

Inhaltsverzeichnis

<i>Zweck und Ziel der Sammlung</i>	V
<i>Motto</i>	VI
<i>Vorwort</i>	VI
<i>Danksagungen</i>	VIII
<i>Vereinbarungen</i>	XVII
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	XVIII
0. Einleitung	1

1. Teil: Kraftkonstantenberechnung aus experimentellen Daten nach klassischen und quantentheoretischen Methoden

1. Abschnitt: Experimentelle Grundlagen der Schwingungsspektroskopie

<i>1. Molekülschwingungen</i>	5
1.1. Energien und Frequenzen der Elektronenanregungen, der Molekülschwingungen und der Rotationen	5
1.2. Zur Theorie der Messung der Molekülschwingungen	6
1.2.1. Ultrarotspektren	7
1.2.2. Aus der Raman-Spektroskopie	7
1.3. Zur Bestimmung infrarot- und Raman-inaktiver Schwingungen	9
1.4. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zu den Schwingungsformen	9
1.5. Zur Berechnung der harmonischen Schwingung aus der beobachteten Schwingung bei bekannter Oberschwingung	11
1.6. Zur Bestimmung der Gleichgewichtsabstände und der Valenzwinkel	12
1.6.1. Berechnung der Gleichgewichtsabstände 2-atomiger Moleküle aus den Rotationsspektren	13
1.6.2. Bestimmung der geometrischen Daten verschiedener mehratomiger Moleküle aus Rotationsspektren	14
1.6.3. Hinweis auf die Methoden der Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungen	15

2. Abschnitt: Zur Kraftkonstantenberechnung aus Schwingungsfrequenzen nach der klassischen Mechanik von Punktsystemen

1. Unterabschnitt: Alleinige Verwendung der Schwingungsfrequenzen des Moleküls

<i>2. Kraftkonstantenberechnung eines 2-Massensystems aus der Schwingungsfrequenz</i>	16
2.1. Zur Aufstellung der Schwingungsgleichung – Definition und Berechnung der Kraftkonstanten	17
2.2. Beispiel: O ₂	20

2.3.	Zur praktischen Berechnung der Eigenwerte aus Schwingungswellenzahlen . . .	20
2.4.	Vergleich der Kraftkonstanten 2-atomiger Moleküle	21
2.5.	Korrektur der Kraftkonstanten bei bekannter Anharmonizität	22
2.6.	Zur Abschätzung der Kraftkonstanten größerer Moleküle nach dem 2-Massenmodell	22
3.	Potentialfunktionen, Kraftfelder, Energiematrizen und Molekülmodelle mehratomiger Moleküle	23
3.1.	Allgemeines klassisches Molekülmodell	24
3.1.1.	Abriß der Theorie der kleinen Schwingungen – Potentialfunktion, Kraftkonstantenmatrix und Säkulargleichung	24
3.1.1.1.	Das Koordinatensystem	24
3.1.1.2.	Potentielle Energie – Konstanten der potentiellen Energie – Molekülkraftkonstanten	24
3.1.1.3.	Kinetische Energie – Konstanten der kinetischen Energie – G^{-1} als Matrix der kinetischen Energie und deren Eigenschaften . . .	27
3.1.1.4.	Zur Aufstellung der allgemeinen Schwingungsgleichung	28
3.1.1.5.	Die Säkulargleichung als Lösungsbedingung der Schwingungsgleichung . .	29
3.1.1.6.	Die allgemeine Lösung der Schwingungsgleichung	33
3.1.2.	Anmerkungen zu kubischen und biquadratischen Kraftkonstanten . . .	34
3.2.	Spezielle Kraftfelder von Molekülen	37
3.2.1.	Allgemeines Valenzkraftfeld	37
3.2.2.	Urey-Bradley-Kraftfeld	40
3.2.3.	Valenzkraftfelder unter Einbeziehung quantentheoretischer Ergebnisse	41
3.2.3.1.	Orbital-Valenzkraftfeld	41
3.2.3.2.	Hybrid-Bindungskraftfeld	41
3.2.4.	Zentralkraftfelder	41
3.3.	Zur Berechnung von G als der inversen Matrix der kinetischen Energie für das allgemeine Valenzkraftfeld nach der Matrixmethode von <i>Wilson</i>	42
3.3.1.	Herleitung	42
3.3.2.	Berechnung der G -Matrix eines symmetrischen 3-atomigen Moleküls als Beispiel	43
3.3.3.	Zur Verwendung von kartesischen Koordinaten	44
3.3.4.	Formelsammlung zur Aufstellung der Matrix G für nichtzyklische Moleküle nach <i>Decius</i>	45
3.3.4.1.	Beispiel: 3-atomiges Molekül XYZ (C_s)	47
3.3.5.	Zur Berechnung der G -Matrizen vielatomiger Moleküle mit Programmrechnern	48
3.4.	Unabhängige und überzählige innere Koordinaten	48
3.4.1.	Anzahl der geometrischen Elemente und inneren Koordinaten	48
3.4.2.	Redundanzbedingungen als Korrelationen der geometrischen Elemente	50
3.4.2.1.	Redundanzbedingungen planarer Molekülsysteme	50
3.4.2.2.	Anzahl der Redundanzbedingungen räumlicher, nichtzyklischer Molekülsysteme	52
3.4.3.	Anzahl der unabhängigen inneren Koordinaten für die Valenz-, Deformations-, Azimutal- und Torsionsschwingungen	52
3.4.4.	Beispiel: Molekültyp $XY_3(D_{3h})$	53
3.4.5.	Zur Vermeidung des Redundanzproblems	54
4.	Aussagen und Vereinfachungen bei symmetrischen Molekülen	54
4.1.	Gruppentheoretische Grundbegriffe	54
4.2.	Darstellung einer Gruppe, Charakter einer Darstellung und Sätze über Charaktere	55

4.3.	Symmetrioperationen und -elemente – Symmetrie- oder Punktgruppen . . .	56
4.3.1.	Symmetrioperationen und Symmetrieelemente	56
4.3.2.	Symmetrie- oder Punktgruppen	57
4.3.3.	Zur Klassifikation der Moleküle nach Symmetriegruppen nach <i>Zeldin</i> . . .	57
4.4.	Reduzible und irreduzible Charaktere	57
4.4.1.	Reduzible Charaktere	59
4.4.2.	Irreduzible Charaktere – Schwingungstypen	61
4.5.	Zahl der Schwingungen eines Punktsystems	63
4.6.	Auswahlregeln für Ultrarot- und Raman-Spektren	66
4.6.1.	Auswahlregeln für Ultrarotspektren	66
4.6.2.	Auswahlregeln für Raman-Spektren	67
4.7.	Zur Aufstellung der Symmetriekoordinaten	69
4.7.1.	Formel zur Berechnung von Symmetriekoordinaten bei Nichtentartung	70
4.7.2.	Zur Aufstellung von Symmetriekoordinaten bei Entartung	72
4.8.	Faktorisierung der Säkulargleichung – Energiematrizen G und F für Symmetriekoordinaten	73
4.8.1.	Herleitung	73
4.8.2.	Zur Aufstellung der Formelsätze für die Kraftkonstantenberechnung eines 3-atomigen Moleküls der Symmetriegruppe C_{2v}	74
4.9.	Zur Berechnung einzelner Elemente der Symmetrienergiematrizen F und G . .	76
4.9.1.	Vereinfachte Aufstellung der Elemente der Symmetrienergie- matrizen für vollsymmetrische Schwingungstypen	76
4.9.2.	Weitere Regeln zur Aufstellung der Elemente von Symmetrienergiematrizen	79
4.9.3.	Symmetriekraftkonstanten als erweiterte Valenz- und Deformationskraftkonstanten	79
5.	<i>Molekülkraftkonstantenberechnung als inverses algebraisches Eigenwertproblem</i>	81
5.1.	Die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix F als eine Umkehrung des allgemeinen algebraischen Eigenwertproblems	81
5.2.	Eigenschaften der Kraftkonstantenmatrix F	82
5.3.	Fallunterscheidungen des allgemeinen inversen Eigenwertproblems	85
6.	<i>Berechnung von n Kraftkonstanten aus der Säkulargleichung bei n gemessenen Frequenzen</i>	89
6.1.	Zahl der Lösungen der Diagonalmatrix F_{diag}	89
6.2.	Analytische Berechnung von F_{diag} für $n = 2$	90
6.3.	Iterative Berechnung von F_{diag} für $n = 3$	91
6.3.1.	Berechnung von F_{diag} für $n = 3$ aus einer Gleichung 6. Grades – Variante von <i>Ruth</i> und <i>Philippe</i>	91
6.3.2.	Graphische Bestimmung von F_{diag} für $n = 3$ nach <i>Heinrich</i> – Variante von <i>Mai</i>	93
6.4.	Iterationsverfahren zur Berechnung von F_{diag} für $n \geq 4$	94
6.4.1.	Verfahren von <i>Downing</i> und <i>Householder</i>	95
6.4.2.	Verfahren von <i>Uhlig</i>	96
6.4.3.	Verfahren von <i>E. Schmid</i>	97
6.4.4.	Verfahren von <i>Mann</i> , <i>Shimanouchi</i> , <i>Meal</i> und <i>Fano</i>	98
6.4.5.	Einfache Kopplungsstufenverfahren	99
6.4.6.	Verfahren von <i>Mai</i>	100

7.	<i>Berechnung von $n(n+1)/2$ durch Extremalvorschriften festgelegten Kraftkonstanten</i>	102
7.1.	Berechnung von $n(n+1)/2$ zu einer Ausgangslösung nächstgelegenen Kraftkonstanten	102
7.1.1.	Vorschlag von <i>Taylor</i>	103
7.1.2.	Verfahren von <i>Torkington</i>	103
7.1.3.	Einfaches Probier- oder Abtastverfahren	103
7.1.4.	Verfahren der nächsten Lösung – Entkopplungslösung als Ausgangs- oder Näherungslösung	104
7.1.5.	Newtonsches Iterationsverfahren – Kopplungsstufenverfahren	108
7.1.6.	Verfahren der Parameterdarstellung nach <i>Pulay</i> und <i>Török</i>	113
7.2.	Extremalvorschriften für die Kraftkonstantenmatrix <i>F</i>	116
7.2.1.	Verfahren von <i>Strey</i>	116
7.2.2.	Extremalbeziehungen von <i>Strey</i> und <i>Klauss</i>	117
7.2.3.	Obere und untere Grenzen von Kraftkonstanten nach <i>Freeman</i>	118
7.3.	Extremalvorschriften bezüglich der inversen Matrix der kinetischen Energie <i>G</i>	119
7.3.1.	Extremalverfahren von <i>Billes</i>	119
7.4.	Extremalvorschrift für Koordinatensysteme	122
7.4.1.	Extremalvorschrift für die dichteste Übertragung	122
7.5.	Extremalvorschriften für die Potentialfunktionen	123
7.5.1.	Spezielle Potentialenergieverteilungen nach <i>Becher</i> und <i>Ballein</i>	123
7.5.2.	Anmerkung zur Potentialenergieverteilung $V_1(F_{22}) = -2V_1(F_{12})$ von <i>Becher</i> und <i>Ballein</i> nach <i>Pfeiffer</i>	124
7.5.3.	Zusammenhänge und Verallgemeinerungen	125
7.6.	Extremalvorschriften für die Eigenvektormatrix <i>L</i>	126
7.6.1.	Methode der charakteristischen Valenzkoordinatensätze nach <i>Herranz</i> und <i>Castano</i>	126
7.6.2.	Verfahren von <i>Müller</i>	127
7.6.3.	$L^{(0)}$ -Methode von <i>Alix</i>	131
7.7.	Extremfall der Eigenwertmatrix	132
7.8.	Einige Vergleiche	135
8.	<i>Einige Anwendungen</i>	136
8.1.	Verwendung der Kraftkonstantenrechnung zur Frequenzzuordnung	136
8.2.	Zur Berechnung von Kraftkonstanten von Molekulkristallen	137

2. Unterabschnitt: Zusätzliche Verwendung von Schwingungsfrequenzen isoter Moleküle

9.	<i>Vollständige Berechnung aller $n(n+1)/2$ Kraftkonstanten für $n \geq 2$ durch zusätzliche Schwingungsspektren isoter Moleküle</i>	139
9.1.	Zur Gleichheit der Kraftkonstantenmatrizen isoter Moleküle	139
9.2.	Relationen zwischen isotopen Molekülen	141
9.2.1.	Produktregel	141
9.2.2.	Eine Differenzenbeziehung	141
9.2.3.	Summenregeln	142
9.2.4.	Weitere Isotopenregeln	143

10. Vereinfachte Berechnung von Kraftkonstanten bei nichtsymmetrischen und symmetrischen Molekülen durch geeignete Isotopensubstitutionen	144
10.1. Isotopenreduktionsverfahren	144
10.1.1. Verschiedene Schwierigkeiten bei der Berechnung der Kraftkonstanten größerer Moleküle	144
10.1.2. Reduktionsmethode mit geeigneten Isotopensubstitutionen	144
10.2. Vergleich mit der gruppentheoretischen Methode	146
10.3. Anwendungen	147
10.3.1. Vollständig linear lösbare Fälle	147
10.3.2. Reduktion auf 2 Kraftkonstanten	147
10.3.3. Als Näherungsformel, Ausgangslösung, Auswahlregel und Zuordnungshilfe	149
11. Allgemeine Rechenverfahren für Kraftkonstanten bei zusätzlichen Isotopenfrequenzsätzen	149
11.1. Berechnung der Kraftkonstantematrizen für $n = 2$	149
11.1.1. 2 Lösungen bei Vorgabe eines zusätzlichen Isotopenfrequenzsatzes	149
11.1.1.1. Formelsatz	150
11.1.1.2. Fallunterscheidungen und Lösbarkeitsbedingungen	151
11.1.1.3. Der singuläre Fall $K_5 = 0$	152
11.1.2. Zur Auswahl einer Kraftkonstantenmatrix	152
11.1.3. Eine Lösung bei Vorgabe von 2 zusätzlichen Isotopenfrequenzsätzen.	154
11.2. Rechenverfahren für $n = 3$	155
11.2.1. Für 2 isotope Moleküle	155
11.2.1.1. Iterative Berechnung von F nach <i>Newton</i>	156
11.2.1.2. Zur Aufstellung einer Ausgangslösung	158
11.2.2. Für 2 außenatomsubstituierte Moleküle $XYZ(C_3)$	158
11.2.2.1. Einfaches Iterationsverfahren für die 4 Kraftkonstanten f_{11}, f_{22}, f_{33} und f_{12} mit $f_{13} = f_{23} = 0$	158
11.2.2.2. $f_{11}f_{22}f_{33}$ als Funktion von f_{33}	159
11.2.2.3. Aufbaukonstruktionen von Kraftkonstanten	160
11.2.3. Für mehr als 2 isotope Moleküle	162
11.3. Zahl der Lösungen der Kraftkonstantenmatrix F	162
11.3.1. Allgemeine Darstellung	162
11.3.2. Für ein spezielles inverses Eigenwertproblem	163
11.4. Zur Auswahl der physikalischen Lösung von F	164
11.4.1. Exakte Auswahlregeln	164
11.4.2. Näherungsauswahlregeln	165
11.5. Iterationsverfahren für höhere Ordnungen	165
11.5.1. Die Kopplungsstufenverfahren	165
11.5.2. Frequenzgangverfahren	166
11.5.2.1. Zur Aufstellung einer Ausgangslösung	167
11.5.2.2. Auswahlregeln	169
11.5.2.3. Veranschaulichung und Anwendungsbeispiel	169
11.5.3. 3 Verfahren von <i>Johansen</i>	170

3. Abschnitt: Zur Kraftkonstantenberechnung aus weiteren experimentellen Daten nach der Quantenmechanik

12. Zentrifugaldehnungseffekt	174
12.1. Zweiatomiges Molekül XY	174
12.2. Zur allgemeinen Theorie	176

12.3. Zur praktischen Berechnung der Zentrifugaldehnungskonstanten	178
12.3.1. Formelsatz zur Berechnung der Matrix t	178
12.3.2. Beispiel $\text{XY}_2(C_{2v})$	180
12.3.3. Zahlenbeispiel H_2O	181
12.4. Die Energie eines nichtstarrten Rotors im Zusammenhang mit den Zentrifugaldehnungs- und störungskonstanten	181
12.5. Anwendungsbeispiel $\text{XYZ}(C_{\infty v})$ – Zahlenbeispiel OCS	184
13. Coriolis-Kopplung	187
13.1. Quantentheoretische Behandlung und allgemeine Ergebnisse	187
13.1.1. Der Hamilton-Operator	187
13.1.2. Coriolis-Wechselwirkung und I-Aufspaltung	188
13.1.3. Der symmetrische Rotator – Der sphärische Rotator	189
13.2. Zur klassisch-physikalischen Matrixdarstellung der Coriolis-Konstanten	190
13.3. Molekülbeispiel $\text{XY}_2(C_{2v})$	194
13.4. Zahlenbeispiele NO_2 , FCN und SO_3	195
14. Schwingungsamplituden	197
14.1. Zur experimentellen Bestimmung	197
14.2. Quantentheoretische Berechnung der mittleren Schwingungsamplitude eines 2-atomigen Moleküls	197
14.3. Erweiterung auf vielatomige Moleküle	199
14.4. Matrizendarstellung der Schwingungsamplituden – Zusammenhänge mit der Kraftkonstantenmatrix F	199
14.5. Isotopenregeln	201
14.6. Zur Berechnung der Amplitudenmatrix	202
14.7. Einige explizite Berechnungen und Zahlenbeispiele	202
14.7.1. Typ $\text{XY}_2(C_{2v})$ – Zahlenbeispiel NO_2	202
14.7.2. Zur Kraftkonstantenberechnung aus Schwingungsamplituden, dargestellt am $\text{XY}_4(T_d)$ und OsO_4	205
15. Trägheitsdefekt	206
15.1. Experimenteller Befund	206
15.2. Theoretische Behandlung und Ergebnisse	207
15.3. $\text{XY}_2(C_{2v})$ -Molekültyp als Beispiel	208
15.3.1. Formelsatz	208
15.3.2. Zusammenhang mit den Kraftkonstanten	209
15.3.3. H_2O -Molekül als Zahlenbeispiel	209
16. Raman-Intensitäten	210
16.1. Vorbemerkungen	210
16.2. Aus der Theorie der Raman-Intensitäten	210
16.3. Anwendungsbeispiel $\text{XY}_4(T_d)$	211
16.3.1. Formeln	211
16.3.2. Zahlenbeispiel: $\text{CCl}_4(T_d)$	212
17. Rechenverfahren mit weiteren Molekülgrößen	213
17.1. Der Fall der Ordnung $n = 2$	213
17.2. Verfahren für höhere Ordnungen von n	214
17.2.1. Methode von <i>Strey</i> und <i>Klauss</i>	214
17.2.2. Methode von <i>Hüttner</i>	214

17.2.3.	Erweiterte Parameterdarstellung nach <i>Pulay</i> und <i>Török</i>	214
17.2.4.	Erweiterte Kopplungsstufenverfahren	215
17.2.5.	Verallgemeinertes Verfahren von <i>Mann</i> , <i>Shimanouchi</i> , <i>Meal</i> und <i>Fano</i>	215

2. Teil: Kraftkonstantenberechnung aus physikalischen Konstanten nach der Quantenmechanik

18.	<i>Quantentheoretische Absolutberechnungen von Bindungsabständen, -winkeln, -energien und Kraftkonstanten</i>	216
18.1.	Die Grundgleichungen der quantentheoretischen ab-initio-Berechnungen mit der <i>Schrödinger</i> -Gleichung und dem <i>Pauli</i> -Prinzip	217
18.2.	Zur Berechnung der Energiehyperflächen mit <i>Gauß</i> -Funktionen nach dem SCF-MO-LCGO-Verfahren	220
18.3.	Zur Berechnung von Gleichgewichtsabständen, Valenzwinkeln, Schwingungsfrequenzen, Kraftkonstanten und Bindungsenergien aus den Energiehyperflächen	222
18.4.	Zahlenbeispiele	223
18.4.1.	Das 2-atomige Ion OH^-	223
18.4.2.	Zusammenstellung einiger Berechnungen	225
18.5.	Kräftermethode von <i>Pulay</i>	225
18.5.1.	Kartesische Kräfte	225
18.5.2.	Innere Kräfte	228
18.5.3.	Zur Berechnung der Gleichgewichtskonfiguration mit einer abgeschätzten Kraftkonstantenmatrix	229
18.5.4.	Zur praktischen Durchführung und Besonderheiten	229
18.5.5.	Zahlenbeispiele	230

3. Teil: Nichttheoretische empirische Interpolationsrelationen zwischen Kraftkonstanten und verschiedenen Molekülgrößen

19.	<i>Empirische Zusammenhänge der Kraftkonstanten mit observablen Molekülgrößen</i>	231
19.1.	Bindungsabstand – <i>Badger</i> -Regel	231
19.2.	Dissoziationsenergie	232
19.3.	Elektronegativität – <i>Gordy</i> -Regel	233
19.4.	Kovalente Radien und Zahl der Valenzelektronen – <i>Williams</i> -Regel	234
20.	<i>Zur näherungsweisen Bestimmung der Bindungsordnung als nichtobservabler Molekülgröße nach Siebert</i>	234
20.1.	Empirische Formel zur Berechnung von Kraftkonstanten idealer Einfachbindungen aus Kernladungszahlen und Hauptquantenzahlen – <i>Sieberts</i> che Produktregel	234
20.1.1.	Erweiterung nach <i>Goubeau</i>	236
20.2.	Bindungsgradberechnungen nach <i>Siebert</i>	237
20.3.	Anwendungen und Ergebnisse	239
20.3.1.	Bindungsgrad der SO-Bindung von SO_2	239
20.3.2.	Zusammenstellung einiger Bindungsgrade	239
20.4.	Einige allgemeine Ergebnisse	240

Anhang

21. Formelzusammenstellung	242
21.1. Zusammenstellung der Formelsätze für die Kraftkonstantenberechnung einfacher Moleküle	242
21.1.1. 2-atomige Moleküle	242
21.1.2. 3-atomige Moleküle	243
21.2. Literaturnachweis zur Kraftkonstantenberechnung komplizierter Moleküle	249
21.3. Formelsätze zur Kraftkonstantenberechnung einiger häufiger Molekülsysteme	253
21.3.1. Probleme bis zur Ordnung $n = 2$ ($X_4(T_d)$, $X_2Y_2(D_{\infty h})$, $XY_3(D_{3h})$, $XY_3(C_{3v})$, $XY_4(D_{4h})$, $XY_4(T_d)$, $XY_6(O_h)$)	253
21.3.2. Probleme bis zur Ordnung $n = 3$ ($Y_2XZ(C_{2v})$, $ZXY_3(C_{3v})$)	256
22. Tabellen	257
22.1. Massen und reziproke Massen von Atomen und Isotopen	257
22.2. Zur Umrechnung von Schwingungswellenzahlen in Eigenwerte	262
22.3. Kraftkonstanten einfacher Moleküle bei hinreichend vielen Ausgangsdaten	282
22.3.1. Ordnung $n = 1$: $XX(D_{\infty h})$, $XY(C_{\infty v})$, $XY_2(D_{\infty h})$, $X_4(T_d)$	282
22.3.2. Literatur zu den Ordnungen $n = 2$ und 3	284
22.3.3. Ordnung $n = 2$: $XYZ(C_{\infty v})$, $XY_2(C_{2v})$, $YXXY(D_{\infty h})$, $XY_3(D_{3h})$, $XY_3(C_{3v})$, $XY_4(T_d)$, $XY_6(O_h)$	287
22.3.4. Ordnung $n = 3$: $XYZ(C_s)$, $XY_2Z(C_{2v})$, $ZXY_3(C_{3v})$	295
Literaturverzeichnis	298
Substanzregister	314
Systemregister	316
Sachregister	317