ij} , $|\bar{c}|$, $|\bar{d}|$ beliebig.

$\beta)$ Mehratomige Moleküle (Abb. 5): Für den Fall, daß in einem Molekül ein Atompaar (i, j) harmonische Schwingungen ausführt derart, daß in jedem Augenblick der Abstand \bar{r}_{ij} parallel zu $(^e)\bar{r}_{ij}$ ist, gelten die gleichen Betrachtungen und die gleichen Folgerungen wie unter $\alpha)$. Für alle anderen Schwingungstypen gelten die in Abschnitt 1 durch- geführten Herleitungen.

$c)$ Für den physikalischen Hintergrund der Be- trachtungen und Resultate unter 2 b und die Berech- nungen in 1 kann man vom Standpunkt der Punkt- mechanik folgende anschauliche Interpretation für die Bewegungsvorgänge im Molekül geben, durch die die Abstandsänderungen bezüglich der Gleich- gewichtslage unsymmetrisch werden (Abb. 6). Die Abbildung zeigt am Beispiel eines XY_2 -Moleküls (wobei das Massenverhältnis $X : Y$ mit $1 : 2$ gewählt wurde), wie bei einer Normalschwingung kinemati- sche Asymmetrien zustande kommen. Die auf

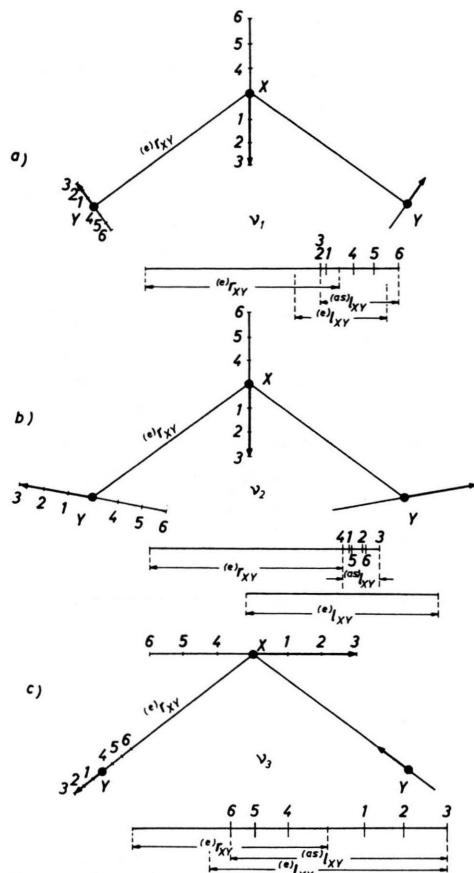


Abb. 6. Modell eines XY_2 -Moleküls zur Beschreibung der kinematischen Asymmetrie. Erläuterungen siehe Text.

den Vektoren in äquidistanten Schritten markierten Punkte $1, \dots, 6$ stellen die einander zugeordneten Atomlagen während des gleichphasigen Bewegungs- ablaufes der drei Atome dar. Die momentanen Atom- abstände $(1, 1), \dots, (6, 6)$ sind nicht symmetrisch um die Gleichgewichtslage $(^e)r_{XY}$ verteilt, sondern zeigen eine unsymmetrische Verteilung um $(^e)r_{XY}$. Unter den jeweiligen Normalschwingungsbildern ist dieser Sachverhalt gesondert dargestellt. Man erkennt, daß die Verteilung der Abstände um $(^e)r_{XY}$ erstens unsymmetrisch und zweitens nicht äquidistant ist. Zum Vergleich mit der so erhaltenen Schwin- gungsamplitude $(as)l_{XY}$ ist die gebräuchliche Schwin- gungsamplitude $(e)l_{XY}$, die symmetrisch bezüglich $(^e)r_{XY}$ ist, eingezeichnet. Unter den drei Grund- schwingungen ν_1, ν_2, ν_3 läßt die unter b) darge- stellte Verteilung die kinematische Asymmetrie be- sonders klar erkennen.

3. Bemerkungen

Zur Verbesserung der neuen Intensitätsfunktion muß die Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(Q_1, \dots, Q_L)$ [siehe Gl. (10)] entsprechend der Anharmonizität des Potentials abgeändert werden. Nähert man es z. B. durch ein MORSE-Potential⁷ an und verwendet die hierzu gehörende, bei BARTELL⁸ angegebene Wahrscheinlichkeitsfunktion, so kann man mit Hilfe eines ähnlichen Lösungsweges wie unter 1. die Intensitätsfunktion berechnen. Berechnungen in dieser Richtung sind in Bearbeitung und es dürfte möglich sein, bei Verwendung der Lösungsmethode von 1. einen geschlossenen Ausdruck für $I_{ij}(s)$ zu erhalten, bei dem sich die Anharmonizität des Potentials nicht mehr durch eine nur stückweise geschlossene darstellbare Phasenverschiebung $\Phi(s)$, wie sie BARTELL berechnete, ausdrückt.

Weiterhin müssen die vernachlässigten Terme $(\xi^{ij})^2$, $(\eta^{ij})^2$, $(\zeta^{ij})^2$ in (5) bei einer genaueren Be-

rechnung der Intensitätsfunktion berücksichtigt werden. Diese Terme sind für das Auftreten des von MORINO⁹ berechneten „shrinkage“-Effektes verantwortlich. Denn führt man eine Abbildung des speziellen Koordinatensystems x, y, z von MORINO auf das allgemeine Koordinatensystem ξ, η, ζ durch, so treten die $(\xi^{ii})^2$ usw. an die Stelle der $(\Delta x)^2$, $(\Delta y)^2$, $(\Delta z)^2$ bei MORINO. Auch hierüber sind genauere Untersuchungen in Vorbereitung. Was wir bisher aussagen können ist, daß bei Anwendung der Korrekturen Δr auf die Abstände r_{\max} (z. B. ⁹⁻¹¹) die Diskrepanz zwischen dem berechneten „shrinkage“-Effekt δ_{ber} und dem beobachteten „shrinkage“-Effekt δ_{exp} noch vergrößert wird. Eine Übersicht hierüber gibt Tab. 2.

Herrn Dipl.-Phys. Dr. W. HÜTTNER danken wir für wertvolle Diskussionen über die Interpretation der Zusatzterme in Gl. (22) und (28) mit Hilfe von kinematischer Asymmetrie.

a) Allen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$							
Abstand	r_{\max}^{11}	l_{ij}^{11}	r_{korr}^*	$\delta_{\text{beob}}^{11}$	$\delta_{\text{g (beob)}}^9$	δ_{ber}^9	$\delta_{\text{exp, korr}}^{**}$
$\text{C} \equiv \text{C}$	1,3116	0,039	1,3104	—	—	—	—
$\text{C} \dots \text{C}$	2,6173	0,051 ₉	2,6183	0,005 ₉	0,010 ₇ ... 0,007 ₉	0,010	0,004 ₅
b) Dimethyldiacetylen $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$							
C_1-C_2	1,452	0,061	1,449 ₅	—	—	—	—
$\text{C}_2 \equiv \text{C}_3$	1,210	0,040	1,208 ₇	—	—	—	—
C_3-C_4	1,379	0,061	1,376 ₄	—	—	—	—
$\text{C}_1 \dots \text{C}_3$	2,661	0,066	2,659	0,001	0,003	0,012	-0,001 ₂
$\text{C}_1 \dots \text{C}_4$	4,026	0,060	4,025 ₁	0,015	0,021	0,027	0,009 ₅
$\text{C}_1 \dots \text{C}_5$	5,228	0,072	5,226 ₉	0,023	0,030	0,050	0,016 ₄
$\text{C}_1 \dots \text{C}_6$	6,661	0,080	6,660	0,042	0,052	0,073	0,032 ₈
$\text{C}_2 \dots \text{C}_4$	2,590	0,050	2,589 ₉	0,001	0,002	0,013	-0,004
$\text{C}_2 \dots \text{C}_5$	3,778	0,049	3,777 ₄	0,021	0,026	0,031	0,016 ₄

* Errechnet aus Gl. (33) dieser Arbeit aus r_{\max} und l_{ij} .

** Errechnet aus r_{korr} . δ_{beob} bzw. δ_{exp} bezeichnen den experimentellen „shrinkage“-Effekt.

Tab. 2. Vergleich des beobachteten und berechneten BASTIANSEN-MORINO-shrinkage-Effekts am Allen und Dimethyldiacetylen (alle Größen in Å). Man beachte, daß alle Daten in der Literatur ohne Fehlerangaben sind.

⁷ P. M. MORSE, Phys. Rev. **34**, 57 [1929].

⁸ L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. **23**, 1219 [1955]. — K. KUCHITSU u. L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. **35**, 1945 [1961].

⁹ Y. MORINO, J. NAKAMURA u. P. W. MOORE, J. Chem. Phys. **36**, 1050 [1962].

¹⁰ A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN u. T. MUNTHE-KAAS, Acta Chem. Scand. **10**, 261 [1956].

¹¹ A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN u. M. TRÆTTEBERG, Acta Chem. Scand. **13**, 1699 [1959].