

Zur Berechnung der Zentrifugaldehnungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$

K. KLAUSS und G. STREY

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. 23 a, 1308—1310 [1968]; eingegangen am 20. Juni 1968)

Ausdrücke für die Ableitungen des Trägheitsmomententensors $I_{\alpha\beta}$ nach den Symmetriekoordinaten eines Moleküls werden angegeben und diskutiert.

In der Theorie der Zentrifugaldehnungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ eines Moleküls (α, β, γ und δ stehen jeweils für x, y und z des molekularen Koordinatensystems) von KIVELSON und WILSON¹ ist es notwendig, die Ableitungen des Trägheitsmomententensors $I_{\alpha\beta}$ nach einem Satz von unabhängigen Symmetriekoordinaten S_t zu berechnen:

$$J_{\alpha\beta}^{(t)} = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial S_t)_0, \quad t = 1, 2, \dots, 3N - 6, \quad (1)$$

$$I_{\alpha\beta} = - \sum_{i=1}^N m_i \alpha_i \beta_i, \quad (2)$$

$$I_{\alpha\alpha} = \sum_{i=1}^N m_i (\beta_i^2 + \gamma_i^2).$$

N Zahl der Atome des Moleküls, m_i Masse des i -ten Atoms.

Das molekulare Koordinatensystem soll dabei den Bedingungen von ECKART² (angegeben zum ersten Male von BORN und HEISENBERG³)

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \delta \alpha_i &= 0, \\ \sum_i m_i (\alpha_i \delta \beta_i - \beta_i \delta \alpha_i) &= 0, \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (3)$$

genügen, wenn das Molekül die kleinen Auslenkungen $\delta x_i, \delta y_i, \delta z_i$ aus seiner Gleichgewichtslage erfahren hat und soll in der Gleichgewichtslage selbst durch das Hauptachsensystem gegeben sein (siehe dazu auch⁴).

KIVELSON und WILSON¹ geben zur Berechnung der Ableitungen $J_{\alpha\beta}^{(t)}$ ein Verfahren an, welches darauf beruht, daß zunächst die „erlaubten“, d. h. den Bedingungen (3) gehorgenden Auslenkungen $\delta x_i, \delta y_i, \delta z_i$ durch Hinzufügen geeigneter Translationen $\delta \varepsilon_\alpha$ und Rotationen $\delta \eta_\beta$ und $\delta \eta_\gamma$ in voneinander unabhängige Auslenkungen $\delta x'_i, \delta y'_i, \delta z'_i$ nach den Gleichungen

$$\delta \alpha'_i = \delta \alpha_i - \delta \varepsilon_\alpha + (\delta \eta_\gamma \beta_i - \delta \eta_\beta \gamma_i)$$

¹ D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 21, 1229 [1953].

² C. ECKART, Phys. Rev. 46, 383 [1934].

überführt werden. Anschließend wird eine spezielle Auslenkung $\delta x'_i, \delta y'_i, \delta z'_i$ konstruiert, die nur jeweils eine einzige innere Koordinate des Moleküls (Abstand zwischen zwei Atomen, Valenzwinkel usw.) verändert. Dieses Verfahren führt zu recht komplizierten Formeln, in denen unterschieden werden muß zwischen solchen Atomen, die durch die spezielle Auslenkung $\delta x'_i, \delta y'_i, \delta z'_i$ ihre Lage ändern, und solchen, die in Ruhe bleiben. Dadurch wird für jede der inneren Koordinaten eine besondere geometrische Betrachtung notwendig, die die Programmierung dieses Verfahrens für eine automatische Rechenmaschine außerordentlich erschwert.

Man kann aber die gesuchten Ableitungen $J_{\alpha\beta}^{(t)}$ einfacher in der Weise berechnen, daß man schreibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial S_t} &= - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial \beta_i} \frac{\partial \beta_i}{\partial S_t} + \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial \alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial S_t} \right) \\ &= - \sum_{i=1}^N m_i \left(\alpha_i \frac{\partial \beta_i}{\partial S_t} + \beta_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial S_t} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

und entsprechend

$$\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial S_t} = 2 \sum_{i=1}^N m_i \left(\beta_i \frac{\partial \beta_i}{\partial S_t} + \gamma_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial S_t} \right). \quad (5)$$

Die Ableitungen $\partial \alpha_i / \partial S_t$ sind aber gleich den Transformationskoeffizienten der Transformation

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}' \mathbf{S}. \quad (6)$$

Darin ist $\mathbf{x} = (\delta \mathbf{x}, \delta \mathbf{y}, \delta \mathbf{z})$ ein $3N$ -dimensionaler Spaltenvektor der kartesischen Auslenkungen $\delta x_i, \delta y_i, \delta z_i$, die zweckmäßigerweise in drei N -dimensionale Untervektoren $\delta \mathbf{x}, \delta \mathbf{y}, \delta \mathbf{z}$ zusammengefaßt werden. Entsprechend zerfällt auch die Matrix \mathbf{A} in drei Untermatrizen $\mathbf{A}^x, \mathbf{A}^y, \mathbf{A}^z$, die zu den Zeilen der kartesischen Auslenkungen $\delta \mathbf{x}, \delta \mathbf{y}, \delta \mathbf{z}$ gehören. \mathbf{S} ist der Spaltenvektor der Symmetriekoordinaten S_t .

³ M. BORN u. W. HEISENBERG, Ann. Phys. Leipzig 74, 1 [1924].

⁴ E. B. WILSON JR., J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.



Nach CRAWFORD und FLETCHER⁵ gilt

$$\mathbf{A}' = \mathbf{M}^{-1} \tilde{\mathbf{B}} \tilde{\mathbf{U}} \mathbf{G}_s^{-1} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{A}. \quad (7)$$

Hierin ist \mathbf{M} eine Diagonalmatrix, die die Massen der Atome des Moleküls in der Reihenfolge enthält, die der Spaltenvektor \mathbf{x} vorschreibt. \mathbf{B} ist die Matrix der Transformation $\mathbf{R} = \mathbf{B} \mathbf{x}$ von kartesischen Koordinaten \mathbf{x} nach den inneren Koordinaten \mathbf{R} des Moleküls, wobei \mathbf{B} im Hauptachsensystem berechnet werden muß. Die Untermatrizen der Matrix \mathbf{B} , die zu den kartesischen Auslenkungen $\delta\mathbf{x}$, $\delta\mathbf{y}$, $\delta\mathbf{z}$ gehören, sollen entsprechend \mathbf{B}^x , \mathbf{B}^y , \mathbf{B}^z heißen. \mathbf{U} ist die orthogonale Matrix der Transformation $\mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{R}$ von inneren Koordinaten \mathbf{R} nach den Symmetriekoordinaten \mathbf{S} . \mathbf{G}_s ist schließlich die Matrix der kinematischen Koeffizienten des Moleküls in Symmetriekoordinaten, siehe⁴.

Wegen des Konstruktionsgesetzes der Matrix \mathbf{B} , siehe⁶, erfüllt die Transformation (6) mit \mathbf{A}' aus (7) die Bedingungen (3) von ECKART². So ist z. B.:

$$\sum_{i=1}^N m_i \delta x_i = \sum_{i,t} m_i A_{it}' \delta S_t = \sum_{i,t,t'} B_{it}' (\tilde{\mathbf{U}} \mathbf{G}_s^{-1})_{t't} \delta S_t = 0$$

wegen

$$\sum_i B_{it}' = 0.$$

Aus diesem Grunde war es nicht notwendig, in den Formeln (4) und (5), wie bei KIVELSON und WILSON, zunächst zu den unabhängigen Variablen $\delta x'_i$, $\delta y'_i$, $\delta z'_i$ überzugehen und erst dann abzuleiten.

Mit Gl. (6) kann man die gesuchten Ableitungen $J_{\alpha\beta}^{(t)}$ endgültig anschreiben

$$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial S_t} = - \sum_{i=1}^N (\alpha_i A_{it}^\beta + \beta_i A_{it}^\alpha), \quad (8)$$

$$\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial S_t} = 2 \sum_{i=1}^N (\beta_i A_{it}^\beta + \gamma_i A_{it}^\gamma). \quad (9)$$

Im Falle von abhängigen Symmetriekoordinaten müssen sinngemäß vor der Bildung der Matrix \mathbf{A} diejenigen Zeilen und Spalten der Matrix \mathbf{G}_s und darüber hinaus diejenigen Zeilen der Matrix $(\mathbf{U} \mathbf{B})$ weggelassen werden, die zu den abhängigen Symmetriekoordinaten gehören.

Die Gln. (8) und (9) lassen sich somit einfach und einheitlich programmieren. Sie liefern die Ableitungen direkt nach den Symmetriekoordinaten \mathbf{S} ohne den Umweg über die inneren Koordinaten \mathbf{R} .

des Moleküls. Es bleibt zu bemerken, daß es bei dem hier vorgeschlagenen Verfahren nicht notwendig ist, eine Matrix vom Grade $3N$ zu invertieren, wie KIVELSON und WILSON¹ annehmen. Vielmehr muß man bei vollkommen unsymmetrischen Molekülen eine Matrix \mathbf{G}_s vom Grade $3N-6$ umkehren, während bei symmetrischen Molekülen, wegen der quasidiagonalen Gestalt von \mathbf{G}_s , nur Matrizen von noch geringerem Grad zu invertieren sind.

Beispiel

Für ein gewinkeltes XY₂-Molekül der Symmetrie C_{2v} ist z. B. nicht eine Matrix 9-ten Grades umzukehren, sondern lediglich eine 2-ten Grades. Legt man das Koordinatensystem wie in Abb. 1, so ergeben sich mit

$$\begin{aligned} S_1 &= (1/\sqrt{2}) (\delta r_1 + \delta r_2), \\ S_2 &= 2 r_0 \delta \Theta, \\ S_3 &= (1/\sqrt{2}) (\delta r_1 - \delta r_2) \end{aligned}$$

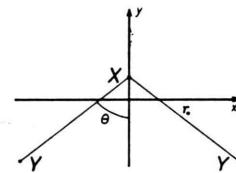


Abb. 1. Koordinatensystem.

für die gesuchten Ableitungen folgende Formeln

$$\begin{aligned} \partial I_{xx}/\partial S_1 &= 2 \sqrt{2} m_x m_y r_0 \cos^2 \Theta / M, \\ \partial I_{xx}/\partial S_2 &= -2 r_0 \sin \Theta \cos \Theta m_x m_y / M, \\ \partial I_{yy}/\partial S_1 &= 2 \sqrt{2} r_0 m_y \sin^2 \Theta, \\ \partial I_{yy}/\partial S_2 &= 2 r_0 \sin \Theta \cos \Theta m_y, \\ \partial I_{xy}/\partial S_3 &= (2 \sqrt{2} r_0 \sin \Theta \cos \Theta m_y) \\ &\quad (1 + 2 m_y m_x^{-1} \sin^2 \Theta)^{-1}, \\ M &= 2 m_y + m_x. \end{aligned} \quad (10)$$

Vergleicht man diese Formeln mit denen von KIVELSON und WILSON¹, so ergibt sich, daß bei KIVELSON und Wilson die Indizes x und z irrtümlicherweise vertauscht sind.

Zur Kontrolle der Gln. (10) kann folgendes einfaches Verfahren verwendet werden: Führt das Molekül eine totalsymmetrische Schwingungsbewegung aus, so bleiben die Hauptträgheitsachsen in Ruhe, d. h. die molekularen Achsen, die die Bedingungen

⁵ B. L. CRAWFORD u. W. H. FLETCHER, J. Chem. Phys. **19**, 141 [1951].

⁶ R. J. MALHOTR u. S. M. FERIGLE, J. Chem. Phys. **22**, 717 [1954].

von ECKART erfüllen, sind in diesem Falle stets identisch mit den Hauptachsen. Schreibt man nun die Hauptträgheitsmomente I_{aa} in Abhängigkeit von den inneren Koordinaten der Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls an, so bleiben diese Formeln auch während der totalsymmetrischen Bewegung gültig. Es ist daher möglich, diese Formeln unmittelbar nach den totalsymmetrischen Koordinaten abzuleiten.

Für XY_2 -Moleküle gilt z. B.:

$$I_{xx} = 2 m_x m_y r_0^2 \cos^2 \Theta / M, \quad I_{yy} = 2 m_y r_0^2 \sin^2 \Theta.$$

Will man nach S_1 ableiten, so ist $S_2 = S_3 = 0$ zu setzen, woraus $S_1 = \sqrt{2} \delta r$ ($\delta r = \delta r_1 = \delta r_2$) folgt. Also ist

$$\begin{aligned} \partial I_{xx} / \partial S_1 &= (1/\sqrt{2}) \partial I_{xx} / \partial r \\ &= 2 \sqrt{2} m_x m_y r_0 \cos^2 \Theta / M, \\ \partial I_{yy} / \partial S_1 &= (1/\sqrt{2}) \partial I_{yy} / \partial r \\ &= 2 \sqrt{2} m_y r_0 \sin^2 \Theta \text{ usw.} \end{aligned}$$

Mit den Formeln (10) können nun die Zentrifugaldehnungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ der Theorie von KIVEL-

⁷ T. OKA u. Y. MORINO, J. Mol. Spectry. **8**, 300 [1962].

* Anm. b. d. Korr.: Nach Einsendung des Manuskripts erfuhren wir, daß die Gln. (8) und (9) auch von P. PULAY u. W.

SON und WILSON¹ berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \tau_{xxxx} &= \\ &= (F_{11}^{-1} - \sqrt{2} \operatorname{tg} \Theta F_{12}^{-1} + \frac{1}{2} \operatorname{tg}^2 \Theta F_{22}^{-1}) / I_{xx}^2 r_0^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau_{yyyy} &= \\ &= (F_{11}^{-1} + \sqrt{2} \operatorname{ctg} \Theta F_{12}^{-1} + \frac{1}{2} \operatorname{ctg}^2 \Theta F_{22}^{-1}) / I_{yy}^2 r_0^2, \text{ usw.} \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Formeln mit denen von OKA und MORINO⁷, und berücksichtigt, daß diese Autoren die b -Achse in die zweizählige Drehachse des Moleküls legen (dies folgt aus den Formeln für die Hauptträgheitsmomente I_{aa} und I_{bb} auf Seite 310 in⁷), so daß die Korrelation $x \longleftrightarrow a$, $y \longleftrightarrow b$ mit dem hier verwendeten Koordinatensystem vorliegt, so ergibt sich, daß die Formeln für τ_{aaaa} und τ_{bbbb} bei OKA und MORINO fehlerhaft sind: Die eckigen Klammern dieser zwei Formeln müssen vertauscht werden *.

Herrn Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, die sie dem einen von uns (KLAUSS) über Herrn Prof. J. BRANDMÜLLER hat zukommen lassen.

SAWODNY, J. Mol. Spectr. **26**, 150 [1968], sowie von S. J. CYVIN u. G. HAGEN, Chem. Phys. Lett. **1**, 645 [1968], vor kurzem angegeben worden sind.

Einfache Formeln zur Abschätzung von Coriolis-Kopplungskonstanten ζ . Zur Massenabhängigkeit von ζ -Werten

R. KEBABCOGLU und A. MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1310—1312 [1968]; eingegangen am 1. Juni 1968)

Es werden einfache Formeln zur Berechnung von Coriolis-Kopplungskonstanten ζ für Moleküle des Typs XY_m abgeleitet, mit deren Hilfe man die Massenabhängigkeit von ζ -Werten verstehen und für zahlreiche Moleküle, für die Masse (X) $>$ Masse (Y) gilt, ζ -Konstanten abschätzen kann. Die theoretisch berechneten Werte werden mit experimentell bestimmten verglichen.

Coriolis-Kopplungskonstanten sind in der Molekülspektroskopie von großer Bedeutung^{1—4}. ζ -Werte lassen sich entweder experimentell aus IR-Bandenkonturen und aus der Rotationsfeinstruktur des Schwingungsspektrums bestimmen oder nach der Theorie von MEAL und POLO⁵ aus den Gleichungen

$$\zeta = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{C} \mathbf{L}^{-1} \quad (1)$$

$$\text{oder} \quad \mathbf{E} - \zeta = \mathbf{L}^{-1} (\mathbf{G} - \mathbf{C}) \mathbf{L}^{-1} \quad (2)$$

berechnen.

¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II, Van Nostrand, New York 1945.

² S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Universitets forlaget, Oslo [1968].

Von MÜLLER³ war gezeigt worden, daß sich für den Fall $n = 2$, bei dem eine Valenzschwingung und eine Deformationsschwingung bei Molekülen des Typs XY_m in einer irreduziblen Darstellung gekoppelt sind, Kraftkonstanten [falls Masse (X) $>$ Masse (Y)] und mittlere Schwingungsamplituden mit großer Genauigkeit berechnen lassen, wenn man in der Eigenvektormatrix \mathbf{L} ^{2,3} $L_{12} = 0$ setzt. Es wurden dann von uns explizite sehr einfache Formeln für die \mathbf{F} - und \sum -Matrixelemente angegeben⁶ und eben-

³ A. MÜLLER, Z. phys. Chem. **238** (1/2) [1968] (im Druck).

⁴ A. MÜLLER u. B. KREBS, Mol. Phys. **12**, 517 [1967].

⁵ J. H. MEAL u. S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1119 [1956].

⁶ C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, J. Mol. Spectroscopy (im Druck).