

NOTIZEN

**Eine Notiz zu einer Arbeit von Strey et al.
und Müller et al. über Extremaleigenschaften
von Kraftkonstanten**

G. STREY und K. KLAUSS

Sektion Physik der Universität München

A. MÜLLER und R. KEBABCIOLU

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **24 a**, 1278–1279 [1969]; eingegangen am 10. Juni 1969)

Wir haben uns in einigen Arbeiten mit der theoretischen Behandlung der Säkulargleichung zweiter Ordnung von Wilson beschäftigt^{1–5}. Hierbei wurden verschiedene Lösungen diskutiert und miteinander verglichen. Da sich in diesen Arbeiten^{4, 5} einige Widersprüche ergeben haben, soll in der vorliegenden Arbeit kurz hierauf eingegangen werden.

Die Kraftkonstanten eines Moleküls können bisher physikalisch befriedigend nur dann berechnet werden, wenn mindestens soviele experimentelle Daten (Schwingungszahlen ν , Coriolis-Konstanten ζ^a , Zentrifugaldehnungskonstanten D usw.) vorliegen, wie es unabhängige Kraftkonstanten gibt, möglichst aber noch mehr als dieses Minimum. Mit diesen experimentellen Daten kann eine ausgleichende Iterationsrechnung, z. B. nach ALDOUS und MILLS⁶, durchgeführt werden.

Demgegenüber kommen die in den Arbeiten^{1–5} genannten Verfahren

1. Verfahren der nächsten Lösung⁷,
2. Verfahren, die auf bestimmten Annahmen über die Verteilung der potentiellen Schwingungsenergie beruhen⁸,
3. Verfahren, in denen Annahmen über die Struktur der Eigenvektormatrix L des Schwingungsproblems gemacht werden^{1–5},

allein mit den Schwingungswellenzahlen des betreffenden Moleküls aus. Diese Verfahren können solange nicht in Strenge als Näherungsverfahren zur Berechnung von Kraftkonstanten bezeichnet werden, wie theoretisch nicht klar verständlich ist, warum die damit gewonnenen Kraftkonstanten oft in der Nähe der exakten Werte liegen. Der Sinn der genannten Arbeiten^{1–5} ist daher nicht, neue Näherungsverfahren zur Berechnung von Kraftkonstanten anzugeben, sondern vielmehr das empirische Material zusammenzutragen, das zu einer Erklärung der häufig guten Übereinstimmung zwischen den mit diesen Verfahren berechneten und den exakten Kraftkonstanten führen soll. Zu jedem dieser Verfahren lassen sich andererseits Gegenbeispiele angeben, in denen sie mehr oder minder versagen (vgl. Tab. 1 sowie^{1–5}).

Folgende Gesetzmäßigkeiten lassen sich jedoch teils empirisch oder mathematisch erhalten (Bei den empiri-

	„exakt“ ^a	ber. aus PED	Meth.	ber. mit $L_{12}=0$	ber. mit $L_{21}=0$
$F_{11}(A_1)$	6.131 ± 0.220	6.897		8.004	10.066
$F_{12}(A_1)$	0.631 ± 0.040	0.813		1.227	3.118
$F_{22}(A_1)$	1.288 ± 0.040	1.183		1.125	1.711
$F_{33}(E)$	3.393 ± 0.100	3.552		3.996	5.194
$F_{34}(E)$	-0.324 ± 0.040	-0.397		-0.649	-2.207
$F_{44}(E)$	0.902 ± 0.020	0.876		0.844	1.507
experimentell					
$\zeta_3(E \times E)$	0.81 ± 0.02 ^b	0.77		0.62	-0.46
$\zeta_4(E \times E)$	-0.90 ± 0.02 ^b	-0.86		-0.71	0.37
D_J (kHz)	14.534 ± 0.068 ^c	13.854		12.619	7.985
D_{JK} (kHz)	-22.694 ± 0.096 ^c	-21.897		20.162	11.675

^a W. SAWODNY, A. RUOFF, C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, Mol. Phys. **14**, 433 [1968].

^b R. J. L. POPPLEWELL, F. N. MASRI u. H. W. THOMPSON, Spectrochim. Acta A, **23**, 2797 [1967].

^c A. M. MIRRI u. G. CAZZOLI, J. Chem. Phys. **47**, 1197 [1967].

Tab. 1. Beispiele zu den verschiedenen Näherungsverfahren für NF_3 (F_{ij} in mdyn/Å) (zum FADINI-Verfahren vgl. Text und Fußnote¹¹).

¹ G. STREY, J. Mol. Spectroscopy **24**, 87 [1967].

² A. MÜLLER, Z. phys. Chem. **238**, 116 [1968].

³ C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, J. Mol. Spectroscopy **26**, 454 [1968].

⁴ G. STREY u. K. KLAUSS, Z. Naturforsch. **23 a**, 1717 [1968].

⁵ C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **23 a**, 1029 [1968].

⁶ J. ALDOUS u. I. M. MILLS, Spectrochim. Acta **18**, 1073 [1962].

⁷ A. FADINI, Z. Naturforsch. **21 a**, 426 [1966].

⁸ H. J. BECHER u. K. BALLEIN, Z. phys. Chem. Frankfurt **54**, 302 [1967].



schen Methoden werden die mit den genannten Verfahren berechneten Kraftkonstanten mit exakten Werten verglichen):

1. Empirisch läßt sich zeigen, daß mit kleiner werdendem Wechselwirkungsglied G_{12} die F -Werte der verschiedenen Verfahren ineinander übergehen, und zwar um so mehr, je kleiner bzw. größer die Masse der Y- bzw. X-Atome wird (Fall schwacher kinetischer Kopplung entsprechend $G_{12}/V \det G \ll 1$).

2. Mathematisch läßt sich zeigen⁹, daß alle „Verfahren“ mit kleiner werdendem G_{12} ineinander übergehen und für $G_{12}=0$ exakt die gleichen Werte ergeben, und zwar

$$F_{11} = \frac{\lambda_1}{G_{11}}, \quad F_{12} = 0, \quad F_{22} = \frac{\lambda_2}{G_{22}}$$

(Grenzfall totaler kinetischer Entkopplung).

Wenn auch G_{12} bei keinem Molekül exakt Null sein kann, so ist bei vielen wirklichen Molekülen mit schwerem X-Atom G_{12} so klein, daß die Werte der Kraftkonstanten der verschiedenen Methoden praktisch zusammenfallen⁵.

⁹ R. KEBABCIOLU u. A. MÜLLER, unveröffentlicht.

¹⁰ Fehler in ².

¹¹ Für SnCl_4 ergibt sich experimentell $\zeta_4(F_2 \times F_2)$ zu $0,38 \pm 0,11$ ¹² mit den F_{ij} -Werten von FADINI erhält man jedoch $\zeta_4 = 0,15$ ¹².

3. Im Falle starker kinetischer Kopplungen divergieren die Werte der einzelnen mathematischen Lösungen stark voneinander, und lediglich wenige Verfahren ergeben Werte, die mit den „exakten Kraftkonstanten“ in etwa übereinstimmen.

Als Beispiel soll hier aufgeführt werden, daß die Lösung $L_{12}=0$ bei praktisch allen Molekülen näher an der exakten liegt als $L_{21}=0$. Die Bedingung $L_{12}=0$ ist äquivalent zu $V^2_{22} = 100\%$ ^{3-5, 9, 10} und damit einer vollständig charakteristischen Deformationsschwingung. Entsprechend gilt für $L_{21}=0$: $V^1_{11} = 100\%$.

Es ist daher wohl zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, diese Verfahren zur theoretischen Begründung anderer molekül-physikalischer Effekte heranzuziehen, besonders solcher, die sehr empfindlich vom Werte der Wechselwirkungskraftkonstanten F_{12} abhängen. Wenn auch das FADINI-Verfahren in fast allen Fällen die besten Kraftkonstanten ergibt, lassen sich mit den berechneten F_{ij} -Werten z. Tl. nur sehr schlechte ζ -Werte ermitteln¹¹. Dieses Verfahren versagt aber auch wie alle anderen, wenn in einer Rasse zwei Valenzschwingungen gekoppelt sind.

¹² R. KEBABCIOLU, A. MÜLLER, C. J. PEACOCK u. L. LANGE, Z. Naturforsch. **23a**, 703 [1968].