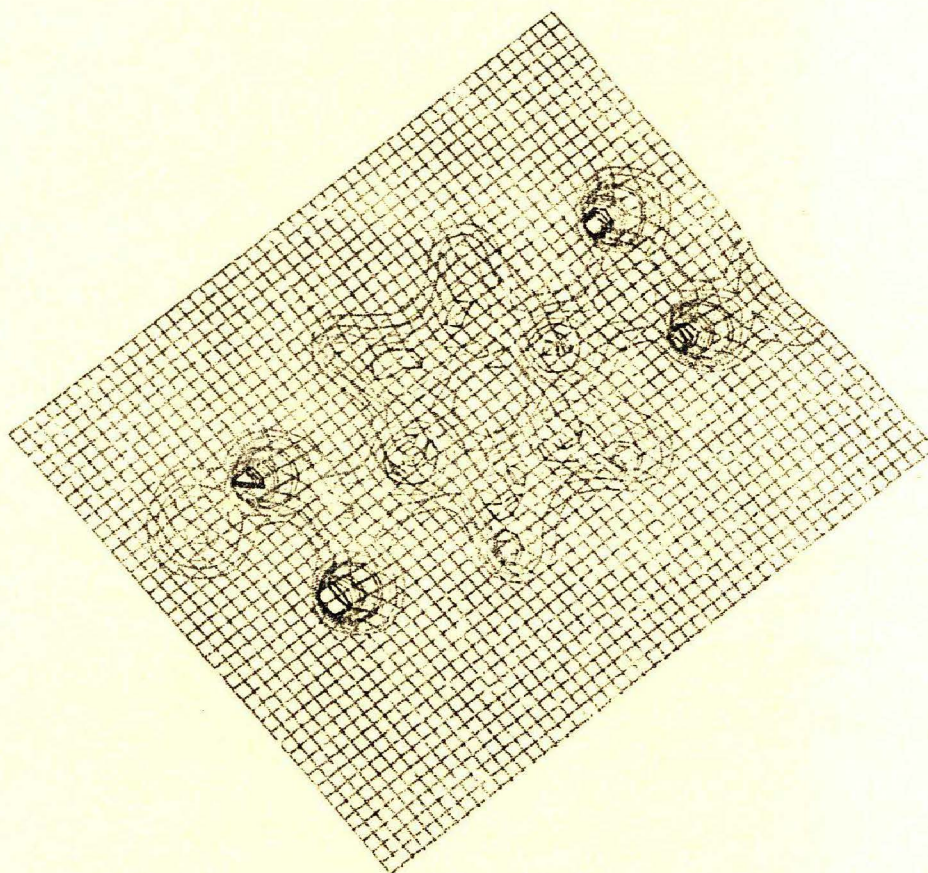


EissDo 94 / 61

Bestimmung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von
linearen organischen Polymeren durch ab initio- und
spektroskopische Methoden



Detlef Keller

UB Dortmund



01425815MM

Bestimmung der Struktur–Eigenschaftsbeziehungen von
linearen organischen Polymeren durch ab initio– und
spektroskopische Methoden

von der Abteilung Chemie
der Universität Dortmund

genehmigte
Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.–Chem. Detlef Keller
aus Hagen

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Bleckmann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Geiger

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juni 1994

UNIV.-BIBL.
DORTMUND

DisaDo 94 / 0061

Die vorliegende Arbeit entstand von März 1990 bis Mai 1994 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. P. Bleckmann.

Herrn Prof. Dr. P. Bleckmann danke ich für die interessanten Problemstellungen sowie für seine stetige Unterstützung und Förderung.

Herrn Prof. Dr. A. Geiger danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Mein Dank gilt Frau Dipl. -Chem. P. Breitenbach sowie den übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein- Westfalen danke ich für die Bewilligung eines Promotionsstipendiums. Der Rechnerkommission des Landes NRW danke ich für die Möglichkeit, den Landesvektorrechner in Aachen zu benutzen. Den Firmen Bayer und Du Pont danke ich für Probenmaterial.

1. Berichterstatter : Prof. Dr. P. Bleckmann
2. Berichterstatter : Prof. Dr. A. Geiger

A man should never be ashamed to own he has been in the wrong
which is but saying in other words,
that he is wiser today than he was yesterday.

– Jonathan Swift –

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	7
2.1	Quantenmechanische Grundlagen	7
2.2	Populationsanalysen und Basissatz- Superpositionsfehler (BSSE)	10
2.3	Analytische Gradienten und zweite Ableitungen der Hartree- Fock- Energie zur Bestimmung von Molekülkraftkonstanten, Infrarot- und Ramanintensitäten	12
2.4	Normalkoordinatenanalyse	14
2.4.1	Verbesserung der berechneten Wechselwirkungspotentiale durch Hinzufügen der Schwingungsenergien	18
2.5	Bedeutung der N-H...O=C- Potentialfunktion und der Modellsubstanz Formamid	20
2.6	Bedeutung von Polyamid-6 (Nylon-6) und Polyethylenterephthalat (PET)	26
3	Methoden- und Programmentwicklung	31
3.1	Übertragung von ab initio- berechneten Kraftkonstanten in das Basissystem innerer Koordinaten	31
3.2	Neu entwickelte FORTRAN- Programme	33
3.2.1	Visualisierung von berechneten Elektronendichten in Molekülen und Molekülkristallen mit computergrafischen Systemen	33
3.2.2	Darstellung der berechneten Spektren	36
3.2.3	Anwendung der Simplex- Strategie zur Bestimmung von Skalierungsfaktoren für Kraftkonstanten und von Parametern in intermolekularen Potentialen	37
4	Einfluß der H- Brückenbildungsdynamik auf die Modellsubstanz Formamid	40
4.1	Schwingungsanalysen des Formamid -Monomers und -Dimers; Vergleich mit herkömmlichen Methoden	42
4.2	Einfluß der H- Brückenbindung auf die Aggregatbildung und Schwingungsdynamik von Formamid (Simulation des flüssigen Zustandes)	46
4.2.1	Amid VII : eine für die Amidgruppe charakteristische neue Bande im Ferninfrarot	54
4.3	Ergebnisse der Mulliken- Populationsanalyse	56
4.4	Änderungen der berechneten Bindungsordnungen und Bindungslängen bei der Ausbildung des verbrückten Systems	60
4.5	Einfluß der H- Brückenbildung auf die Molekülorbitale des Formamid-Dimers	64
4.6	HF- SCF- Energien	70
5	Die Potentialfunktion der NH...O=C- Wasserstoffbrücke	72
5.1	Anwendung der Simplex-Strategie zur Bestimmung von Parametern in Wechselwirkungspotentialen aus Energiewerten und Kraftkonstanten	74
5.2	Einfluß der erfaßbaren Fehlergrößen auf die H- Brückenenergie; Dreikörper- und höhere Wechselwirkungen	81

6	Normalkoordinatenanalyse und berechnetes Spektrum von Nylon-6	86
6.1	Interpretation der Schwingungsspektren der Polyamide	90
7	Normalkoordinatenanalyse und berechnetes Spektrum von Polyethylenterephthalat (PET)	98
7.1	Interpretation der PET-Spektren	102
7.2	Darstellung der Gitterschwingungen des PETs	106
8	Anwendung bekannter Kraftfeld- und ab initio- Methoden auf die Bestimmung der Schwingungsspektren und elektronischen Eigenschaften organischer Verbindungen	109
8.1	Frequenzberechnungen mit Hilfe von Kraftfeldmodellen	109
8.2	Leitfähigkeitsberechnungen an Polypyrrol, Polythiophen und Polybenzothiophen unter Berücksichtigung der Periodizität	110
9	Experimenteller Teil	114
9.1	Spektrenaufnahme und Synthesen	114
9.2	Benutzte Hard- und Software	119
10	Zusammenfassung und Ausblick	121
11	Anhang	123
11.1	Anhang A : Kraftfeld für die Schwingungsberechnung des Formamid- Monomers und -Dimers	123
11.2	Anhang B: Kraftkonstanten und Z- Matrix für die Normalkoordinatenanalyse des Nylon-6	129
11.3	Anhang C: Kraftkonstanten und Z- Matrix für die Normalkoordinatenanalyse des Polyethylenterephthalats	137
11.4	Anhang D: Schwingungsfrequenzen aus Kraftfeldberechnungen	144
11.5	Anhang E : Basissatz für HF/6-31G** -Rechnungen	146
11.6	Anhang F : Einheiten und Konvertierungsfaktoren	148
12	Literatur	150

Abbildungsverzeichnis

1	Formelbilder der Polyamid-6- und Polyethylterephthalatkette	6
2	Allgemeine Darstellung der inneren Koordinaten	14
3	Fließschema des Programmablaufs einer Normalkoordinatenanalyse	17
4	Netzwerk des H- Brückensystems im kristallinen Formamid	24
5	Dimere des Formamids	25
6	Elementarzelle von Nylon-6 mit berechneten Wasserstoffpositionen	27
7	Elementarzelle von Nylon-6,6 mit berechneten Wasserstoffpositionen	28
8	Elementarzelle des Polyethylterephthalats	29
9	Elektronendichteverteilung in der O...H- Brücke	34
10	Unsymmetrisches Doppelminimumpotential für die N-H...O=C- Brücke	35
11	Grafische Darstellung der Simplex-Methode	38
12	Symmetrische bzw. unsymmetrische H- Brückenbildung des Formamids	41
13	Berechnetes Spektrum des Formamid- Monomers	42
14	Matrixisolationsspektren des Formamid- Monomers	44
15	Experimentelles Infrarot- und Raman- Spektrum des flüssigen Formamids	47
16	Berechnete Raman- und IR- Spektren des Formamid- Dimers	48
17	Vereinfachtes Modell des flüssigen Ameisensäureamids	50
18	Superposition der Einzelspektren unterschiedlicher Formamid- Tetramerer	51
19	Veränderung der N-H- Valenzschwingungsbande	52
20	Veränderung der C=O- Valenzschwingungsbande	53
21	FIR- Spektrum des flüssigen Formamids	54
22	Veränderung des Schwingungsspektrums der H...O- Valenzschwingung	55
23	Änderungen der Elektronendichten	57
24	Dynamik der H-Brückenbildung	58
25	O=C-, C-N- u. O...H- Bindungsordnungen	61
26	C=O- und N-H- Bindungslängen	62
27	C-N Bindungslängen	63
28	MO-Schema für das Monomer und Dimer des Formamids	65
29	Energieänderungen der Orbitale bei der Dimerisierung	66
30	Visualisierung der H- Brückenorbitale	68
31	Anteil der Atomorbitale an den H- Brückenorbitalen	69
32	Änderungen der SCF- Energieanteile durch die H- Brückenbildung	70
33	Dimerisierungsenergien des Formamid- Systems	73
34	Werte der Kraftkonstanten für die N-H...O=C- Brücke	75
35	Potentialverlauf der N-H...O=C- Bindungsenergie	78
36	Winkelabhängigkeit des N-H...O=C- Potentials	79
37	Orientierung der N-H...O=C- Atome in der H- Brücke	80
38	Geometrien der energetisch günstigsten Formamid- Trimere	84
39	Nylon-6 : Definition der inneren Koordinaten	86
40	Infrarotspektrum von Nylon-6 und Nylon-6,6	91
41	Raman-Spektrum des Polymers Nylon-6	92
42	Ferninfrarotspektrum von Nylon-6 und Nylon-6,6	93
43	Berechnete Schwingungsspektren des Polymers Nylon-6	94
44	Darstellung der Schwingungsformen (LX- Matrix 1)	95
45	Darstellung der Schwingungsformen (LX- Matrix 2)	96

46	Darstellung der Schwingungsformen (LX- Matrix 3)	97
47	PET : Definition der inneren Koordinaten	98
48	Schematische Darstellung für ein Fibrillensegment des PETs	102
49	Gemessenes Infrarot- und Ramanspektrum von PET	104
50	Berechnetes Infrarot- und Ramanspektrum von PET	105
51	Darstellung der Moden im Gitterschwingungsbereich des PETs (1)	107
52	Darstellung der Moden im Gitterschwingungsbereich des PETs (2)	108
53	Berechnete Bandstrukturen von leitfähigen Polymeren	112
54	Darstellung der Elektronendichten des Polypyrrols und Polybenzothiophens	113
55	Raman- Spektrum des festen Formamids bei -176° C	115
56	FIR- Spektrum von N-Ethylacetamid und von N-Methylpropionamid . . .	116
57	FIR- Spektrum von PET und Raman- Spektrum von Nylon-6,6	117
58	Definition der inneren Koordinaten des Formamid -Monomers und -Dimers	124
59	Z- Matrix für das Formamid- Dimer	125
60	Innerer und äußerer Valenzbereich einer 2p- Funktion	147

1 Einleitung

Die der Arbeit zugrundeliegende Zielsetzung ist die quantenmechanische und schwingungsspektroskopische Bestimmung von Strukturen und physikalisch-chemischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe.

Dazu mußten neue, auf ab initio-Methoden basierende Verfahren zur Berechnung intra- und intermolekularer Potentialfunktionen entwickelt werden.

Schon in den dreißiger Jahren waren Verfahren zur Berechnung der Normalschwingungen fest etabliert [1, 2, 3]. In der Folgezeit wurden auf der Grundlage dieser Methoden zahlreiche Normalkoordinatenanalysen durchgeführt, mit denen es möglich war, das Schwingungsverhalten einfacher Molekülsysteme aufzuklären.

Eine sichere Bestimmung vieler hundert unterschiedlicher Kraftkonstanten für ein einzelnes Molekül, wie es in dieser Arbeit durchgeführt wird, war mit den bisher üblichen Techniken aber nicht möglich.

In den letzten Jahren sind die Berechnungsverfahren von analytischen Ableitungen der elektronischen Energie nach Kernkoordinaten und elektrischen Feldern weiter entwickelt worden [4, 5, 6, 7]. Für die meisten Klassen von RHF-SCF (Restricted Hartree Fock – Self Consistent Field [8]) Wellenfunktionen existieren nunmehr auch die analytischen zweiten Ableitungen.

Das erlaubt nicht nur die Berechnung von Gleichgewichtsgeometrien, sondern auch von quadratischen Kraftfeldern und Schwingungsintensitäten durch ab-initio Rechnungen. Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich so spektroskopische Konstanten bestimmen, die mit experimentellen Daten verglichen werden können.

In Kapitel 3 wird gezeigt, wie aus den ab initio-Geometrien und Kraftfeldern die Eingangsparameter für die Normalkoordinatenanalyse erstellt werden.

Polyamid-6 (6-Polyamid, Nylon-6) und Polyethylenterephthalat (PET) sind die bedeutendsten synthetischen Faser- und Konstruktionswerkstoffe [9]. Um die Potentialfelder der beiden Polymeren zu bestimmen, war es notwendig, zwei neue Methoden zur Aufklärung der intra- und intermolekularen Kräfte einzuführen :

- die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix in internen, nicht redundanten Normalkoordinaten aus den zweiten Ableitungen der ab initio-Energien nach kartesischen Auslenkungen
- die Parameterisierung einer Potentialfunktion für die intermolekulare N-H...O=C-Brückenbindung durch gleichzeitige Anpassung an HF-Energie- und Kraftkonstantenwerte.

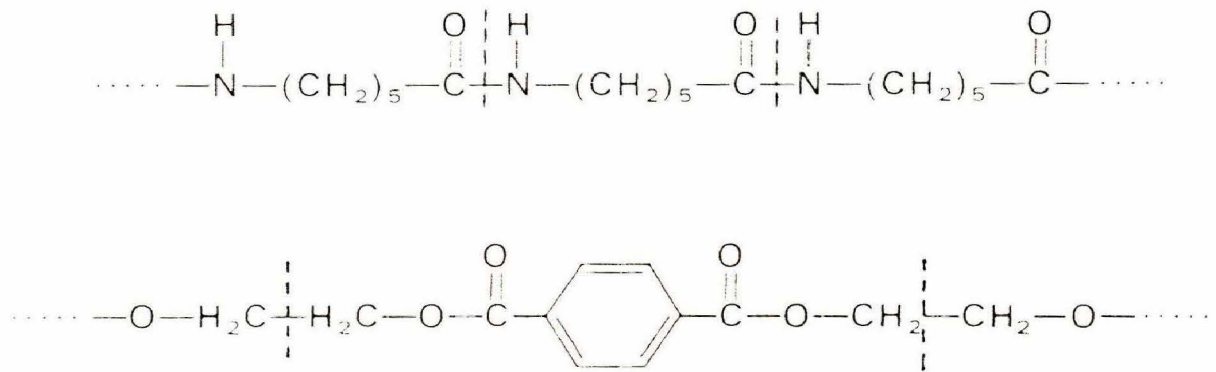


Abbildung 1: Formelbilder der Polyamid-6- (oben) und Polyethylterephthalatkette (unten)

Die intermolekularen Kräfte der Polyamide werden von den N-H...O=C- Wasserstoffbrücken dominiert. Da schon die Berechnung der Wechselwirkungen zwischen zwei einzelnen Polymerensträngen auf der Grundlage von ab initio- Berechnungen die heutigen Rechnerkapazitäten bei weitem überschreitet, wurde ein Zweikörperpotential für die durch N-H...O=C- Bindungen verbrückte Modellspezies Formamid entwickelt. Die obengenannte Wasserstoffbrücke ist auch wesentlich für die Eigenschaften der DNS und der Proteine verantwortlich und daher eine der wichtigsten intermolekularen Wechselwirkungen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Grundlagen der Quantenmechanik, Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse nicht wiederholt werden, da sie in einer Reihe von Monographien und Lehrbüchern ausführlich behandelt werden [10] – [21]. Bereits von mir veröffentlichte Ergebnisse [22] – [24] werden ebenfalls nicht mehr behandelt.

2 Grundlagen

2.1 Quantenmechanische Grundlagen

In der Basis der Atomorbitale besitzt der Energieerwartungswert E der Schrödingergleichung die folgende Form :

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 1/2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P'_{\mu\nu\lambda\sigma} \langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle + V_{Nuc} \quad (1)$$

$\mu\nu\lambda\sigma$ = Indizes der Molekülorbitale

$P_{\mu\nu}$ = Komponenten der Einteilchendichtematrix

$P'_{\mu\nu\lambda\sigma}$ = Komponenten der Zweiteilchendichtematrix

$h_{\mu\nu}$ = Ein- Elektronenintegrale (Kern- Elektron- Energie)

$\langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle$ = (Coulomb- u. Austauschintegrale : Zwei- Elektronenintegrale)

V_{Nuc} = Kern- Kern- Abstoßung

Die Dichtematrix (Koeffizientenmatrix) $P_{\mu\nu}$ ist durch

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2)$$

gegeben. Hierbei sind $c_{\mu i}$ und $c_{\nu i}$ die MO- Expansionskoeffizienten, welche sich aus der Darstellung der Molekülorbitale ϕ_i als Linearkombinationen von Atomorbitalen (Basisfunktionen χ) ergeben (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO):

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}; \quad \mu = 1, \dots, M \quad M = \text{Zahl d. Atomorbitale} \quad (3)$$

Eine einzelne Basisfunktion (contracted Gaussian) ist eine Linearkombination mehrerer an dem Atomkern zentrierter einzelner Gaussfunktionen (Gaussian primitives). Eine Beschreibung der eingesetzten Gaussfunktionen findet sich in Anhang E. Die Basisfunktion ähnelt den Orbitalen der freien Atome (AOs). Eine Basisfunktion des s- Typs (χ_{μ}) wird z.B. dargestellt durch :

$$\chi_{\mu} = \sum_{i=1}^N d_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} f^2 r^2} \quad (4)$$

N = Zahl der primitiven Funktionen, die die Basisfunktion bilden (Grad der Kontraktion)

$d_{i\mu}$ = Kontraktionskoeffizienten

- α_i = Exponent
 f = Skalierungsfaktor der Basisfunktion

Das Verfahren, die Expansionskoeffizienten zu bestimmen, beruht auf der Hartree–Fock–Theorie, welche auf der Variationsmethode basiert [25]. Die Viel–Elektronen–Wellenfunktion wird aus Molekülorbitalen in Form einer einzelnen Slater–Determinante dargestellt [26]. Im HF–Verfahren wechselwirkt jedes einzelne Elektron mit dem gemittelten Feld aller anderen Elektronen (es wird nur die Slaterdeterminante des Grundzustandes berücksichtigt). Für abgeschlossene Elektronenschalen fanden Roothaan [8] und Hall [27] einen Satz von algebraischen Gleichungssystemen zur Berechnung von $c_{\mu i}$.

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (5)$$

- $F_{\mu\nu}$ = Fockmatrix
 ε_i = Orbitalenergie des i -ten Elektrons
 $S_{\mu\nu}$ = Überlappungsmatrix

Die Elemente $F_{\mu\nu}$ der Fockmatrix in Gleichung 5 sind definiert als :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\lambda || \nu\sigma \rangle] \quad (6)$$

- $H_{\mu\nu}^{core}$ = kinetische und potentielle Energie eines Elektrons im Kernfeld
 $\langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle$ = Coulomb– Integrale
 $\langle \mu\lambda || \nu\sigma \rangle$ = Austauschintegrale

Da die Fockmatrix $F_{\mu\nu}$ ihrerseits über die Elemente der Dichtematrix $P_{\lambda\sigma}$ von den Koeffizienten $c_{\mu i}$ abhängt, wird das iterative self– consistent– field (SCF) Verfahren angewandt. Durch die sukzessive Änderung der AO– Koeffizienten werden die Molekülorbitale (und damit die Gesamtwellenfunktion) erhalten, welche die Energie des Systems minimieren. Zur Auswertung der sp– Integrale über Gaussfunktionen s. [28, 29, 30] ; zur Benutzung von Rys– Polynomen und der Berücksichtigung der Symmetrie s. [31, 32, 33, 34].

Störungsrechnungen

Für die Berechnung der quantenmechanischen Eigenschaften eines ungestörten Molekülsystems muß die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \text{Hamiltonoperator} \\
E &= \text{Erwartungswert der Energie} \\
\Psi &= \text{Atom-, bzw. Molekülorbitale}
\end{aligned}$$

gelöst werden. Führt man eine Störung ein, in diesem Falle durch ein angelegtes statisches, homogenes, elektrisches Feld, so erhält jedes Elektron eines Molekülsystems einen zusätzlichen Energiebetrag nach der Beziehung :

$$F_{El} = e * \vec{r} * \vec{E}_{Feld} \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
F_{El} &= \text{zusätzlicher Energiebeitrag durch E} \\
\vec{E}_{Feld} &= \text{elektrisches Feld mit der Feldstärke E} \\
e &= \text{Ladung des Elektrons} \\
\vec{r} &= \text{Ortsvektor des Elektrons}
\end{aligned}$$

Eine Änderung des elektrischen Feldes in Gleichung 8 führt zu einer Veränderung des Energiebetrages F_{El} :

$$\delta F_{El} = e * \vec{r} * \delta \vec{E}_{Feld} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial F_{El}}{\partial \vec{E}_{Feld}} \right) = e * \vec{r} \quad (10)$$

Für ein Molekül mit i Elektronen gilt :

$$F = \sum_i F_{El,i} = e * \sum_i \vec{r}_i * \vec{E}_{Feld} \quad (11)$$

Der zusätzliche Energiebeitrag F wird in den Hamiltonoperator des quantenmechanischen Verfahrens eingeführt :

$$(\hat{H} - F)\Psi = E''\Psi \quad (12)$$

Mit diesem veränderten Hamiltonoperator kann nun in der üblichen Weise etwa das induzierte Dipolmoment μ für verschiedene Auslenkungen einer Schwingungsbewegung berechnet werden.

Die Møller–Plesset–Störungsrechnung

Eine Hauptschwäche der traditionellen MO-Theorien ist, daß sie auf eine Slaterdeterminante und damit auf nur eine Elektronenkonfiguration (der des Grundzustands) beschränkt sind. So findet z.B. der Übergang von einem oder zwei Elektronen vom HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) in das LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) keine Berücksichtigung.

Seitdem sind unterschiedliche Verfahren, der ursprünglichen SCF-Wellenfunktion Anteile von angeregten Zuständen zuzumischen, entwickelt worden (s. z.B. [35, 36]).

Bei der Møller–Plesset–Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2, [37, 38]) wird im Rahmen einer post-SCF-Rechnung dem Umstand Rechnung getragen, daß die HF-Energie um den Betrag der Elektronenkorrelation verringert werden muß. Sie basiert auf der Rayleigh–Schrödinger many-body perturbation theory (RSMPT) und wurde von Pople und seinen Mitarbeitern in die Gaussian-Programme implementiert [39, 40]. Das MP2-Verfahren fußt auf der möglichst guten Beschreibung der virtuellen Orbitale durch die SCF-Wellenfunktion. Es werden nur doppelte Substitutionen der Elektronen von Grundzustandsorbitalen in die angeregten Zustände berücksichtigt [4]. Die ursprüngliche HF-Energie wird dabei um etwa die Hälfte der tatsächlichen Elektronenkorrelationsenergie korrigiert [41].

Um die Berechnungen zu vereinfachen, werden die Kernorbitale normalerweise nicht bei Konfigurationswechselwirkungen berücksichtigt.

2.2 Populationsanalysen und Basissatz–Superpositionsfehler (BSSE)

Die dreidimensionale Elektronendichtefunktion $p(r)$ ist so definiert, daß $p(r) dr$ die Wahrscheinlichkeit ist, ein Elektron in einem kleinen Volumenelement dr an einem Punkt r im Raum zu finden. Durch Normalisierung wird

$$\int p(r)dr = n \quad (13)$$

wobei n die Gesamtzahl der Elektronen ist. Üblicherweise werden die elektronischen Eigenschaften eines Systems durch an den Atomen zentrierte Punktladungen dargestellt (Monopole). Es gibt eine Reihe von Definitionen für die Ladungsaufteilung, worunter die von Mulliken [42], Löwdin [43] [44] sowie die ESP-Methode [45] [46] die bekanntesten sind. Bei der Mulliken–Populationsanalyse

$$\int p(r)dr = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n \quad (14)$$

werden die Elektronendichten der Nichtdiagonalkomponenten $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ (Überlappungspopulation) zu gleichen Teilen auf die beteiligten Basisfunktionen aufgeteilt.

Bei der Populationsanalyse nach Löwdin wird die Elektronendichte in den orthogonalisierten und an den Kernen zentrierten Atomorbitalen (natural orbitals) berechnet.

BSSE

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Atom A und Atom B ist nach der Formel

$$E_{int}(R) = E_{AB}(R) - (E_A + E_B) \quad (15)$$

definiert. E_A und E_B sind die absoluten Energien der isolierten Atome A und B. $E_{AB}(R)$ ist die absolute Energie, wenn die Atomkerne A und B den interatomaren Abstand R haben. Solange endliche atomare Basissätze zum Einsatz kommen, wird nach der Formel 15 ein falsches Ergebnis $E_{int}(R)$ berechnet. Dieser Basissatz- Superpositionsfehler (BSSE) resultiert aus der Tatsache, daß bei nicht unendlichen Entfernungen zwischen A und B der Basissatz von A den nicht kompletten Basissatz auf Atom B verbessert und umgekehrt [47]. Er tritt bei minimalen Basisätzen (z.B. STO-3G) sehr viel stärker in Erscheinung als bei aufwendigen Basissätzen (z.B. 6-31G*) mit split valence- und Polarisationsfunktionen [48]. Der Effekt kann bestimmt werden, indem man die kompletten Basissätze auf A und B beläßt, aber auf B (bzw. A) die Elektronen- und Kernladungen entfernt. Jetzt wird die Energie von A in Gegenwart leerer, sogenannter „ghost orbitals“ auf B (bzw. A) berechnet ($E_{A(B)}R$). Für die korrigierte Energie $E_{int,korr}$ erhält man so:

$$E_{int,korr}(R) = E_{AB}(R) - [E_{A(B)}(R) + E_{B(A)}(R)] \quad (16)$$

Der aufgezeigte Weg (counterpoise method) [49] kann auch benutzt werden, um Elektronendichten zu bestimmen, welche keine physikalische Ursache haben, sondern aufgrund der Mitbenutzung von Basissätzen auf den Atomen A und B zustande gekommen sind.

2.3 Analytische Gradienten und zweite Ableitungen der Hartree– Fock– Energie zur Bestimmung von Molekülkraftkonstanten, Infrarot– und Ramanintensitäten

Die Differentiation der HF– (Hartree– Fock) Energie nach dem Störparameter x (in diesem Fall Auslenkung der Kernkoordinate x) liefert [6] [50]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x} = & \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + 1/2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P'_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial \langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle}{\partial x} + \frac{\partial V_{Nuc}}{\partial x} \\ & - \sum W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \end{aligned} \quad (17)$$

$W_{\mu\nu}$ = energiegewichtete Dichtematrix

$S_{\mu\nu}$ = Überlappungsmatrix

Die energiegewichtete Dichtematrix $W_{\mu\nu}$ und die Überlappungsmatrix $S_{\mu\nu}$ werden definiert durch :

$$W_{\mu\nu} = \sum_i \varepsilon_i c_{\mu i} c_{\nu i}; \quad \varepsilon_i = \text{Orbitalenergie der MO's} \quad (18)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (19)$$

Wird der Ausdruck für den HF– Energiegradienten (d.h. die negativen Kräfte auf die Kerne) nach einem zweiten Störparameter differenziert (in diesem Fall einer Auslenkung der Kernkoordinate y), so erhält man die folgende Formel für die zweite Ableitung :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} = & \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + 1/2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P'_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial^2 \langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 V_{Nuc}}{\partial x \partial y} \\ & - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + 1/2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P'_{\mu\nu\lambda\sigma}}{\partial y} \frac{\partial \langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle}{\partial x} \\ & - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \end{aligned} \quad (20)$$

Die Ableitungen der Ein– und Zweielektronenintegrale können analytisch erfolgen [51] [52]. Die Ableitungen der Dichtematrizen ($\partial P_{\mu\nu}, \partial P'_{\mu\nu\lambda\sigma}, \partial W_{\mu\nu}$) und Molekülorbitalkoeffizienten ($c_{\mu i} c_{\nu i}$) werden nach der „coupled– perturbed Hartree– Fock– ” Methode (CPHF) gefunden [53, 54, 55, 56].

Zweite Ableitungen im Rahmen der Hartree– Fock– Theorie für Infrarot– und Ramanintensitäten

Die entsprechenden mathematischen Operationen zur Bestimmung der ersten und zweiten Ableitungen von SCF– Energien sind in Tabelle 1 dargestellt.

Molekulare Observable	notwendige Berechnung	physikalische Beziehung
Kräfte auf die Atomkerne (F)	Erste Ableitung der SCF– Energie nach den Kernkoordinaten r	$\frac{\partial U}{\partial r} = -F$
Kraftkonstanten (k)	Zweite Ableitungen der SCF– Energie nach den Kernkoordinaten r	$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = k$
Dipolmoment (μ)	Erste Ableitung der SCF– Energie nach den Komponenten E_r eines elektrischen Feldes	$\frac{\partial U}{\partial E_r} = \mu$
Infrarot–Intensität (I_{IR})	Erste Ableitung des Dipolmoments nach den Kernkoordinaten r	$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r \partial E_r}\right)^2 \sim I_{IR}$
Polarisierbarkeit (α)	Zweite Ableitungen der SCF– Energie nach den Komponenten E_r eines elektrischen Feldes	$\frac{\partial^2 U}{\partial E_r^2} = \alpha$
Ramanintensität (I_{Ra})	Erste Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Kernkoordinaten r	$\left(\frac{\partial^3 U}{\partial E_r^2 \partial r}\right)^2 \sim I_{Ra}$

Tabelle 1: zur Berechnung der molekularen Observablen notwendige mathematische Operationen

2.4 Normalkoordinatenanalyse

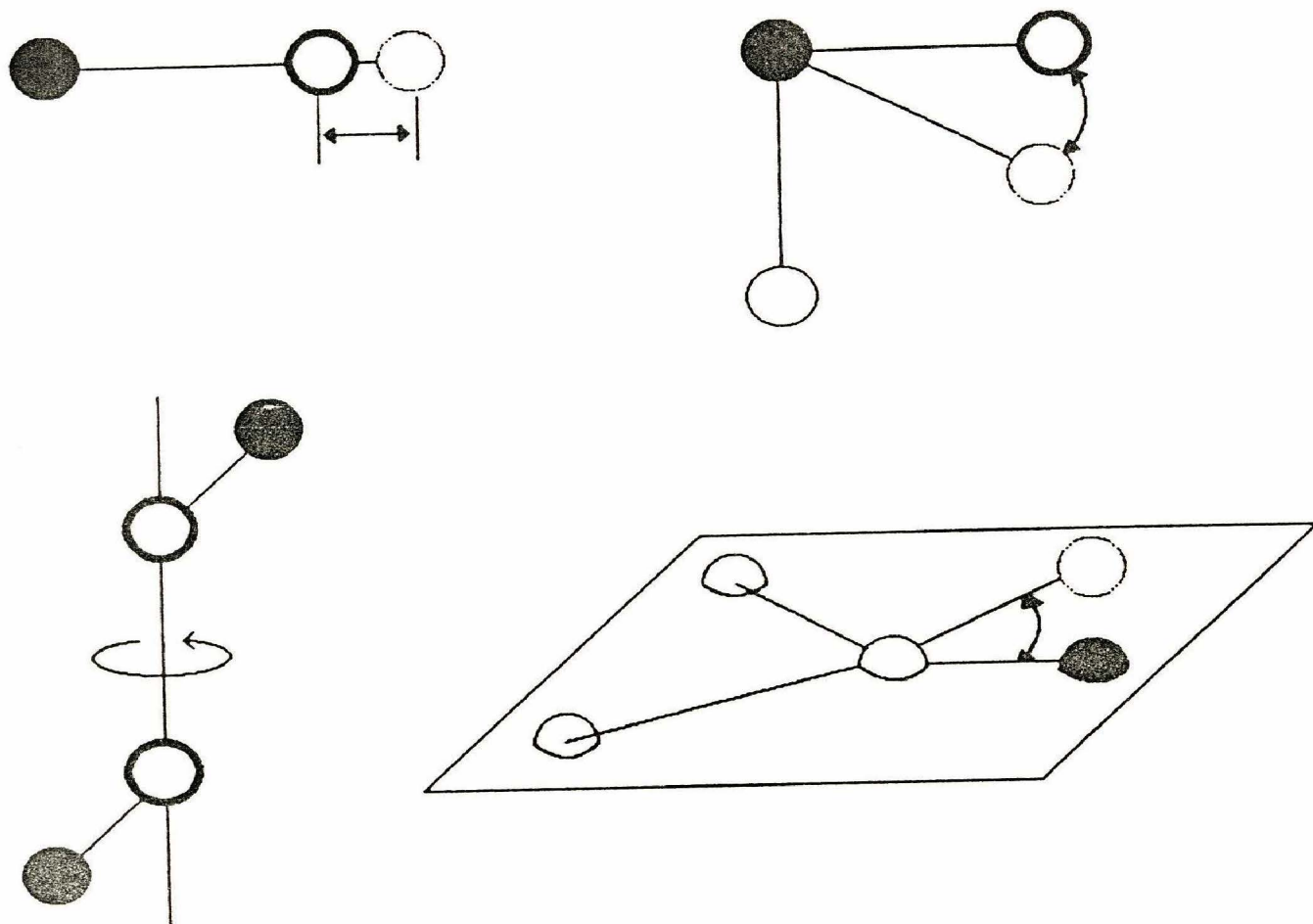


Abbildung 2: Allgemeine Darstellung der in der Schwingungsspektroskopie gebräuchlichen inneren Koordinaten. Von links nach rechts: Streckschwingung, Deformationsschwingung, Torsionsschwingung, out of plane- Schwingung. Das reale Spektrum ergibt sich aus der Kopplung der charakteristischen Gruppenfrequenzen.

Die spektroskopisch detektierbaren Schwingungsfrequenzen ergeben sich aus Bewegungen der Kerne. Da die analytische Form des Schwingungspotentials im allgemeinen nicht bekannt ist, wird V üblicherweise in einer Taylorreihe nach den Auslenkungs koordinaten (∂q_i) um die Gleichgewichtslage der Kerne entwickelt :

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \text{höhere Terme} \quad (21)$$

V_0 bezeichnet das Potential in der Gleichgewichtslage des Moleküls. In der Realität entspricht die Form des interatomaren Potentials mehr dem Morse- Potential als dem parabelförmigen Kurvenverlauf des harmonischen Oszillators. Bleiben die Schwingungsamplituden der Kerne aber klein genug (harmonische Näherung), kann man die Reihen-

entwicklung in Gleichung 21 nach dem 2. Glied abbrechen. Im Gleichgewicht erreicht die potentielle Energie V ihr Minimum, so daß für alle q_i gilt :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 = 0 \quad (22)$$

Gleichung 21 reduziert sich damit zu :

$$2V = \sum_{j=1}^{3n} \sum_{i=1}^{3n} F_{ij} q_j q_i \quad (23)$$

Die Koeffizienten F_{ij} sind die quadratischen oder harmonischen Kraftkonstanten im System der Basiskoordinaten q_i :

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_i}\right)_0 \quad (24)$$

In quantenchemischen Rechnungen wird die elektronische Energie nach den kartesischen Kernkoordinaten (s. Kap. 2.3) differenziert. Im ersteren Fall erhält man eine kartesische Kraftkonstantenmatrix F_x mit den Elementen :

$$F_{x,ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i}\right)_0 \quad (25)$$

Führt man die Kraftkonstantenmatrix $F_{x,ij}$ in die Basis der Massengewichtskoordinaten über (F_{xm}), so erhält man nach weiteren Umformungen die Eigenwertgleichung

$$(F_{xm} - E\Lambda) L = 0 \quad (26)$$

$$\begin{aligned} F_{xm} &= \text{massengewichtete Kraftkonstantenmatrix in} \\ &\text{kartesischen Koordinaten (3n * 3n)} \\ L &= \text{Eigenvektor (enthält die Schwingungsamplituden)} \\ \Lambda &= \text{Diagonalmatrix der Eigenwerte } \lambda_i \text{ von } F_{xm} \\ E &= \text{Einheitsmatrix} \end{aligned}$$

Nichttriviale Lösungen erhält man für das Gleichungssystem 26 aus

$$\det(F_{xm} - E\Lambda) = 0 \quad (27)$$

Sie lassen sich durch Diagonalisierung der F_{xm} - Matrix ermitteln. Die Schwingungsfrequenzen $\bar{\nu}_i$ können aus den Eigenwerten λ_i wie folgt berechnet werden :

$$\bar{\nu}_i = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_i} \quad (28)$$

Während die Lösung der Schwingungsgleichung 26 im kartesischen Koordinatensystem erfolgt, bezieht man die Kraftkonstanten meist auf physikalische Parameter des Systems, wie Valenzbindungen und Winkel. Daher und um von der Molekülorientierung im Raum unabhängig zu sein, müssen die kartesischen Koordinaten X in innere Koordinaten R linear transformiert werden :

$$R = BX \quad (29)$$

Die Elemente der Matrix B ergeben sich aus geometrischen Überlegungen zu den Längen- und Winkeländerungen während einer Schwingung. Man unterscheidet zwischen den in Abb. 2 angegebenen 4 Möglichkeiten. Zur Konstruktion von B sei auf die Literatur verwiesen [66] [16].

Die Transformation der Kraftkonstantenmatrix in inneren Koordinaten (F_R) in kartesischen Koordinaten (F_X) erfolgt ebenfalls durch die B - Matrix

$$B^T F_R B = F_X \quad (30)$$

Aufgrund der multiplen Lösungen für das inverse Eigenwertproblem (Gl. 26 und 27) gibt es unendlich viele Kraftkonstantensätze, die die gemessenen Frequenzen wiedergeben [57] [58]. Bei größeren Molekülen gelingt es daher im allgemeinen nicht, die unendlich vielen Möglichkeiten für die Aufstellung einer Kraftkonstantenmatrix auf eine einzige zu begrenzen. Der Hauptgrund dafür ist die fast unausweichliche Beschneidung der Zahl der Kraftkonstanten aufgrund fehlender experimenteller Daten [59].

Da es praktisch unmöglich ist, nur anhand der Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen zwischen alternativen Kraftfeldern zu unterscheiden, wird schon seit langem nach einer allgemeingültigen Methode zur Bestimmung der Kraftkonstanten, vor allem der Wechselwirkungskonstanten, gesucht.

Durchbrüche in dieser Richtung gibt es seit dem Ende der sechziger Jahre [60, 61, 62, 63]. Die Kraftkonstanten sind den (zunächst numerisch bestimmten) zweiten Ableitungen der Hartree- Fock- Energien nach den Auslenkungen der internen Koordinaten gleichzusetzen. Die weiterentwickelten Verfahren wurden Bestandteil allgemein benutzter Programme (z.B. [64, 65]).

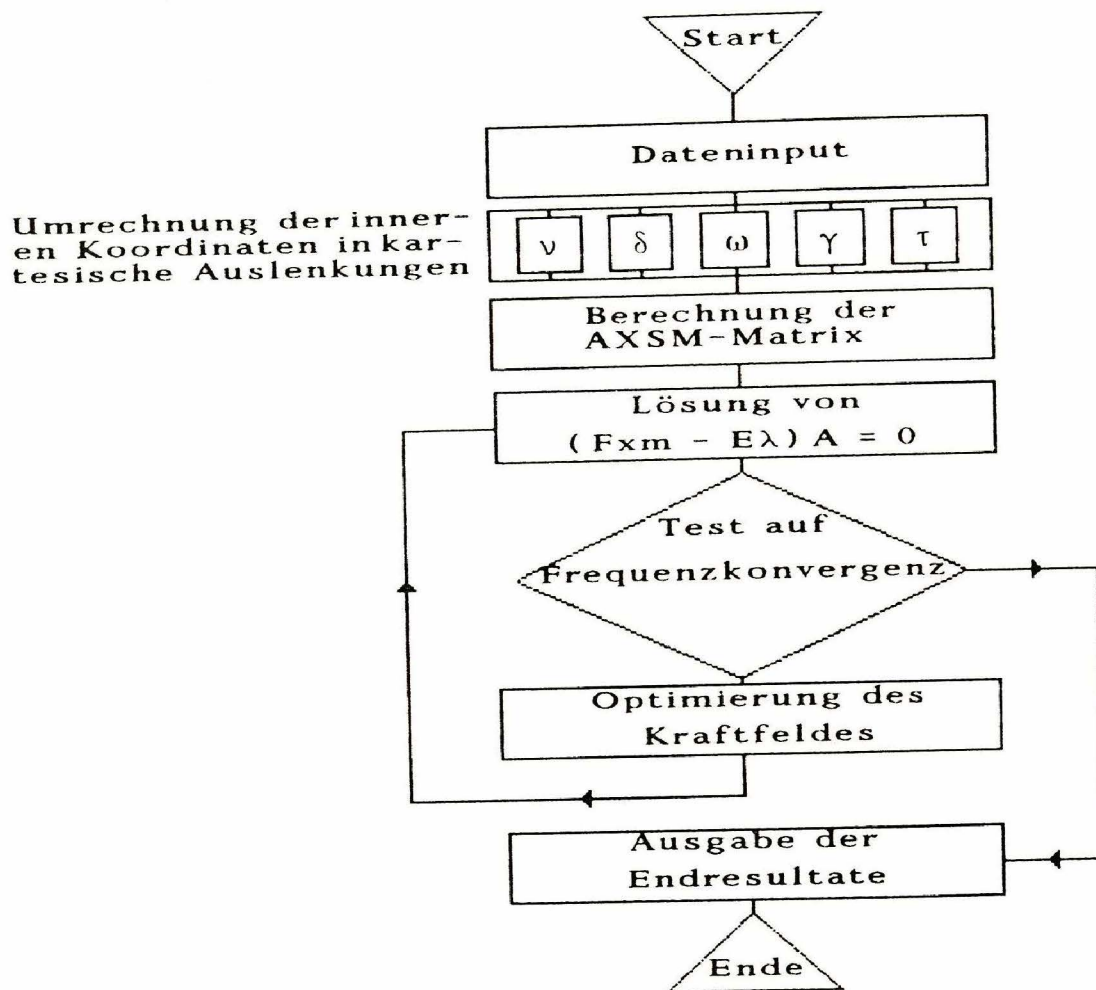


Abbildung 3: Fließschema des Programmablaufs einer Normalkoordinatenanalyse im Rechner (schematisch). im ersten Schritt wird das Potentialfeld in der Basis von inneren Koordinaten (Bindungslängen- und Winkeländerungen) eingegeben. Nach der Transformation in eine kartesische Basis folgt die Frequenzberechnung.

Die so berechneten Frequenzwerte können mit den experimentellen Spektren verglichen werden, aber eine sichere Zuordnung der Banden des Spektrums ist aufgrund der im Vergleich zur Schwingungsspektroskopie unterschiedlich definierten internen Koordinaten nicht möglich. Aus demselben Grund verbietet sich auch ein Vergleich der Kraftkonstanten.

Das ist insofern von Bedeutung, als die Quantenmechanik gegenüber den empirischen Molecular-Mechanics- und Molecular-Dynamics-Methoden (Kap. 8.1) präzisere Informationen liefert (allerdings auf Kosten von immer aufwendiger werdenden Rechnungen). Daher ist es ein Ziel die mit ab initio-Verfahren bestimmten Energie-, Geometrie- und elektronischen Daten in Form von einfachen Potentialfunktionen für die weniger rechenaufwendigen empirischen Verfahren nutzbar zu machen.

Auf die Einzelheiten der Normalkoordinatenanalyse (die einzelnen Schritte sind in Abb.3 dargestellt) soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Sie können aus Monographien [16] [66] und Aufsätzen [67, 58, 68] [69] – [73] entnommen werden.

Die Berechnung der Grundschrwingungen erfolgt unter Verwendung eines modifizierten Computerprogrammes [74] – [78] von T. Shimanouchi [79]. Unter den Beschränkungen des „giant molecule“-Models [80] ist dieses Programmsystem auch geeignet, um Probleme mit Translationssymmetrie zu behandeln (Polymere und Kristalle).

2.4.1 Verbesserung der berechneten Wechselwirkungspotentiale durch Hinzufügen der Schwingungsenergien

MO-Berechnungen beziehen sich auf einen hypothetischen bewegungslosen Grundzustand des Molekülsystems ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergie. Will man den Potentialverlauf der N-H...O=C- Wasserstoffbrückenbindung bei 298 K realistisch darstellen, müssen die Teilenergien (Rotations-, Translations- und Schwingungsanteile) unter Zugrundelegung der Boltzmannverteilung mit in die Rechnung einbezogen werden.

Ausgehend von der 0 K- Potentialoberfläche und unter Ausnutzung der Näherung des harmonischen Oszillators lassen sich die Vibrationsfrequenzen ν_i (Normalschwingungen) bestimmen. Man berechnet die Vibrations-, Rotations- und Translationsanteile der thermodynamischen Größen (beim Erhitzen des Systems von 0 auf T) nach den folgenden Gleichungssystemen [81] [82]:

$$E_{vib} = N_A * \sum_i (1/2)h\nu_i + h\nu_i * \exp(-h\nu_i/kT)/(1 - \exp(-h\nu_i/kT)) \quad (31)$$

E_{vib} = Schwingungsenergie

h = Planck- Konstante

ν_i = i-te Normalschwingungsfrequenz

k = Boltzmann- Konstante

Für die Moleküle in einem Mol muß E_{vib} mit der Avogadro- Zahl N_A (= Gaskonstante R/k) multipliziert werden.

Der erste Term in Gleichung 31 ergibt die Vibrationsenergie des Nullpunktes. Der zweite Term entspricht dem zusätzlichen Schwingungsanteil beim Temperaturanstieg von 0 K nach T .

$$E_{vib} = E_0 + E_{vib0 \rightarrow T} \quad (32)$$

$$E_0 = N_A * \sum_i (1/2)h\nu_i \quad (33)$$

$$E_{vib0 \rightarrow T} = N_A * \sum_i h\nu_i * \exp(-h\nu_i/kT)/(1 - \exp(-h\nu_i/kT)) \quad (34)$$

Die Schwingungsentropie S_{vib} ergibt sich aus :

$$S_{vib} = R * \sum_i (h\nu_i/kT) * \exp(-h\nu_i/kT)/(1 - \exp(-h\nu_i/kT)) - \ln(1 - \exp(-h\nu_i/kT)) \quad (35)$$

Rotations- und Translationsenergie eines nichtlinearen Moleküls

Bei $T > 0$ K werden die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade angeregt (Rotation des Moleküls um die X-, Y- und Z- Achse und Translation in X-, Y- und Z- Richtung). Unter der Annahme einer Equipartition der Energie werden die Rotations- und Translationsenergien (E_{rot} und E_{tra}) wie folgt berechnet :

$$E_{rot} = (3/2)RT \quad (36)$$

Für die Translationsenergie E_{tra} gilt :

$$E_{tra} = (3/2)RT \quad (37)$$

Für S_{rot} , die Rotationsentropie, ergibt sich

$$S_{rot} = (R/2) * \ln(I_A * I_B * I_C) + (3/2)R * \ln T - R * \ln(sym) - 5.3864 \quad (38)$$

- sym = Symmetriezahl (z.B. 1 für die Punktgruppe C_s , 2 für C_{2h})
- I = Trägheitsmoment
- I_A, I_B, I_C = Trägheitsmomente bezogen auf die Molekülachsen A-, B- und C-

Für die Translationsenthalpie eines Mols ergibt sich

$$H_{tra} = E_{tra} + pV \quad (39)$$

$$H_{tra} = (5/2)RT \quad (40)$$

und für die Translationsentropie :

$$S_{tra} = (5/2)R * \ln T + (3/2)R * \ln M - R * \ln p - 2.3148 \quad (41)$$

Bestimmung der inneren Energie und der Gibbs- Energie

Die innere Energie U bei der Temperatur T beträgt

$$U = E_{HF} + [(E_0 + E_{vib0 \rightarrow T} + E_{rot} + E_{tra})] \quad (42)$$

Unter der Annahme eines idealen Gases (d.h. $pV = nRT$) ist die Enthalpie H für ein Mol Gas definiert als :

$$H = U + pV = U + RT \quad (43)$$

Die freie Gibbs- Energie G wird dann nach

$$G = H - T * S_{(0 \rightarrow T)} \quad (44)$$

berechnet.

2.5 Bedeutung der N-H...O=C- Potentialfunktion und der Modells substanz Formamid

Aufgrund der großen Bedeutung in biologischer, chemischer, pharmakologischer und physikalischer Hinsicht sind die Wasserstoffbrückenbindungen in den letzten Jahren das Thema zahlreicher Untersuchungen gewesen [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91].

Einen hohen Rang nehmen die $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$ -Brücken in den Bausteinen des lebendigen Organismus, den Proteinen, den Nucleinsäuren und den Polypeptiden, ein. Bei den aus 20 verschiedenen Aminosäuren zusammengesetzten Proteinen sind die Wasserstoffbrücken vom Typ $\text{-NH}\dots\text{O}$ z.B. verantwortlich für die Faltblattstruktur und die α -Helixanordnung. Der DNA-Doppelstrang wird durch H-Brücken zwischen den Basen Adenin, Thymin, Guanin und Cytosin zusammengehalten.

Neben der großen Bedeutung im biochemischen Bereich sind die $\text{-NH}\dots\text{O}=\text{C}$ -Brücken hauptverantwortlich für das Eigenschaftsprofil der Polyamide und Polyurethane, welche zusammen mit den Polyestern den Großteil der hochwertigen Polymerenwerkstoffe ausmachen.

Die angeführten Substanzen haben neben ihrer polymeren Struktur und der Wasserstoffbrücke die Amidbindung (-CO-NH-) als gemeinsames Strukturelement.

Während Hauptvalenzen (kovalente, metallische und ionogene Bindungen) experimentell und quantenchemisch gut charakterisierte Bindungstypen darstellen, sind die Vorstellungen bezüglich der Wasserstoffbrückenbindungen weniger genau, da sich die Bildungsenthalpien dieser Bindungen aus mehreren Anteilen zusammensetzen, die gegeneinander nur schwer abgrenzbar sind und bisher sowohl experimentell als auch theoretisch nicht exakt erfaßt werden können.

Tabelle 2 illustriert die Abhängigkeit der gemessenen Energiewerte von den Meßbedingungen (z.B. Polarität des Lösungsmittels).

Für die experimentellen Bildungsenthalpien der DNA-Basenpaare Adenin-Uracil (2 H-Brücken) und Guanin-Cytosin (3 H-Brücken) werden ausgehend von den monomeren Nucleobasen Werte zwischen -2.39 und -21.0 respektive -2.87 bis -14.51 Kcal/(Mol Basenpaar) gemessen.

Intermolekulare Wechselwirkungen

Die zwischenmolekularen Attraktionskräfte beruhen im wesentlichen auf Coulomb- und nicht isotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Überlappungseffekte der Atomorbitale spielen bei kleinen Abständen, wo molekulare Abstoßungskräfte wirken, eine wichtige Rolle [100]. Die hier genannten Wechselwirkungskräfte erklären aber nicht die ausgeprägte Winkelabhängigkeit der H-Brücken.

Die Ergebnisse früherer ab initio-Berechnungen der Wasserstoffbrücken an kleinen Molekülen wie H_2O , NH_3 , Formaldehyd, HCl und HF wurden so interpretiert, daß die Differenz zwischen den Hartree-Fock-Energien zweier Monomerer und der dimerisierten Moleküle ein Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke ist. Die HF-Energiedifferenz setzt sich dabei aus allen miteinander wechselwirkenden Termen (H-Brücken, van der Waals-Terme, sterische Energien etc.) zusammen.

Substanz	Lösungs- mittel	Enthalpiewert ΔH^0 (kcal/Mol)	Lit.
Guanin- Cytosin a) b)	H ₂ O	-2.39	[92]
Guanin- Cytosin a) b)	CHCl ₃	-10.76	[93]
Guanin- Cytosin a) b)	Gas- phase	-21.0	[94]
Adenin- Uracil a) c)	H ₂ O	-2.87	[95]
9-Ethyladenin- 1-Cyclohexyl- uracil a) c)	CHCl ₃	-6.19 ± 0.59	[96] [97]
Adenin- Uracil a) c)	CCl ₄	-7.19	[98]
Adenin- Uracil a) c)	Gas- phase	-14.51	[99]

Tabelle 2: Experimentelle Bildungsenthalpien der Wasserstoffbrückenbindung. a) pro Mol Basenpaar b) zwei N-H...O=, eine N-H...N- Brücke c) eine N-H...O=, eine N-H...N- Brücke

So gibt es bis heute noch kein allgemein anerkanntes Potentialmodell für die NH...O- Wasserstoffbrückenbindung. Diskutiert werden sowohl Lennard- Jones- Potentiale als auch Morse- und Buckinghamfunktionen unterschiedlicher Parameterisierung mit und ohne Winkelabhängigkeiten [101]. Das Lennard- Jones- Potential

$$V_{(H-Bnd.)} = B_{LJ} * R^{-n} - A * R^{-6} \quad (45)$$

und das Buckingham- Potential (hier mit Coulomb- Term)

$$V_{(H-Bnd.)} = B * exp(-CR) - A * R^{-6} + \frac{k * QQ''}{R} \quad (46)$$

$B * exp(-CR)$ = repulsive Kräfte (Abstoßung der Elektronenwolken und Atomkerne)

$$\begin{aligned}
R &= \text{interatomarer Abstand} \\
-A * R^{-6} &= \text{Dipol- Dipol- und dispersive Kräfte} \\
A, B, C &= \text{Lennard- Jones- bzw. Buckinghamparameter} \\
\frac{k * QQ''}{R} &= \text{Coulomb- Term (elektrostatische Wechselwirkungen)} \\
QQ'' &= \text{Partialladungen auf den N-, O- und H- Atomen} \\
k &= 1/4 \pi \epsilon_0
\end{aligned}$$

sind gleichermaßen gut zur Wiedergabe der zwischenmolekularen Wechselwirkungen geeignet. Der zweite Term in den beiden vorstehenden Gleichungen beschreibt die anziehenden van der Waals- Kräfte. Sie werden als Dipol- Dipol- Wechselwirkungen und dispersive Kräfte erklärt.

Der $B_{LJ}R^{-n}$ -Term und der Exponentialterm $B * \exp(-CR)$ stehen für die repulsiven Kräfte (Abstoßung der Elektronenwolken und Atomkerne).

Beide Potentialfunktionen können um einen Coulomb- Term zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen erweitert werden (s. Gl. 46). Q_1 und Q_2 sind dann in diesem Fall die Partielladungen auf den Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatomen. Die Ion- Dipol- Wechselwirkungen werden nicht explizit berücksichtigt.

Es gibt viele Methoden zur empirischen Bestimmung der Parameter und Konstanten des Kraftfelds (z.B. aus der Kompressibilität oder Viskosität von Gasen, den radiale Verteilungsfunktionen, der Grüneisenzahl, den Sublimationsenthalpien, den Gitterkonstanten und Gitterfrequenzen [80] [102]), die aber zu unterschiedlichen Werten führen [103]. Am geringsten ist der Kenntnisstand bezüglich des repulsiven Teils der Potentialkurve.

Gleichwohl werden diese Potentialmodelle [83, 104, 105, 106] erfolgreich in Molecular- Dynamics- Simulationen, schwingungsspektroskopischen und Molecular- Mechanics- Berechnungen eingesetzt.

Schroeder und Lippincott [107], sowie Reid [108] geben für Wasserstoffbrücken empirische Potentiale an, die, wenn man sie zweimal im betreffenden Bereich differenziert, negative Kraftkonstanten ergeben. Das gleiche Problem tritt mit den Potentialfunktionen von Kitaigorodsky mit den Parametersätzen von Ramachandran auf [109] [76]. Negative Werte für Diagonalkraftkonstanten sind aber im Rahmen der harmonischen Näherung unbrauchbar.

Ebenso sind wichtige schwingungsspektroskopische Befunde wie z.B. die Bandenverbreiterung bei der Ausbildung der H- Brücken noch nicht aufgeklärt [85, 87, 88, 107, 110, 111, 112].

Begründung für die Wahl der Modells substanz Formamid

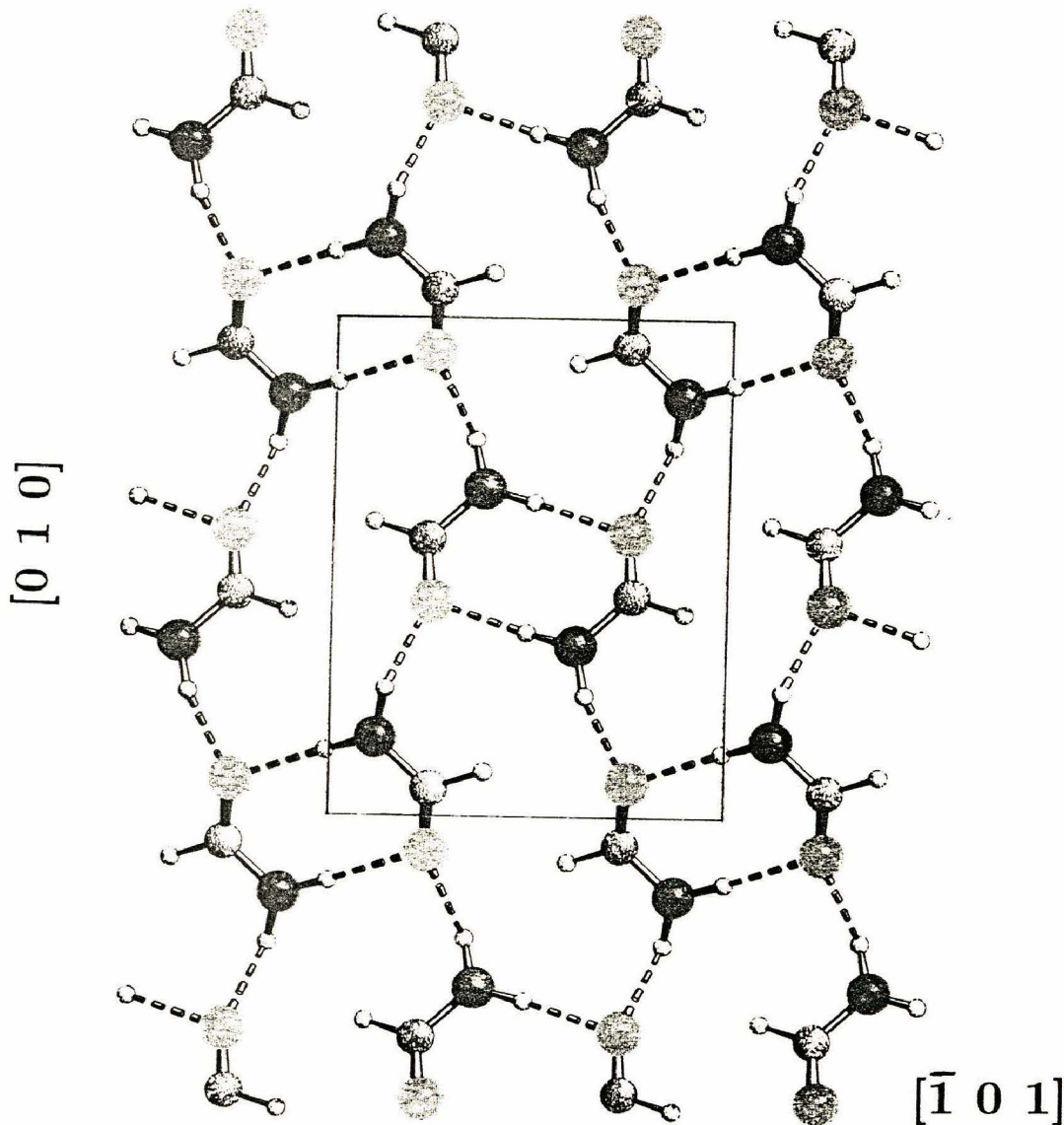


Abbildung 4: Netzwerk des H-Brückensystems im kristallinen Formamid. Raumgruppe $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Blick auf die $[1\ 0\ 1]$ Ebene

Die Proteine und Nucleinsäuren stellen zu komplizierte Systeme dar, um an ihnen ab initio-Berechnungen mit aufwendigen Basissätzen durchführen zu können. Die intermolekularen Wechselwirkungen der makromolekularen Strukturen lassen sich auf Großrechnern nur mit Hilfe grober Näherungen im Rahmen von Molecular-Mechanics-Methoden und semiempirischen Verfahren (CNDO, MNDO, AM1 und PM3) bestimmen.

An Hand von Berechnungen an Modellverbindungen soll untersucht werden, wie die Stärke der Wasserstoffbrücke $NH...O$ von der Länge der Bindung, den Winkeländerungen der Brücke und den Ladungsverschiebungen zwischen Donator- und Akzeptoratom abhängt.

Die Dimere und Oligomere des Formamids (Ameisensäureamid, Amid C_1) sind das einfachste Modell für ein System, das sowohl $NH...O$ -Brücken als auch das Strukturelement

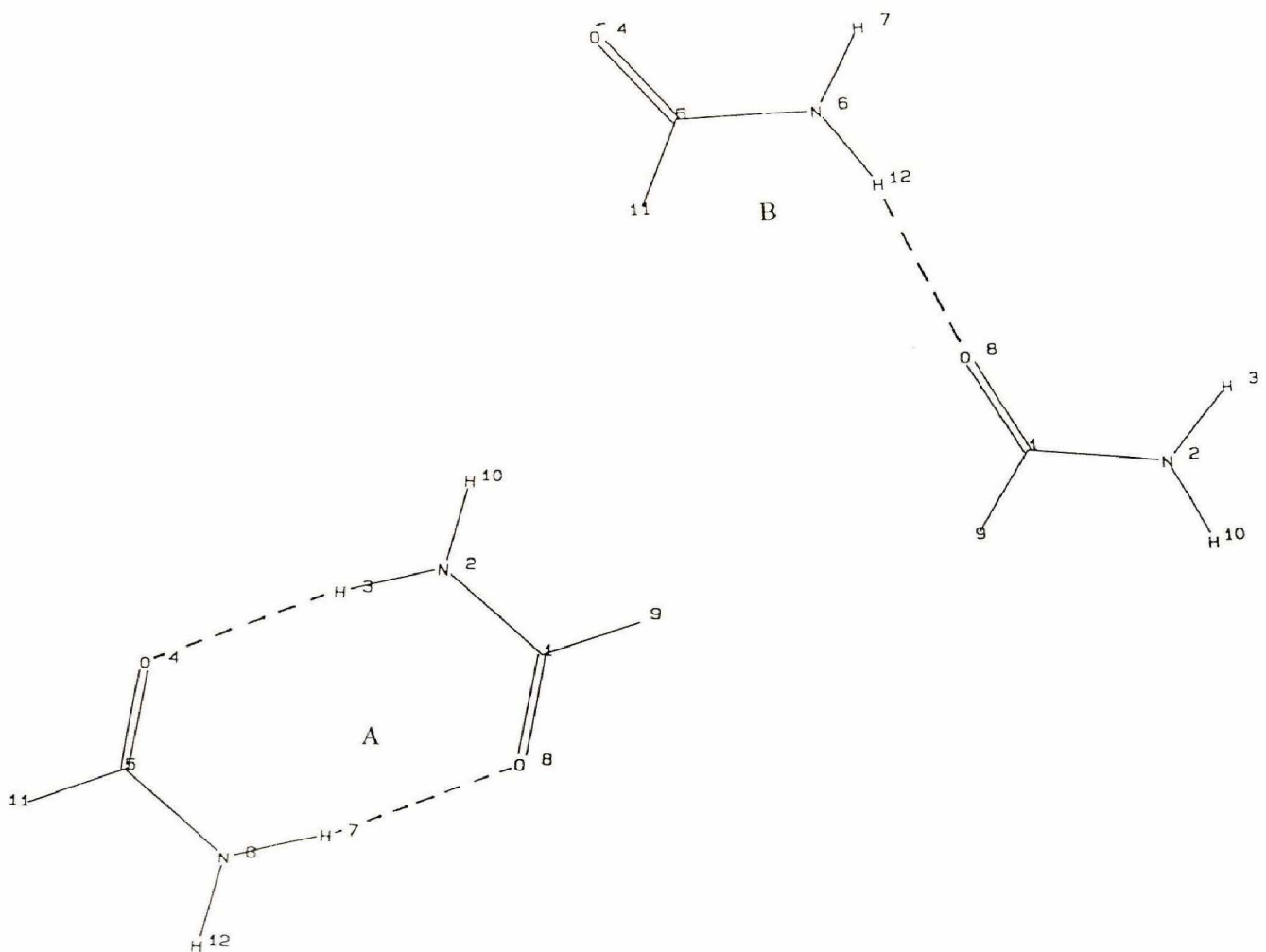


Abbildung 5: Dimere des Formamids : zyklische (geschlossene) Form A und lineare (offene) Form B

–CO-NH– aufweist (Abb. 5). Sie besitzen den kooperativen H-Bindungstyp sowie die am weitesten verbreitete unsymmetrische H-Brücke (das Proton befindet sich dabei näher am Donoratom N und nicht in der Mitte der Brücke).

Kooperative H-Brücken sind miteinander gekoppelt, wobei mindestens zwei H-Brücken miteinander wechselwirken müssen, wie z.B. in Carbonsäuredimeren.

Formamid ist eine hygroskopische, klare, pH-neutrale, farb- und geruchlose Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 2.55°C . Aufgrund seiner hohen Polarität und der hohen Dielektrizitätskonstante von 109 (25°C) [113] ist es ein wichtiges Lösemittel für anorganische Salze.

Für flüssiges Ameisensäureamid liegen Röntgenbeugungsuntersuchungen [114], Elektronen- [115] Neutronenstreuexperimente [116], ESCA-Daten [117] und quantenmechanische Berechnungen vor. Desgleichen wurden Röntgenstrukturuntersuchungen an der kristallinen Substanz durchgeführt [121, 122, 123] (Abb. 4).

Die Ergebnisse früherer ab initio-Studien des Formamid-Dimers sind aufgrund von zu kleinen Basissätzen oder nicht vollständiger Gradientenoptimierung der Geometrie nicht

befriedigend [118, 119, 120, 124].

2.6 Bedeutung von Polyamid-6 (Nylon-6) und Polyethylenterephthalat (PET)

Die technisch interessierenden Eigenschaften organischer kristalliner bzw. teilkristalliner Polymerer (z.B. Schmelzpunkt, Duktilität, Löslichkeitsverhalten, Kerbschlagszähigkeit, Elastizität) sind abhängig von den mikroskopischen Eigenschaften der Makromoleküle. Die mechanischen Charakteristika sind Funktionen der innermolekularen und zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülketten. Die Gesamtheit der inner- und zwischenmolekularen Kräfte bzw. Potentiale bestimmt also die Eigenschaften und damit zusammenhängend die industrielle Verwendbarkeit eines Polyesters oder Polyamids. Wegen der im „finger-print-“ Bereich ($1600 - 600 \text{ cm}^{-1}$) und FIR- (Ferninfrarot, $< 600 \text{ cm}^{-1}$) Bereich relativ kleinen Schwingungsenergien haben intra- und intermolekulare Wechselwirkungskräfte einen starken Einfluß auf die Frequenz bestimmter Schwingungen. Die MIR- und FIR- Spektren von Polymeren sind sehr empfindlich gegenüber dem physikalischen Zustand der Proben und ihrer molekularen Anordnungen. Aus diesem Grund wird der Frequenzbereich unterhalb 1600 cm^{-1} besonders berücksichtigt.

Nylon-6 und Nylon-6,6

1985 erreichte die Polyamid- Produktion weltweit über 3.34 Mio t. Davon machen die Nylontypen 6 und 6,6 über 95 % der Gesamtproduktion aus. Polyamide haben einen Anteil von 26 % an allen Synthefasern (zweiter Platz hinter den Polyestern) [9]. Etwa 10 % wird als thermoplastischer Kunststoff für Extrusion und Spritzguß verwendet.

Polyamid-6 (Nylon-6, Perlon oder 6-PA) wird ausgehend vom ϵ -Caprolactam durch Polymerisation von ϵ -Aminocapronsäure bei 260° C hergestellt. Aufgrund der amorphen Bezirke gibt es keine Fixpunkte, sondern Einfrier- und Schmelzbereiche. Ein Polymerenstrang besteht aus 250 bis 300 Monomereinheiten, der die jeweils etwa 100 \AA langen ungeordneten und kristallinen Bereiche durchzieht. Der Kristallinitätsgrad liegt bei höchstens 50 %. Die kristallinen Zonen sind wichtig für die Festigkeit, amorphe Zonen für die Beweglichkeit. In der idealen Ordnung (rigid rod; d.h. starre Stäbe, Abb. 6) sind die Monomereinheiten vollständig durch H- Bindungen untereinander verbrückt. Nylon-6 kann bis zu 10 % Wasser aufnehmen.

Die Koordinaten der Atome im Kristall wurden aus den Röntgenstrukturdaten gewonnen. Für Nylon-6 [125] und Nylon-66 [126] gibt es in der Literatur bis jetzt noch keine experimentellen Ergebnisse für die Positionen der Wasserstoffatome. Diese wurden mit Hilfe des quantenmechanischen Verfahrens AM1 [64] ermittelt (Abb. 7 und 6).

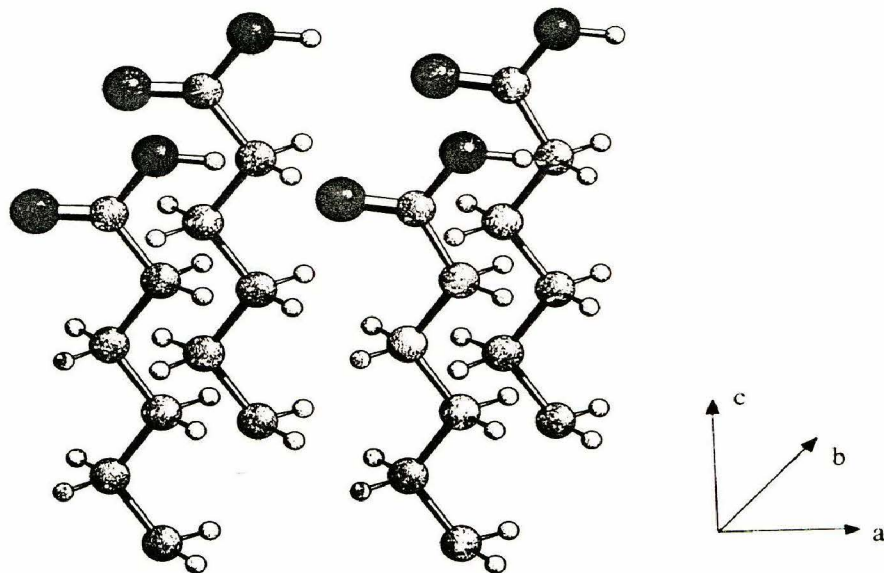
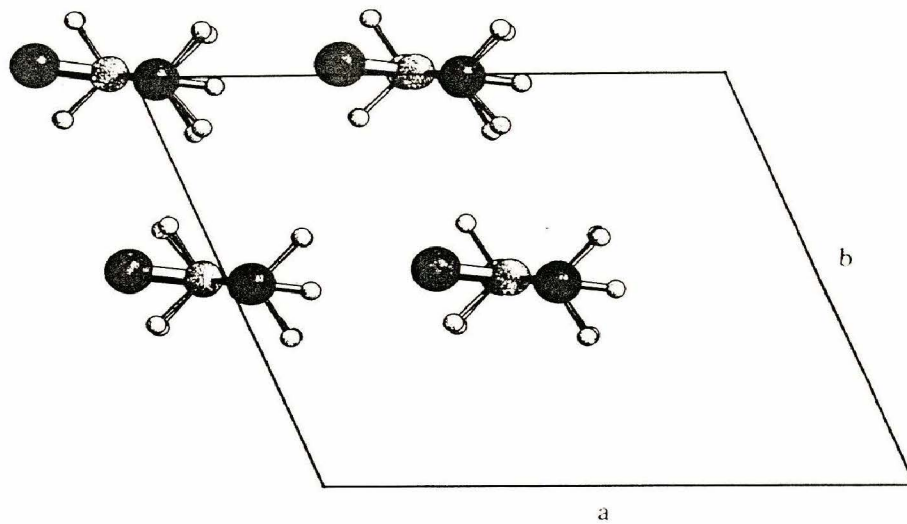


Abbildung 6: Ausschnitte aus der Elementarzelle von Nylon-6 mit den berechneten Wasserstoffpositionen. (α - Form, monoklin, $a = 9.56 \text{ \AA}$, $b = 8.01 \text{ \AA}$, $c = 17.24 \text{ \AA}$, $\beta = 67.5^\circ$. Zahl der Ketten pro Einheitszelle : 4 ; Zahl der monomeren Einheiten pro Einheitszelle : 8) Oben : a,b-Ebene. Unten a,c-Ebene

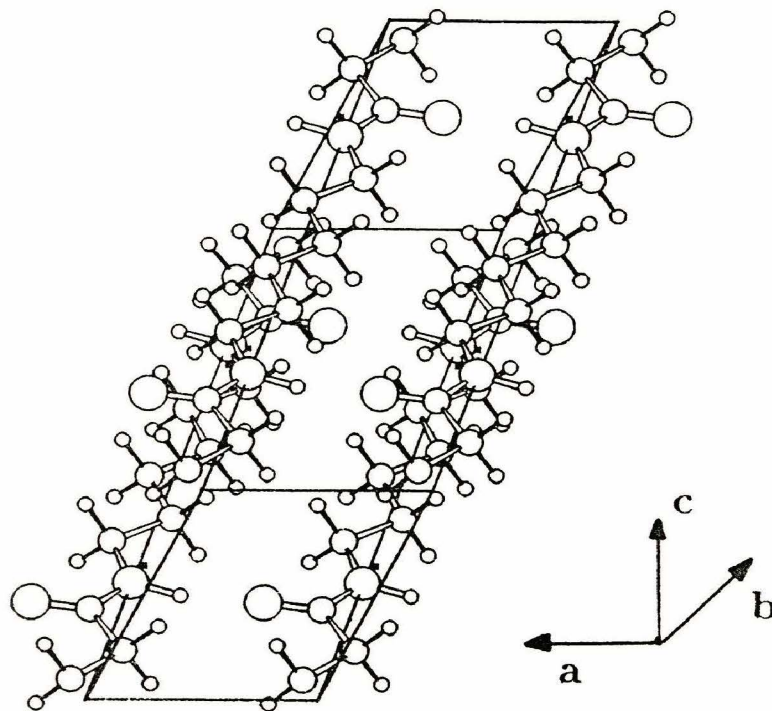


Abbildung 7: Elementarzelle von Nylon-6,6 mit den berechneten Wasserstoffpositionen (α -Form, triklin, $a = 4.9 \text{ \AA}$, $b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 17.2 \text{ \AA}$, $\alpha = 48.5^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$. Zahl der Ketten pro Einheitszelle: 1)

Im Falle des Nylon-6 zeigte es sich, daß die Atompositionen in der ursprünglichen Veröffentlichung [125] fehlerhaft sind. So sollen z.B. mehrere Methylgruppen weniger als 1.0 \AA voneinander entfernt sein. Abbildung 6 zeigt die korrigierte Lage der parallelen Polymerenstränge in der EZ als Ergebnis der AM1-Berechnungen.

Die a,c- Ebenen werden als Rostebenen (oder Blättchenebenen) bezeichnet. Bedingt durch die H-Brücken ist jede Ebene in sich scherfest. Gegenüber anderen Ebenen kann sie aber leicht verschoben werden, da zwischen den Blättchenebenen nur van der Waals-Kräfte wirken.

Die Ketten von Polyamid-6 (PA-6) und Polyamid-6,6 (PA-6,6) weisen in der gestreckten Konformation die gleiche geometrische Periode auf. Im Polyamid-6 ist die geometrische Periode mit der chemischen Periode identisch, im Nylon-6,6 umfaßt sie 2 Einheiten.

Der Unterschied in der Kettengeometrie der beiden Polymeren besteht nur in einer Vertauschung von CH_2 - und Carbonylgruppe zu beiden Seiten von jeder zweiten N-H-Gruppe (für PA-6,6: $-\text{[CO-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-CO-(CH}_2)_4\text{-]}$; für PA-6: $-\text{[CO-NH-(CH}_2)_5\text{-CO-NH-]}$). Daher sind sich die beiden Polymeren bezüglich ihrer Eigenschaften und Schwingungsspektren sehr ähnlich.

Polyethylenterephthalat

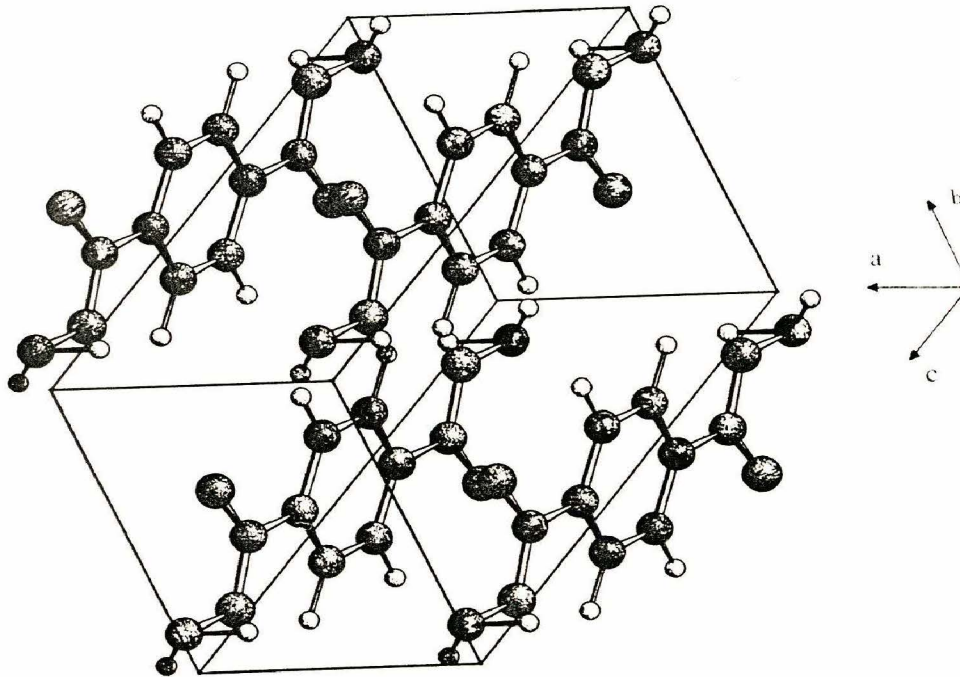


Abbildung 8: Elementarzelle des Polyethylenterephthalats, triklin $a = 4.56 \text{ \AA}$, $b = 5.94 \text{ \AA}$, $c = 10.75 \text{ \AA}$, $\alpha = 98.5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$ [128] [129] . Zahl der Ketten pro Einheitszelle : 1. Die Mittelpunkte der Phenylringe liegen auf $0\ 0\ 1/2$ Symmetriezentren der Einheitszelle.

Polyethylenterephthalat (PET, Polyoxyethylenoxyterephthaloyl) hat unter den Terephthalsäurepolyestern die größte technische Bedeutung. Es wird durch Umesterung von Dimethylterephthalat und Ethylenglykol gewonnen und eignet sich vor allem zur Herstellung von mechanisch sehr widerstandsfähigen Fasern, Folien und Getränkeflaschen. Die Herstellungskapazitäten von Polyethylenterephthalat betragen 1985 weltweit etwa 8.1 Mio. t, davon 6.29 Mio t für den Fasersektor (49 % Anteil an allen Synthefasern) [9].

Die Elementarzelle ist triklin und besteht aus der Identitätsperiode (1.075 nm) der planaren Kette [127] (Abb. 8).

Die während des Kristallisationsvorganges von PET beobachtete Änderung der Infrarotintensitäten konnten bis heute nicht vollständig interpretiert werden [130]. Während Ward und Boerio [131] [132] die Rotationsisomerie der Oxyethylenoxy- Gruppierung (O-CH₂-CH₂-O) als Erklärung heranziehen, machen Liang und Krimm Änderungen des aromatischen Ringsystems für die Intensitätsänderungen verantwortlich [133].

Bei der Phasentransition erwiesen sich die Banden der Raman- und IR- Spektren als stark konformationsempfindlich [134]. Da anti- und gauche- Konformationen gleichermaßen in amorphen und kristallinen Bereichen auftreten können, sollten die Gitterschwingungen und deren Intensitätsänderungen noch charakteristischer für den Ordnungszustand der Proben sein. Eine genaue Zuordnung der Banden ist daher auch hier wünschenswert.

3 Methoden- und Programmentwicklung

3.1 Übertragung von ab initio- berechneten Kraftkonstanten in das Basissystem innerer Koordinaten

Bei schwingungsspektroskopischen Berechnungen ist es üblich, die Kraftkonstanten zur Beschreibung der potentiellen Energie in der Basis innerer Koordinaten auszudrücken (Abb. 2). Das Basissystem der internen Koordinaten beschreibt die Änderungen der Bindungslängen und -winkel während der Schwingungsbewegung und steht somit in einem ursächlichen Zusammenhang mit der Molekülstruktur (s. Kap. 2.4).

Will man die Kraftkonstanten im kartesischen System (F_X), wie sie die quantenmechanischen Rechnungen liefern, als Eingabe in die Frequenzberechnungsprogramme übernehmen, so muß man eine Transformation der im kartesischen System berechneten Kraftkonstanten in interne Koordinaten (F_R) durchführen. Dies erfolgt über die Transformationsmatrix B .

$$B^T F_R B = F_X \quad (47)$$

Bei der Auflösung nach F_R ergibt sich das Problem, daß B und seine Transponierte B^T nicht quadratisch sind und damit nicht invertierbar sind (B- Matrix: $3n - 6$ Zeilen, $3n$ Spalten; $n =$ Zahl der Atome).

Für den Fall linearer Unabhängigkeit der inneren Koordinaten (d.h. redundanzfreie Definitionen der internen Koordinaten) gelingt es, Gleichungssystem 47 zu lösen :

$$(BB^T) F_R B = B F_X \quad (48)$$

$$F_R B = (BB^T)^{-1} B F_X \quad (49)$$

$$F_R (BB^T) = (BB^T)^{-1} B F_X B^T \quad (50)$$

$$F_R = (BB^T)^{-1} B F_X B^T (BB^T)^{-1} \quad (51)$$

Die Möglichkeit, den Satz der internen Koordinaten durch sechs geeignete Koordinaten so zu ergänzen, daß eine $3n * 3n$ quadratische Matrix entsteht, führt zu physikalisch nicht sinnvollen Ergebnissen (negative Frequenzwerte etc.).

Am Ende meiner Berechnungen wurde von A. Allouche [146] am Beispiel des Formaldehyds ein prinzipiell ähnliches Verfahren zur Übertragung von kartesischen Kraftkonstanten in ein System von Symmetriekoordinaten vorgestellt.

Skalierung der Kraftkonstantenmatrix

Die mit ab initio-MO-Methoden unter Verwendung von Split-Valenz-Basissätzen bestimmten Werte der Wellenzahlen sind im Vergleich zu den experimentellen Daten um etwa 9 bis 10 % zu hoch. Diese Abweichung kann dadurch kompensiert werden, daß die Frequenzwerte mit einem Skalierungsfaktor < 1 multipliziert werden. Die so erhaltenen Schwingungsfrequenzen lassen sich dann aber nicht mehr aus der ursprünglichen Kraftkonstantenmatrix herleiten.

Aufwendiger ist eine Skalierung der Kraftfelder anstelle der Wellenzahlen. Dadurch werden die systematischen Fehler, die von der Näherung des harmonischen Ansatzes für die Schwingungsbewegungen (s. Kap. 2.4) sowie von der Nichtberücksichtigung der Elektronenkorrelation (Kap. 2.1 und des BSSE (Kap. 2.2) herrühren, minimiert.

Methodisch wird die Skalierung wie folgt durchgeführt: Für jede Gruppe von Diagonalkraftkonstanten F_{ii} , die den gleichen Schwingungstyp beschreibt (Valenz-, Deformations-, out of plane- und Torsionsschwingungen), wird der gleiche Skalierungsfaktor SC verwendet (insgesamt also 4). Die skalierten Kraftkonstanten $F_{(ij,skal)}$ werden nach

$$F_{(ij,skal)} = F_{ij} * (SC_i + SC_j)/2 \quad (52)$$

aus den unskalierten Kraftkonstanten F_{ij} bestimmt. Jede nicht auf der Diagonalen liegende Wechselwirkungskraftkonstante F_{ij} wird mit dem arithmetischen Mittel der beiden Diagonalskalierungsterme SC_i und SC_j (z.B. dem Valenz- und dem Deformationskalierungsterm) multipliziert. Der Skalierungsfaktor für die Wechselwirkungskonstante zwischen zwei gleichartigen Schwingungsformen (etwa zwei Torsionsbewegungen) ist mit dem ursprünglichen Wert des Diagonalterms identisch. Die Gesamtheit der so skalierten Kraftkonstanten definiert das skalierte Kraftfeld. Die Skalierungsfaktoren sind innerhalb einer Substanzklasse auf andere Moleküle übertragbar, so daß die Spektren von bisher noch unbekanntem Verbindungen vorausgesagt werden können.

Für eine schnelle und routinemäßige Zuordnung eines Schwingungsspektrums empfiehlt sich die folgende Vorgehensweise:

Die Frequenzwerte werden aus der ab initio-Berechnung übernommen und etwa im Falle des 3-21G*-Basissatzes mit dem Faktor 0.88 skaliert. Die Umwandlung der kartesischen Kraftkonstanten in das System der internen Koordinaten und die Normalkoordinatenanalyse wird wie beschrieben, aber ohne Skalierung, durchgeführt.

Das hat den Vorteil, daß die Reihenfolge der Frequenzen erhalten bleibt. Im Falle der 4 Skalierungsfaktoren muß die Reihenfolge der Frequenzen vor und nach der Skalierung anhand der Übereinstimmung der potentiellen Energieverteilung (PED) verglichen werden.

3.2 Neu entwickelte FORTRAN- Programme

Das Programm TRANSPOSE wurde entwickelt, um die in Kap. 3.1 beschriebene Transformation der kartesischen Kraftkonstanten in innere Koordinaten vorzunehmen.

Zur automatischen Bestimmung der U- Matrix, mit welcher die Frequenzanalyse nach Symmetrierassen geordnet durchgeführt werden kann, wurde das Programm EULER entwickelt. Dieses führt automatisch alle Gruppenoperationen mit den Atomen eines Moleküls oder Kristalls durch und vergleicht die Positionen der Atome vor und nach den Symmetrieoperationen [147]. Die Matrizen für die irreduziblen Darstellungen der nicht-axialen (C_i und C_s) und axialen Punktgruppen (z.B. C_{nh} und C_{nv}) sind bei Salthouse und Ware angegeben [148]. Das Programm benutzt als Eingabe die Standardorientierung des Moleküls in kartesischen Koordinaten (Ausgabe des Gaussian- Programms [135]).

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Frequenzberechnung ist die Lösung des Eigenwertsystems (Gl. 26). Diese wurde bisher nach dem Jacobi- Verfahren durchgeführt, welches in einer Folge von ebenen Rotationen die Werte der Nichtdiagonalelemente der Kraftkonstantenmatrix F_{XM} solange minimiert, bis die Matrix praktisch Diagonalgestalt hat.

Bei Matrizen der Ordnung > 15 arbeitet dieses Verfahren aber im Vergleich zu der kombinierten Householder- und QL- Methode etwa um die Hälfte langsamer.

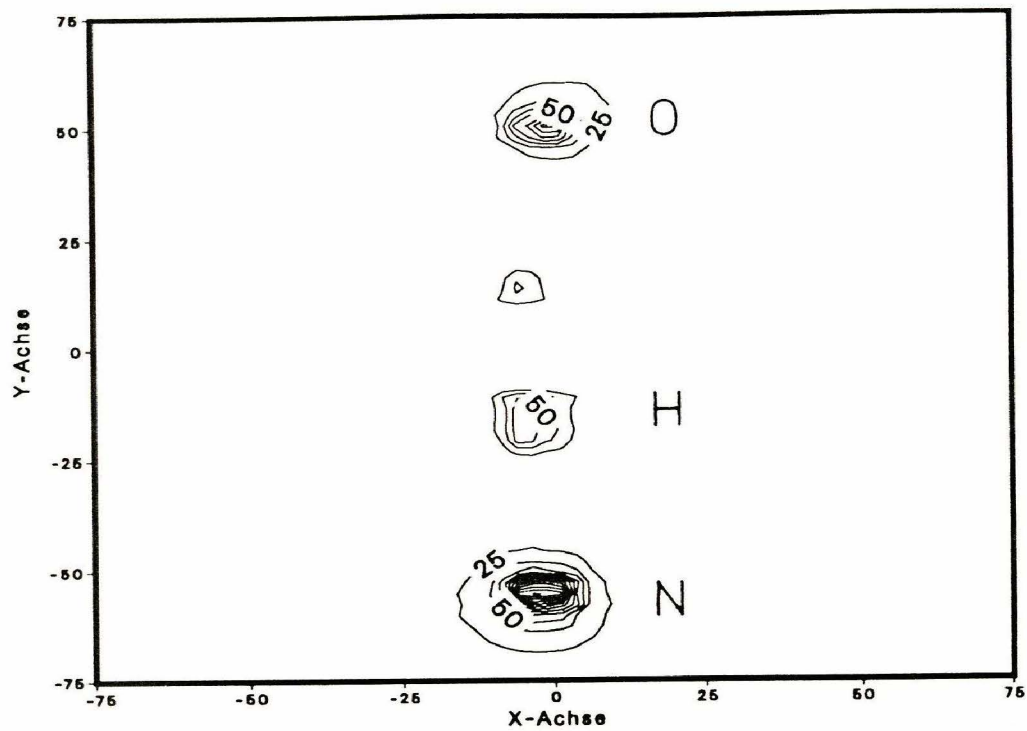
Der Householder- Algorithmus reduziert eine $n * n$ symmetrische Matrix A durch $n - 2$ Orthogonaltransformationen zur tridiagonalen Form. Jede Transformation eliminiert den entsprechenden Teil einer Zeile und der zugehörigen Spalte [149]. Nachdem die ursprüngliche reale und symmetrische Matrix auf eine tridiagonale Form zurückgeführt worden ist, kann man nach dem QL- Algorithmus die Eigenwerte (Wellenzahlen) und Eigenvektoren bestimmen. Der QL- Algorithmus mit impliziten Verschiebungen besteht im wesentlichen ebenfalls aus einer Summe von Orthogonaltransformationen [143].

Das Programm MOGAU rechnet die vom GAUSSIAN- Programm ausgegebenen Strukturdaten so um, daß sie vom graphischen System der HP/Apollo- Werkstations visualisiert werden können.

3.2.1 Visualisierung von berechneten Elektronendichten in Molekülen und Molekulkristallen mit computergrafischen Systemen

Ein Programm zur graphischen Darstellung der Elektronendichtematrix, wie sie als Ausgabe der ab initio- Berechnungen entsteht, sollte folgende Eigenschaften besitzen :

Kontur-Plot DISSPLA 3-D (N-H...O=) Formamid- Dimer (H...O = 1.80 Å)



Schnitt durch die H-Brücke

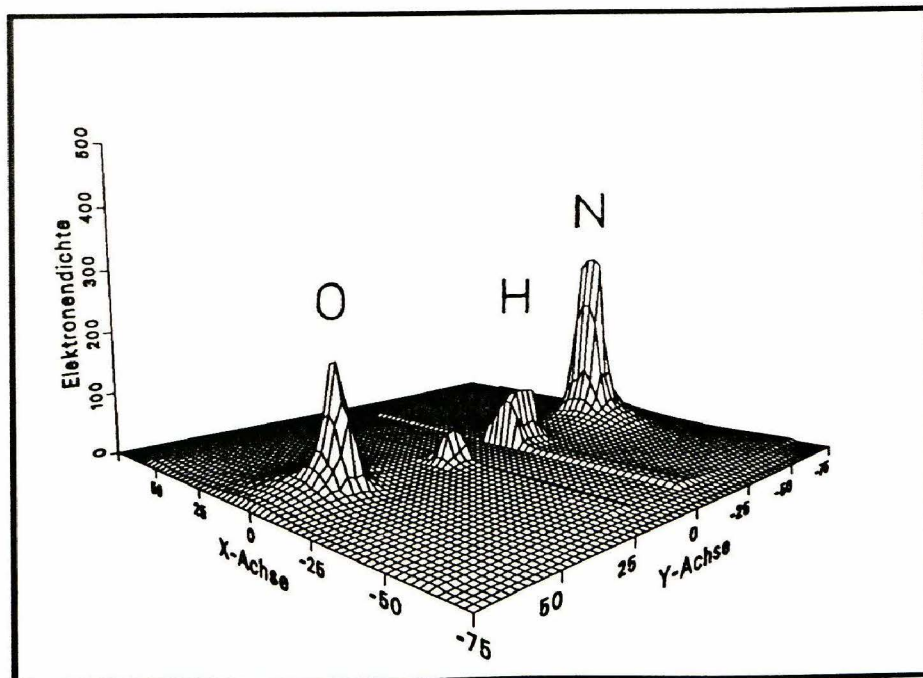


Abbildung 9: Elektronendichteverteilung in der O...H- Brücke. Darstellung mit dem Programm KONTPS

- 1.) Lauffähigkeit unter dem Programmsystem DISSPLA am Rechenzentrum der Universität Dortmund
- 2.) Möglichkeit zur Erstellung von Postscript- und HPGL-Ausgaben für Drucker und Plotter
- 3.) gleichzeitige Erstellung von 3-D und 2-D-Darstellungen
- 4.) Visualisierungsmöglichkeiten der Ausgabe unter X-WINDOWS auf unterschiedlichen Computersystemen
- 5.) die Möglichkeit, Ausschnitte oder Gesamtansichten in unterschiedlichen Orientierungen darzustellen.

Abbildung 9 zeigt eine Ausgabe des FORTRAN-Programms KONTPS, welches unter Benutzung von DISSPLA-Standardroutinen entwickelt wurde. KONTPS liefert Postscript-Ausgabefiles, die mit dem Previewer Ghostscript 2.2 [162] auf dem Bildschirm visualisiert werden.

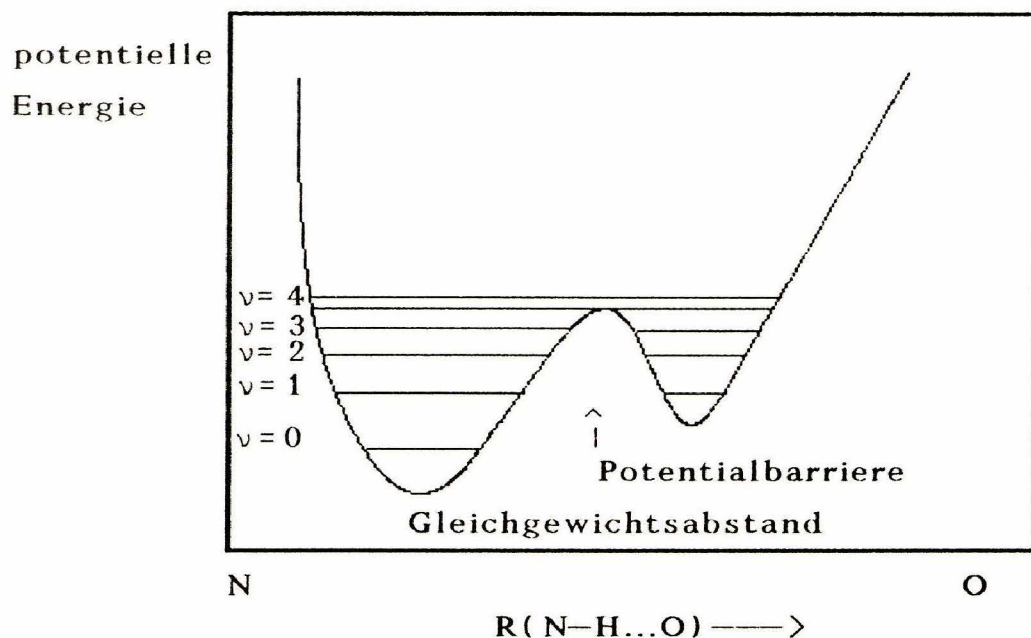


Abbildung 10: unsymmetrisches Doppelminimumpotential für die N-H...O=C-Brücke (schematisch)

Durch die Visualisierung der Elektronenverteilung erhält man zusätzlich zur Interpretation der Bindungsordnungen und -längen sowie des MO-Schemas Informationen über charakteristische Eigenschaften der kurzen 1.8 Å langen H-Brücke. Der auffallendste Umstand in Abb. 9 ist die Aufteilung der Elektronendichte am H-Atom. Zwar ist es noch eindeutig mit dem Donoratom verbunden, doch hat bereits eine Polarisation der

Elektronenhülle hin zum Sauerstoffakzeptoratom stattgefunden. Der Schwerpunkt der Elektronendichte am Wasserstoff hat sich bei praktisch unveränderter N-H- Länge zur Mitte der Bindung verlagert und so ein zweites lokales Maximum in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H- Elektrons gebildet.

Dieses Verhalten kann sowohl mit einem Doppelminimumpotential (Abb. 10) erklärt werden (z.B. [85] [88] [90]) als auch durch ein stark anharmonisches Potential mit einem einzigen Minimum. Das Proton befindet sich nicht symmetrisch in der Mitte der Bindung, wie man es für sehr starke Brücken mit hohem charge- transfer- Anteil erwarten würde. Der Höhenunterschied der beiden Minima ist abhängig von der Protonendonator- und -akzeptorstärke.

3.2.2 Darstellung der berechneten Spektren

Das Programm SPEKSIM dient zum Zeichnen von Infrarot- und Raman-Spektren. Als Eingabe dienen die Frequenzwerte und ihre jeweiligen Schwingungsintensitäten. Die Banden werden aus einer Gauss- Lorentz- Funktion mit relativen Intensitäten berechnet, d.h., die intensitätsstärkste Bande (Maximalamplitude) wird mit dem Referenzwert 1 versehen. Die Halbwertsbreite wird bei allen Banden auf einen einheitlichen Wert festgesetzt (z.B. 10 cm^{-1}).

Gauss- Funktion :

$$Y_{rel.Int.} = Ampl * exp(-0.5 * (X_{WERT}/Halbw)^2) \quad (53)$$

Lorentz- Funktion :

$$Y_{rel.Int.} = Ampl * 1/(1 + X_{WERT}^2/3 * Halbw^2) \quad (54)$$

Gauss- Lorentz- Funktion :

$$Y_{rel.Int.} = 1/2Gauss + 1/2Lorentz \quad (55)$$

3.2.3 Anwendung der Simplex- Strategie zur Bestimmung von Skalierungsfaktoren für Kraftkonstanten und von Parametern in intermolekularen Potentialen

Die Kraftfeldoptimierung nach dem in Kapitel 3.1 angegebenen Schema wurde durch die Entwicklung des FORTRAN- Programmes NORKOPT auf der Grundlage des Simplex- Nelder- Mead- Algorithmus von mir automatisiert.

Der absolute Fehler zwischen den berechneten und den gemessenen Wellenzahlen kann auf diese Weise erheblich verringert und eine schnelle Konvergenz des Potentialfeldes erreicht werden. Dadurch entfällt weitgehend die bisherige sehr arbeitsintensive Abstimmung des Kraftfeldes.

Die Downhill- Simplex- Methode von Nelder und Mead [142] [143] [144] [145] ist ein multidimensionales Optimierungsverfahren zum Minimieren einer Funktion FD , die von mehr als einer unabhängigen Variablen abhängt. Ziel ist es, die Werte der Variablen zu finden, für welche FD einen minimalen Wert annimmt.

Während bei den meisten Minimierungstechniken die ersten Ableitungen der Funktionen für die multidimensionale Parameteroptimierung benutzt werden, benötigt das neu entwickelte Programm lediglich die Zielrichtung sowie einen Satz von Startwerten.

Das Verfahren ist auch dann mit Erfolg einzusetzen, wenn man den analytischen Zusammenhang zwischen den anzupassenden Variablen und der Zielfunktion f (z.B. minimale Frequenzdifferenz zwischen berechneten und experimentellen Spektren) nicht kennt.

Das vorliegende Beispiel zeigt die Bestimmung von 2 verschiedenen Skalierungsfaktoren für eine Kraftkonstantenmatrix, um die Abweichungen zwischen experimentell gemessenen und quantenmechanisch berechneten Schwingungsfrequenzen zu minimieren (s. Kap. 3.1).

An allen Eckpunkten wird vom Programm die Summe der Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Frequenzwerten bestimmt (Zielfunktionswerte FD ; auch eine Summierung der Fehlerquadrate ist möglich).

$$FD_{Diff} = \sum_{j=1}^{3n-6} Freq_{(j,obs.)} - Freq_{(j,ber.)} \quad (56)$$

Im Fall der Potentialparameteranpassung ist die Zielfunktion das minimale Abweichungsquadrat zwischen den mit ab initio berechneten und den durch das Buckingham- Potential bestimmten Energiewerten und Kraftkonstanten.

Das Ziel der Operationen ist es, den neuen Punkt an eine besonders günstige Stelle zu legen. Auf der Grundlage der zuvor ermittelten Werte bestimmt dann der Simplex- Algorithmus die jeweils nächsten Größen.

Grundlegend für das Downhill-Simplex-Verfahren nach Nelder und Mead ist das reguläre Simplex in $n + 1$ Dimensionen. n steht für die Zahl der Skalierungsfaktoren. Für zwei Variablen n entspricht die Geometrie des Simplex einem Dreieck (s. Abb. 11), für $n = 3$ resultiert ein Tetraeder und im allgemeinen Fall ein $n + 1$ Polyeder, auch Simplex genannt.

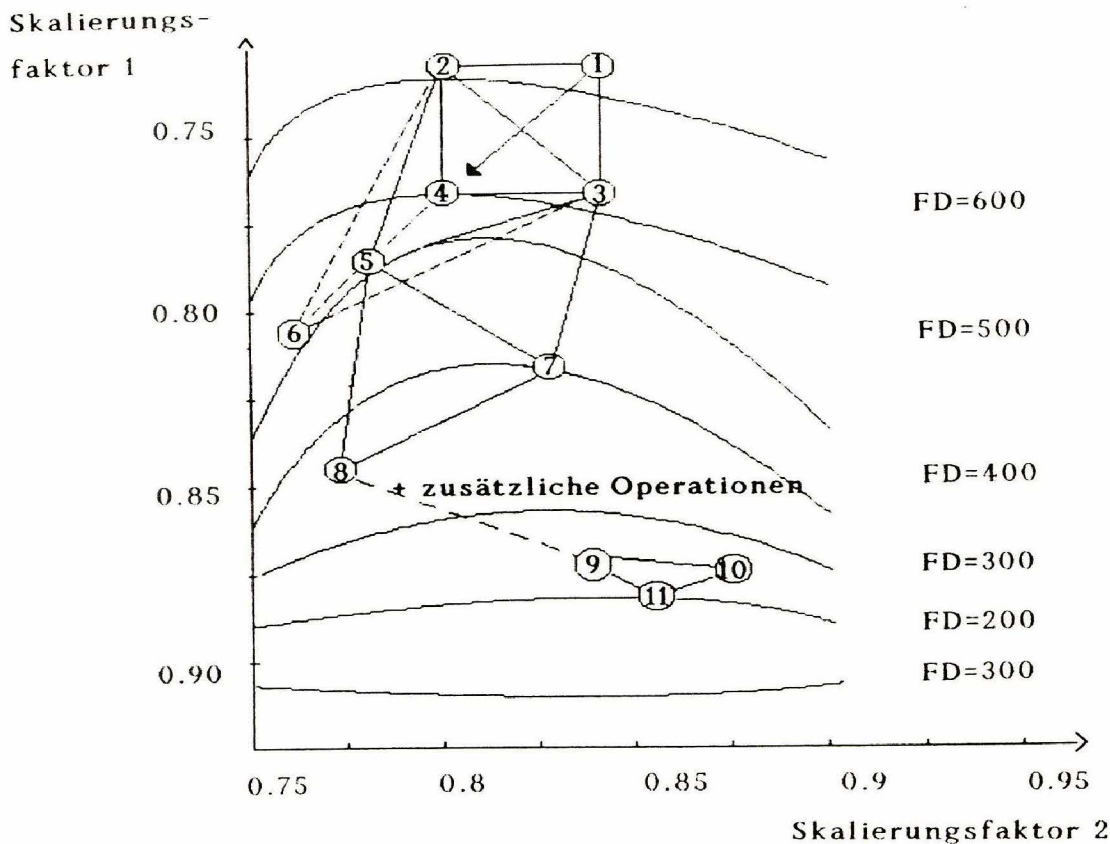


Abbildung 11: Grafische Darstellung der Simplex-Methode

Die in Figur 11 dargestellten Kurven FD1 bis FD7 beschreiben den Verlauf der Frequenzdifferenzen in Abhängigkeit von zwei zu optimierenden Faktoren 1 und 2 ($n = 2$). Es sind jeweils Kurven gleicher Frequenzdifferenz. Sie nimmt ab in Richtung von FD1 nach FD6. Beim Übergang nach FD7 erhöht sie sich.

Der Startpunkt liegt bei 1. Die Eckpunkte werden durch Kreise dargestellt. Die Darstellung beginnt mit dem Startsimplex 1, 2, 3 (Abbildung 11).

Den Eckpunkten dieses Dreiecks lassen sich die X- und Y- Koordinaten der Werte der Skalierungsfaktoren zuordnen. Punkt 1 entspricht dem Startwert, die beiden übrigen Eckpunkte (2 und 3) sind vorgegebene Startabweichungen, wobei jeweils ein Wert um eine vorgegebene Anfangsschrittweite verändert und der andere Wert festgehalten wird. Für jede der 3 Kombinationen wird als charakteristische Größe die Frequenzdifferenz bestimmt. Diese wird durch die Kurvenzüge FD1 bis FD5 dargestellt. In unserem Fall

entspricht dem Punkt 1 der schlechteste und Punkt 3 der beste Wert.

Die Iterationsvorschrift wird folgendermaßen ausgeführt: Die Ecke mit der größten Frequenzdifferenz (Zielfunktionswert) wird durch eine neue Ecke ersetzt, die sich aus deren Spiegelung am Mittelpunkt der verbleibenden 2 (n) Ecken ergibt. Eckpunkt 1 wird damit durch den spiegelbildlich dazu liegenden Punkt 4 ersetzt, so daß das Dreieck 2, 3, 4 entsteht (Reflexion). Die Fläche des Simplex ändert sich bei dieser Operation nicht.

Da die Frequenzdifferenz von 4 nun dem besten Wert entspricht, wird eine Ausdehnung des Simplex auf den Punkt 5 (Dreieck 2, 3, 5) in Fortschrittsrichtung vorgenommen (Expansion). Beim Erfolg der Operation wird der Simplex noch einmal ausgedehnt (Dreieck 2, 3, 6), was in diesem Falle aber einer erfolglosen Expansion entspricht.

Infolgedessen wird eine weitere Spiegelung des nunmehr schlechtesten Wertes 2 auf den Punkt 7 vorgenommen werden (Dreieck 5, 3, 7). In derselben Art und Weise entsteht im nächsten Iterationsschritt durch Spiegelung des Eckpunktes 3 das Dreieck 5, 7, 8.

Befindet man sich bereits in der Nähe eines Minimums, so geschieht es, daß die neu gebildete Ecke hinsichtlich der Frequenzdifferenz die schlechteste ist. In diesem Fall wird die zweitschlechteste Ecke reflektiert. Bei Konstanthaltung der Kantenlängen stagniert die Suche schließlich. Die Polyeder rotieren dann um den Eckpunkt mit dem besten Zielfunktionswert. In diesem Fall werden die Kantenlängen des Simplex halbiert (Kontraktion um den Minimumpunkt). Damit kann eine weitere Annäherung an das Optimum erreicht werden.

Dreieck 9, 10, 11 zeigt einen möglichen Endwert und soll andeuten, daß der Simplex bei gleichbleibender Kantenzahl seine Geometrie beliebig verändern kann.

4 Einfluß der H- Brückenbildungsdynamik auf die Modellsubstanz Formamid

Um quantitativ die unterschiedlichen Einflüsse bei der Entstehung von N-H...O=C-Brücken zu erfassen, wurden ab initio- HF- Rechnungen mit dem 6-31G**- Basissatz [137] [138] an Formamid- Dimeren durchgeführt. Durch 38 Berechnungen wurde der Phasenraum möglicher relativer Orientierungen und Abstände abgetastet (Abb. 12). Alle Systeme wurden unter der Annahme der Symmetrie C_s (Spiegelebene) behandelt. Die Abweichung von der Planarität beträgt dabei im Abstand von 8 Å lediglich 1.5 Grad. Durch punktweise Berechnungen wurden keine Hinweise auf ein tieferes Energieminimum gefunden. Das zentrosymmetrische, zyklische Assoziat mit der Symmetrie C_{2h} befindet sich im absoluten Energieminimum.

Die Moleküle konnten ansonsten ihre Geometrie frei relaxieren, so daß das Ergebnis der Berechnungen immer einen stationären Punkt bezüglich eines vorgegebenen Abstands darstellt. Alle Mehrteilchenwechselwirkungen werden bei diesem Ansatz vernachlässigt. Das Verfahren wurde in ähnlicher Form bereits zur Bestimmung von Wasserpotentialen verwendet [160] [161].

Es zeigte sich, daß es bei der Annäherung zweier Ameisensäureamid- Moleküle prinzipiell zwei energetisch gleich bevorzugte Orientierungsmöglichkeiten im Raum gibt, welche im folgenden als geschlossene (zyklische) bzw. offene (lineare) Form bezeichnet werden (Abb.5 Kap.2.5).

Bei der geschlossenen Form des Dimers werden zwei symmetrische Wasserstoffbrücken ausgebildet, beim Übergang in die offene Form zwei unsymmetrische Brücken und bei der offenen Kettenanordnung eine H- Brücke.

Die Annäherung erfolgt aus größerer Distanz (10.0 Å) „von der Seite“, d.h. über die offene Form. Dabei nähert sich das Molekül mit dem zur Carbonylgruppe trans- ständigen H-Atom H_{12} der Amidgruppe dem Sauerstoffatom des zweiten Moleküls unter Ausbildung einer H- Brücke. Bei einem Abstand von 2.15 Å kommt es zu einer Umorientierung. Nunmehr bildet das zur Carbonylgruppe cis- ständige Wasserstoffatom (H_7) die Brücke (Abb. 12).

Dieser Vorgang führt zu einem zweiten (lokalen) Energieminimum auf der Potentialoberfläche und macht sich bei einigen der folgenden Grafiken durch eine Unstetigkeitsstelle in den entsprechenden Auftragungen bemerkbar.

Die Energien und Kraftkonstanten der symmetrischen Assoziats konnten nur bis zu einem Abstand von 4.0 Å berücksichtigt werden, da bei größeren Entfernungen das Auftauchen von zwei negativen Wellenzahlen und Kraftkonstanten anzeigt, daß sich das System nicht mehr an einem stationären Punkt befindet.

Werden offene und geschlossene Form des Assoziats bei der Auswertung zueinander in

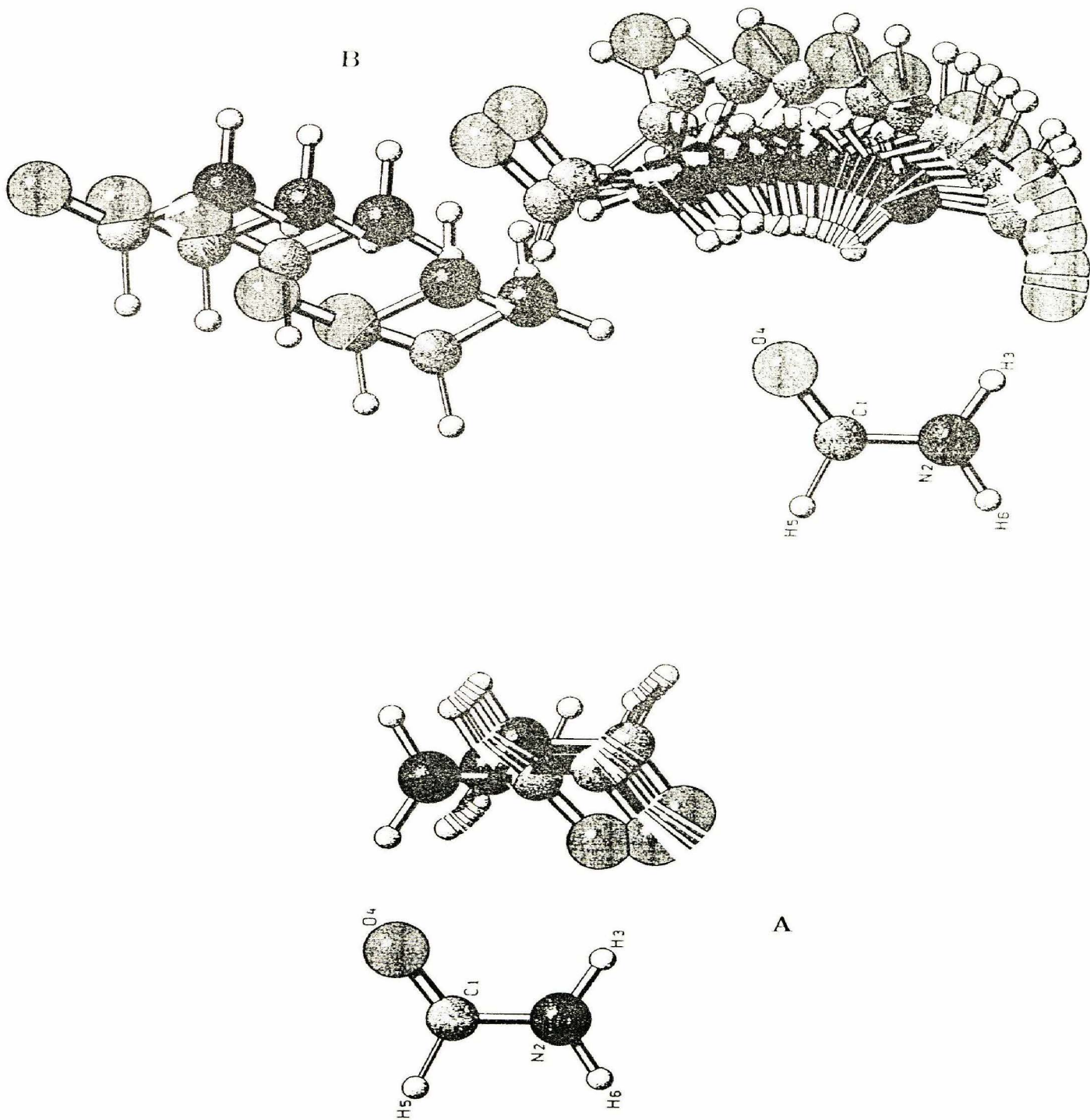


Abbildung 12: Symmetrische (A) bzw. unsymmetrische (B) H-Brückenbildung der Formamidmoleküle

Beziehung gesetzt, so müssen Strukturen mit einer oder zwei (Abb. 5) unterschiedlich langen und gewinkelten H-Brücken verglichen werden.

Es erweist es sich daher als vorteilhaft, nicht die Länge der H-Brücken als Abstandskordinaten anzunehmen, sondern die Schwerpunktkordinaten der beiden Moleküle.

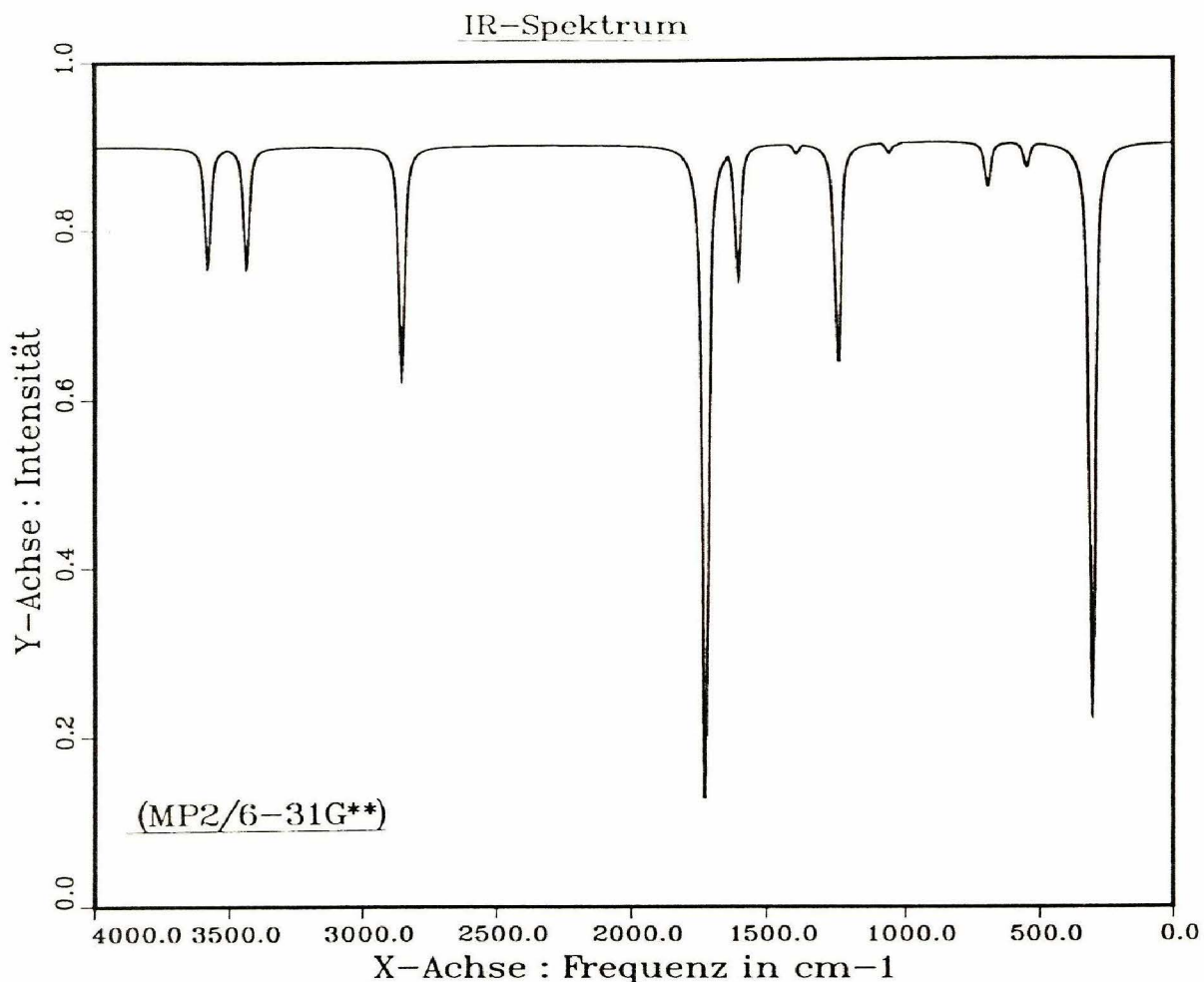


Abbildung 13: Berechnetes Spektrum des Formamid- Monomers

4.1 Schwingungsanalysen des Formamid – Monomers und – Dimers; Vergleich mit herkömmlichen Methoden

Die im vorausgegangenen Kapitel 3 behandelten Methoden bilden die Grundlage der Kraftkonstantenbestimmungen, auf denen die Aufklärung der Schwingungsspektren und Potentialfunktionen beruht. An dieser Stelle werden aus zwei Gründen zuerst die Ergebnisse für das monomere Formamid- Molekül angeführt:

- trotz der relativen Einfachheit des Formamid- Monomers wird die Zuordnung des Vibrationspektrums für den Deformations- und out- of- plane Bereich noch immer kontrovers diskutiert (s. z.B. Zuordnung der $\gamma(\text{NH})$ - Schwingung in Tabelle

- 3). Auch mit herkömmlichen quantenmechanischen Frequenzberechnungstechniken wurde keine zweifelsfreie Schwingungszuordnung erreicht [158]
- es wurden Spektren in flüssigem, festem und gasförmigem Zustand sowie Matrixisolationsspektren aufgenommen. Die Spektren der deuterierten Isotope sind bekannt [152, 157]

γ C-H A''	δrNH_2 A'	δ OCN A'	γ NH A''	τ C-N A''	Probenform	Ref.
1044	1167	675	1065	787	gasf.	[154]
1030	1152		1053	765	"	
1019				756	"	
1063	1140	657	843	675	fe. (-165° C)	[153]
1047	1133	635				
1057	1133	649	825	-	fe. (-65° C)	[153]
1041		633				
1056	1090	600	750	-	fl.	[151]
1052	1195	567	700	310	Ar-, Kr-, Xe-Matrix	[157]
1032	1055	567	672	507	ber. HF/6-31G*	[158]
1040	678	573	327	612	Ar -Matrix	[155]
		564	322	605		
			303			
1053	1095	608	-	-	fl.	[150]
	NH ₂ Inv.		289		gasf.	[156]
1050	1126	563	288	602	in CHCl ₃	[152]
1034	1038	547	305	690	eig. Berechn. MP2/6-31G**	

Tabelle 3: Zuordnungen der beobachteten IR- Schwingungsfrequenzen zu den berechneten des monomeren Formamids (Punktgruppe C_s) im Niederfrequenzbereich

Die Eigenwerte der Ableitungsmatrix der potentiellen Energie im Energieminimum liefern die Schwingungsfrequenzen des Molekülsystems (s. Kap. 2.3 und 2.4). Der quantitative Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Frequenzwerten ist so ein aussagefähiger Test bezüglich der Güte des verwendeten Potentialmodells.

Die Übertragung der Kraftkonstanten und die Optimierung der berechneten Frequenzen wurde wie im vorausgegangenen Kapitel 3 beschrieben durchgeführt. Das Kraftfeld sowie die Skalierungsfaktoren für die Normalkoordinatenanalyse sind in Anhang A aufgeführt.

Auf den folgenden Seiten sind die Matrixisolationsspektren [157] zusammen mit dem auf der Basis von MP2/6-31G** (s. Kap. 2.1) berechneten IR- Spektrum gezeigt (Abb.

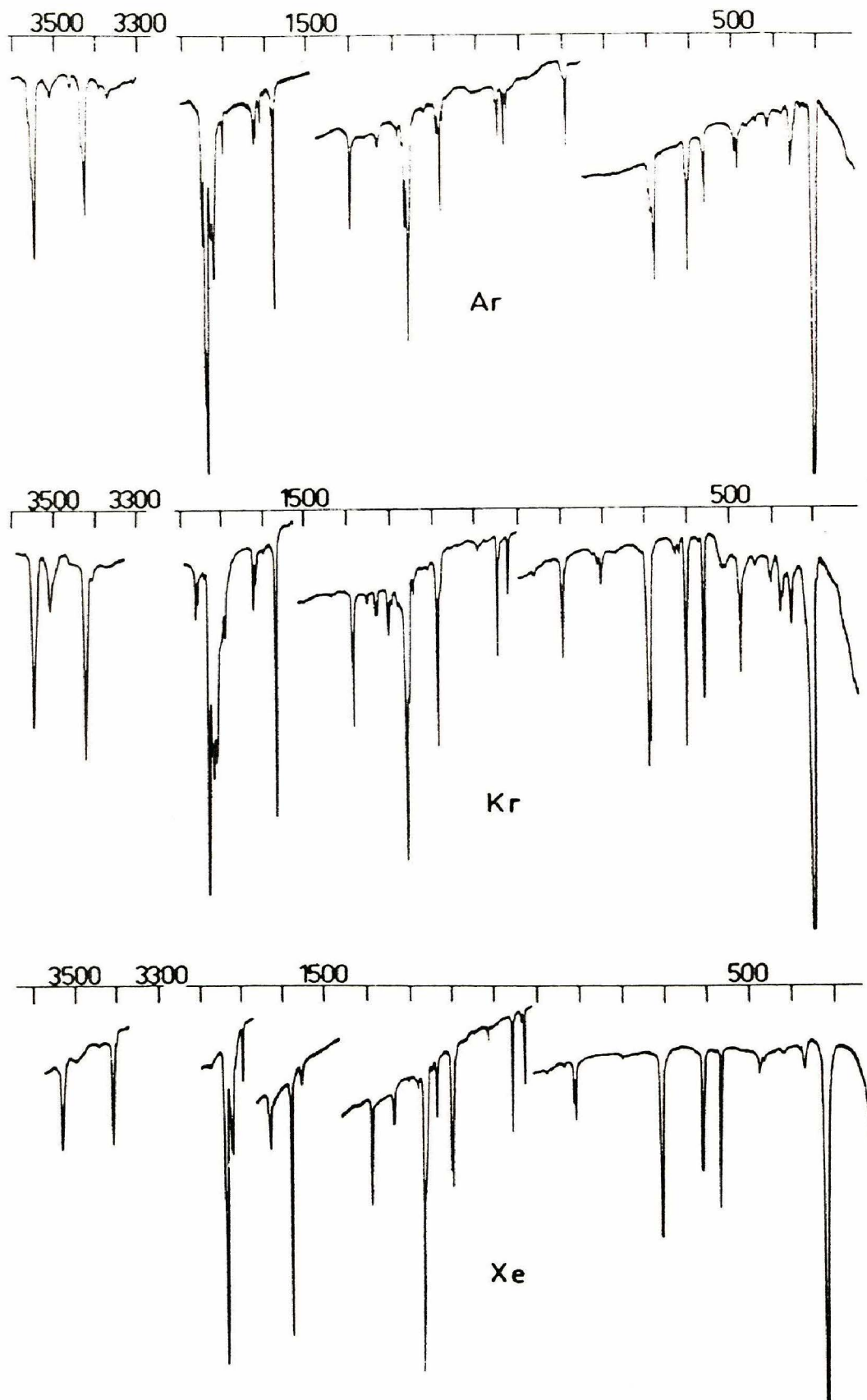


Abbildung 14: Matrixisolationsspektren [157] des Formamid- Monomers in Ar-, Xe- und Kr-Matrix

14 und 13). Insbesondere die vorausgerechneten Intensitäten sichern die Zuordnung der tiefsten Frequenz als $\gamma(\text{NH})$ out-of-plane-Schwingung, welche stark mit der $\tau(\text{C-N})$ Torsionsschwingung gekoppelt ist.

Die gemessenen Wellenzahlen und ihre Isotopenverschiebungen werden durch das gewählte Kraftfeld sehr gut reproduziert (Tab. 4). Die experimentell gemessenen Infrarotfrequenzen sind die Mittelwerte der Gasphasen- und Matrixisolationsspektren, die von Räsänen [157] und King [155] aufgenommen wurden. Die mit „x“ gekennzeichneten Isotopenfrequenzen wurden von Tanaka [152] übernommen.

Die experimentellen Spektren der deuterierten Verbindungen bestätigen meine Zuordnung.

Nr.	HCONH_2		DCOND_2		DCONH_2		HCOND_2	
	$\bar{\nu}$ exp. IR	$\bar{\nu}$ ber. MP2	$\bar{\nu}$ exp. IR	$\bar{\nu}$ ber. MP2	$\bar{\nu}$ exp. IR	$\bar{\nu}$ ber. MP2	$\bar{\nu}$ exp. IR	$\bar{\nu}$ ber. MP2
1	3551	3579	2665	2657	3547	3578	x 2874	2853
2	3435	3436	2499	2486	3429	3435	2663	2657
3	2860	2852	2148x	2115	2156	2117	x 2481	2485
4	1743	1726	1703	1690	1710	1704	x 1708	1713
5	1576	1604	1309	1300	1580	1597	x 1391	1392
6	1391	1390	1102	1094	1243	1226	1297	1298
7	1263	1243	1031	1027	x 1128	1115	1086	1087
8	1053	1037	864	859	x 967	952	1033	1027
9	1034	1034	858	858	863	863	x 897	881
10	690	690	476	520	688	682	565	540
11	567	547	461	470	558	540	480	476
12	305	305	221	234	305	305	221	234

Tabelle 4: Fundamentalschwingungen ($\bar{\nu}$ in cm^{-1}) von Formamid und den deuterierten Analoga

Als Ergebnis läßt sich feststellen, daß die Zuordnung von Tanaka und Machida [152] bis auf die Zuordnung der $\delta(\text{NH}_2)$ (rocking-) Schwingung bei 1126 cm^{-1} (wahrscheinlicher: 1053 cm^{-1}) am sinnvollsten ist (Tabelle 3).

Durch HF-6-31G**⁻-Rechnungen wird die Wellenzahl der δNH_2 (rocking-) Schwingung um 15 cm^{-1} kleiner berechnet als die $\gamma \text{ C-H}$ (wagging-) Schwingung. Das steht im Gegensatz zu allen bislang vorgenommenen Zuordnungen. Erst die sehr rechenaufwendige 6-31G**/MP2-Rechnung korrigiert diese Frequenzzuordnung.

Der Grund ist in der unzureichenden Wiedergabe der Änderungen an den sp^2 -hybridisierten N- und C-Atomen während der nichtebenen Schwingungsbewegung zu suchen.

Das ist ein Hinweis darauf, daß die Reihenfolge der Frequenzen mit den zugehörigen Schwingungsformen nicht bedenkenlos aus quantenmechanischen Programmen übernom-

men werden kann. Speziell wenn zwei Wellenzahlen, wie in diesem Falle, um weniger als 30 cm^{-1} auseinander liegen, ist die Möglichkeit eines Vertauschens bei der Zuordnung nicht auszuschließen.

Formamid– Dimer

Aus Platzgründen können nicht alle 38 Normalkoordinatenanalysen der mit dem 6-31G** Basissatz berechneten Schwingungsspektren an dieser Stelle aufgeführt werden. Das Kraftfeld sowie die vollständige Frequenzzuordnung für das in Abb. 5 dargestellte kettenförmige Dimer ist in Anhang A wiedergegeben. Die Werte der berechneten $\nu(\text{O}\dots\text{H})$ -Kraftkonstanten in Abhängigkeit von den unterschiedlichen O...H- Abständen sind in Abbildung 34 in Kapitel 5 aufgetragen.

Die zwei übereinander dargestellten berechneten Raman- und Infrarotspektren des Formamids in Abbildung 16 zeigen zum einen das Auftauchen neuer Banden durch die Symmetrierniedrigung des Dimers von C_{2h} am Punkt des Energieminimums (dunkle Linie) auf C_s im lokalen Minimum des offenen Assoziats (helle Linie). Zum anderen zeigen sich die Verschiebungen der Frequenzlagen und die Veränderungen der Intensitäten beim Auftreten der H- Brücke.

Bei einem Vergleich der berechneten Spektren zwischen Monomer und Dimer sind die bedeutendsten Unterschiede bei der O...H- verbrückten $\gamma(\text{NH})$ - Schwingung, deren Frequenz sich von 305 auf 536 cm^{-1} erhöht, sowie bei den N-H-, C=O-, und neu auftretenden O...H- Streckschwingungen zu beobachten.

4.2 Einfluß der H- Brückenbindung auf die Aggregatbildung und Schwingungsdynamik von Formamid (Simulation des flüssigen Zustandes)

Die gemessenen Infrarot- und Ramanspektren zeigen im Bereich der N-H-, C=O- und O...H- Valenzschwingungen bei 3400 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} und 120 cm^{-1} ungewöhnlich breite Banden (Abb. 15). Dieses Phänomen kann allein durch die Existenz von Formamid-Dimeren nicht erklärt werden, da die berechneten Spektren in den betrachteten Frequenzbereichen mehrere scharfe Banden aufweisen.

Es gibt mehrere Mechanismen, die speziell zur Erklärung des Phänomens der Bandenerweiterung diskutiert werden [85] [87] [88] [107] [110] [111] [112]. Hier wird gezeigt, daß im wesentlichen zwei Gründe für die Bandenstruktur des flüssigen Formamids verantwortlich sind :

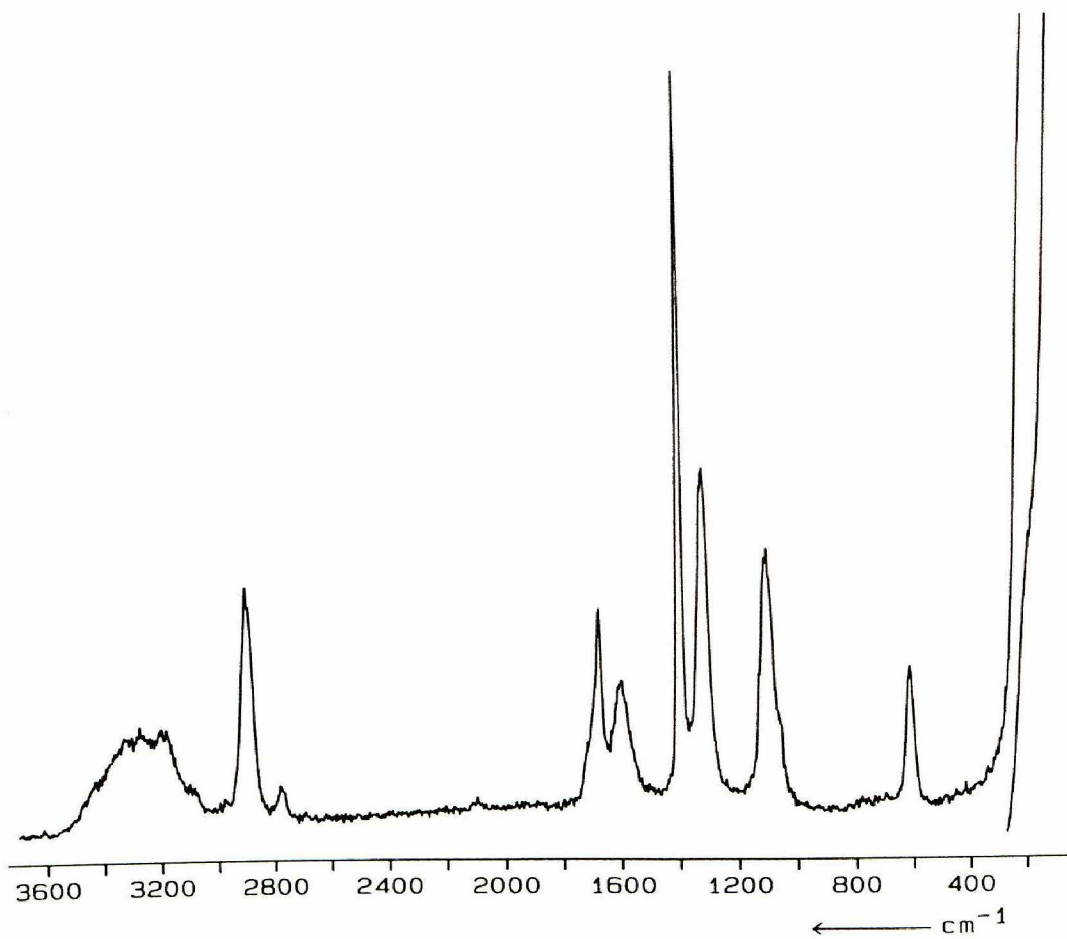
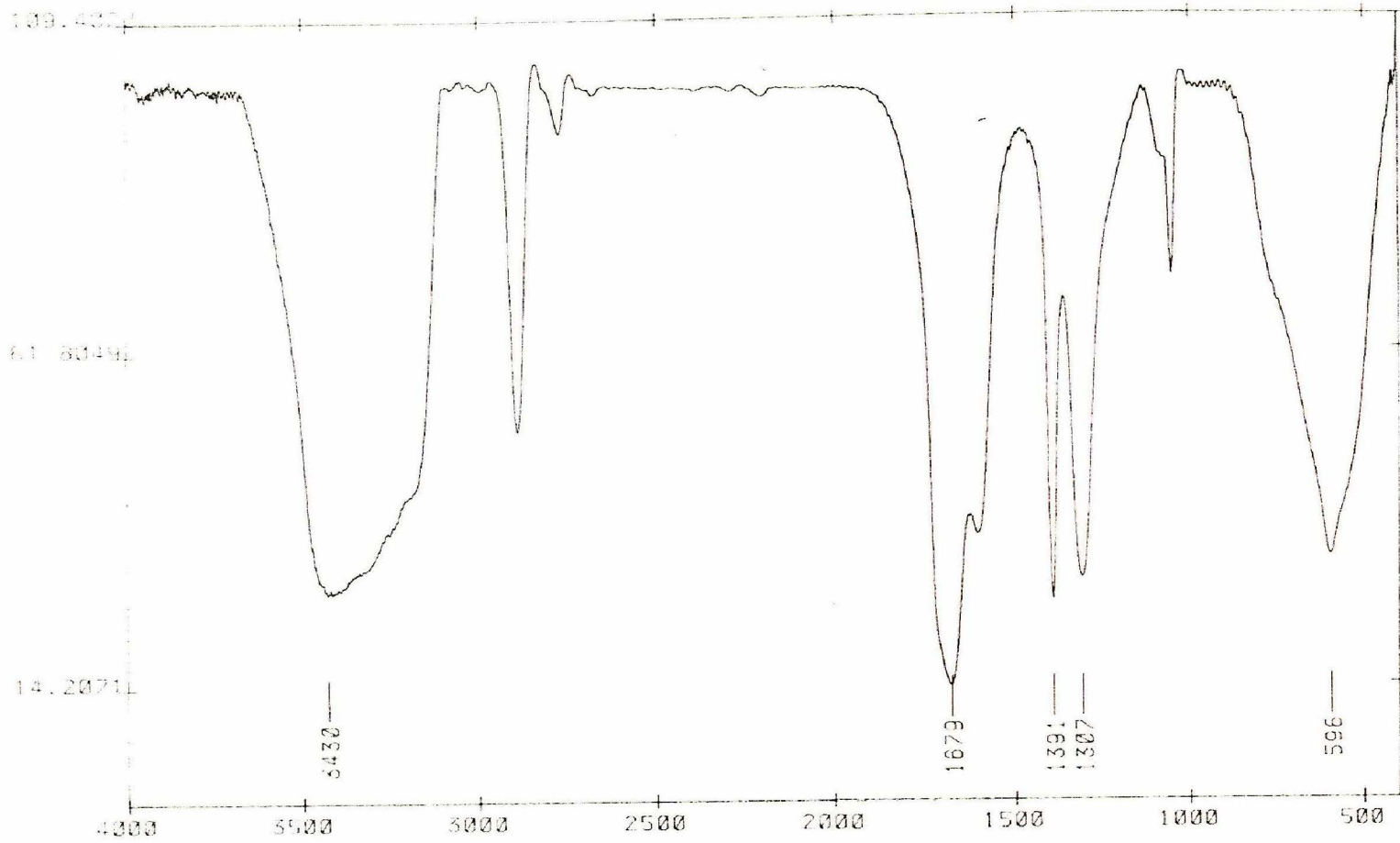


Abbildung 15: Experimentelles Infrarot- (oben) und Raman- Spektrum (unten) des flüssigen Formamids

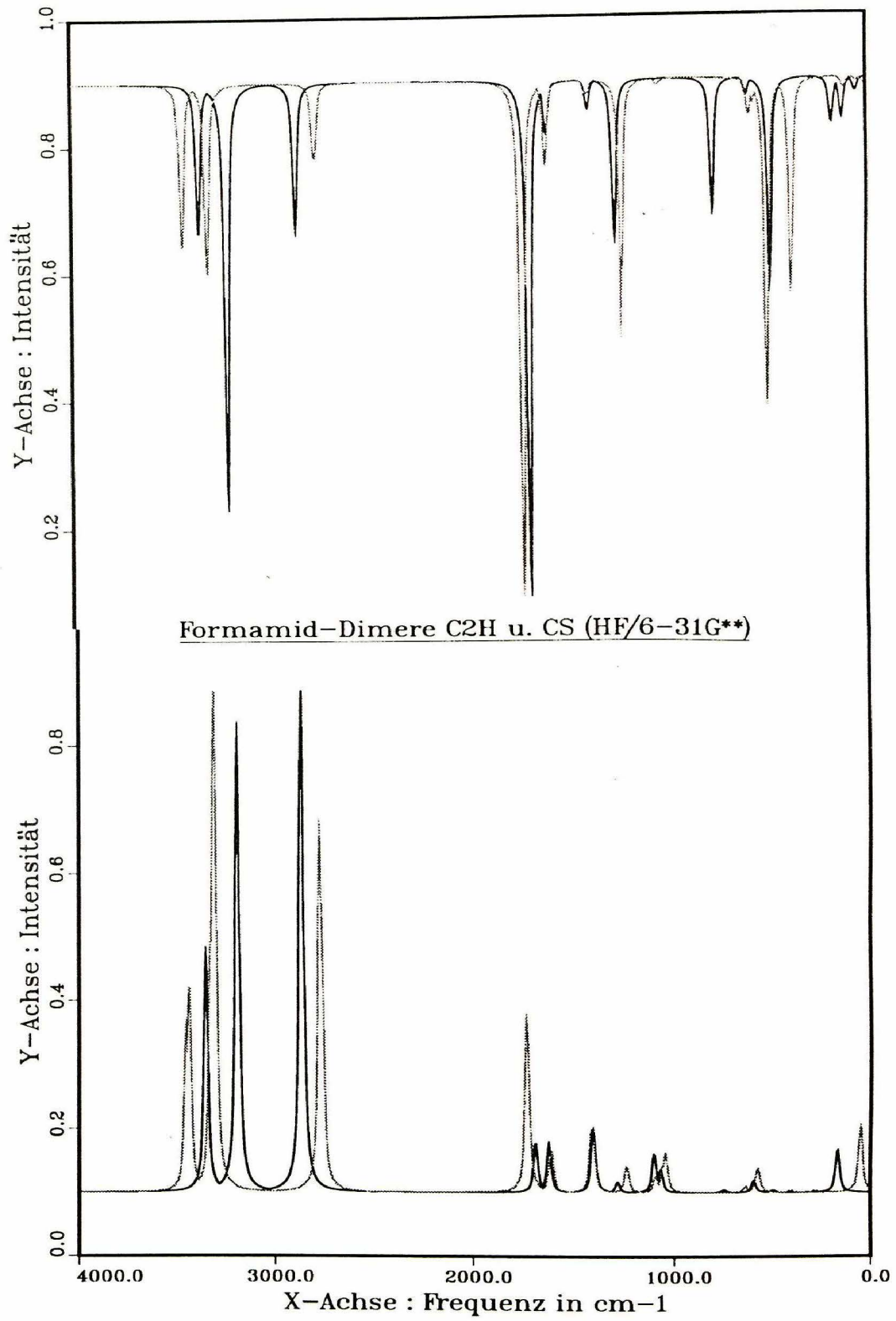


Abbildung 16: Berechnete Raman- (unten) und IR- Spektren (oben) des Formamid-Dimers

1. die unterschiedliche Assoziatbildung zwischen Donoratom N und Akzeptoratom O (neben 1:1- liegen auch 2:1 und höhere Assoziate vor)
2. aufgrund der Dynamik des Systems sind die N-H...O- Bindungsabstände einer Fluktuation unterworfen, d.h. es vollziehen sich permanent Übergänge von der Kettenform in die zyklische Form (und umgekehrt) sowie Bindungsbrüche und Bindungsneubildungen.

Auf der Potentialhyperfläche des Assoziats aus 4 Ameisensäureamidmolekülen gibt es eine Vielzahl von lokalen Energieminima bezüglich der gegenseitigen Orientierungsmöglichkeiten. Abb. 17 stellt einen Ausschnitt aus einer hypothetischen Flüssigkeit dar. Der Abbildung liegen HF/3-21G* - Energie- und Frequenzeinzelberechnungen an mit dem Gradientenverfahren [167] [168] [169] optimierten Monomer-, Dimer- und Tetramergeometrien zugrunde.

Abb. 18 zeigt 5 übereinander projizierten Spektren, die zu den Tetrameren 3- 7 in Abb.17 gehören. Auf diese Weise erhält man ein simuliertes Spektrum, das dem experimentellen Flüssigkeitsspektrum (Abb. 15) ähnlicher ist, als das berechnete Spektrum eines isolierten Dimers in Abb. 16.

Auf den Abbildungen 19, 20 und 22 sind die berechneten Infrarot- und Raman- Schwingungsbanden für sieben bezüglich ihrer O...H- Abstände unterschiedliche Formamid-Dimere dargestellt. Es handelt sich um die Banden der N-H-, C=O- und O...H- Valenzschwingungen. Die jeweils oberste (im Fall des Ramanspektrums unterste) Kurve entspricht einer kurzen O...H- Brücke von 1.4 Å Länge. Der O...H- Abstand wird dann sechsmal um jeweils 0.2 Å verlängert (folgende Kurven).

Bei der Bildung des dimeren Formamids durch die gegenseitige Annäherung (Abb. 12) nähern sich die Frequenz- und Intensitätswerte der von den H- Brücken betroffenen Schwingungen aneinander an. Im zentrosymmetrischen Dimer (mittlere Kurve) ist die zum Inversionszentrum symmetrische Schwingung Raman-, die antisymmetrische bei etwas höherer Wellenzahl IR- aktiv (Alternativverbot). Bei weiterer Verkürzung einer H- Brücke über die Minimumsenergie hinaus kommt es durch Symmetrierniedrigung des Gesamtsystems wieder zum Auftreten beider Schwingungen im oberen und unteren Spektrum.

Die an der H- Brücke beteiligte N-H- Streckschwingung ist am meisten von einer Änderung der intermolekularen Wechselwirkungen betroffen. Das deckt sich mit den Ergebnissen der Bindungsordnungs-, Bindungslängen-, und Elektronendichteuntersuchungen (Kap. 4.4). Abbildung 19 zeigt den Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz $\nu(\text{N-H})$ und dem Abstand der beiden Formamidmoleküle gemäß der Abbildung 12 B. Es geht also um den funktionellen Zusammenhang zwischen der Ausbildung der N-H...O=C-

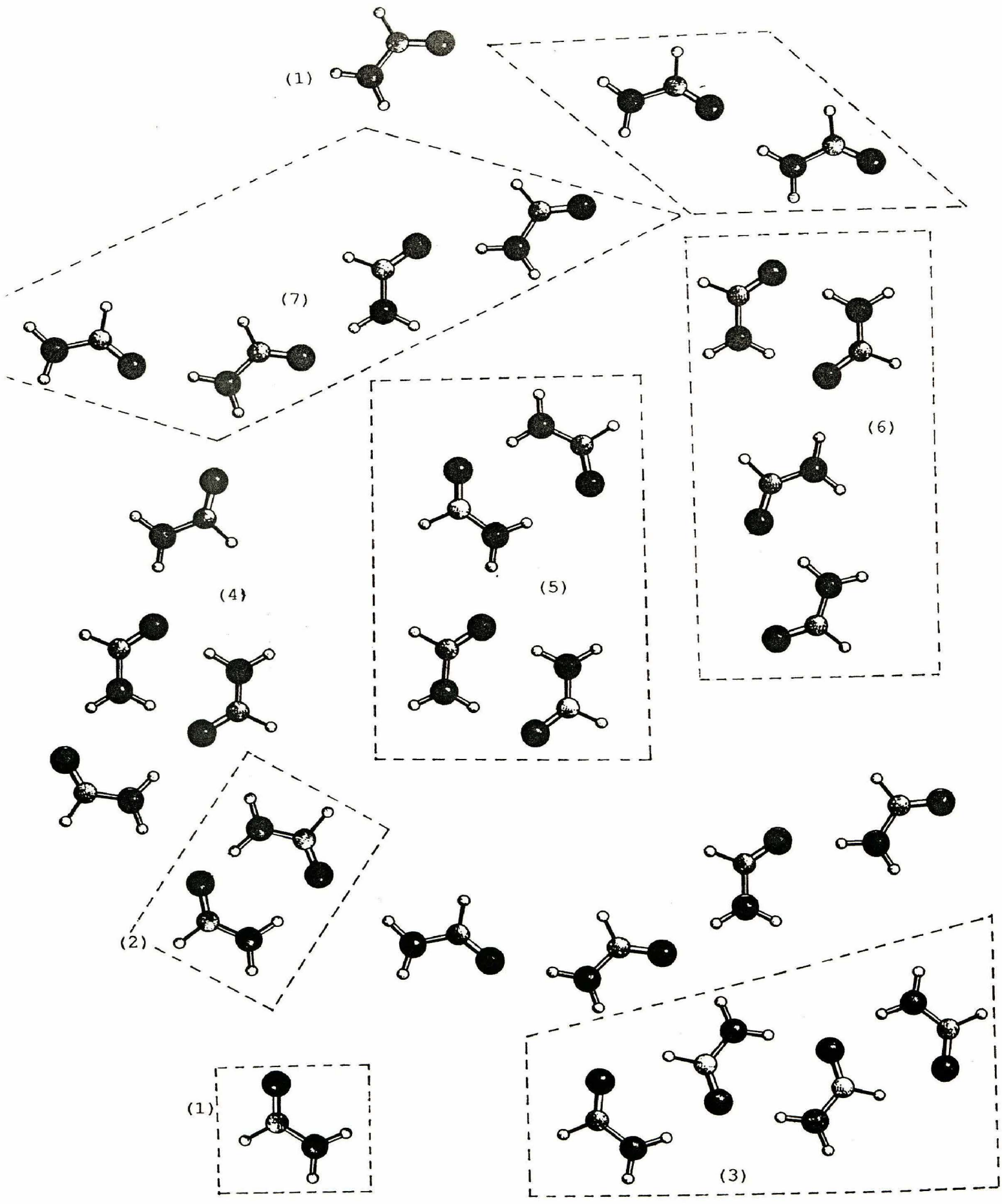


Abbildung 17: Monomere, Dimere und Tetramere des Ameisensäureamids. Vereinfachtes Modell der realen Flüssigkeit

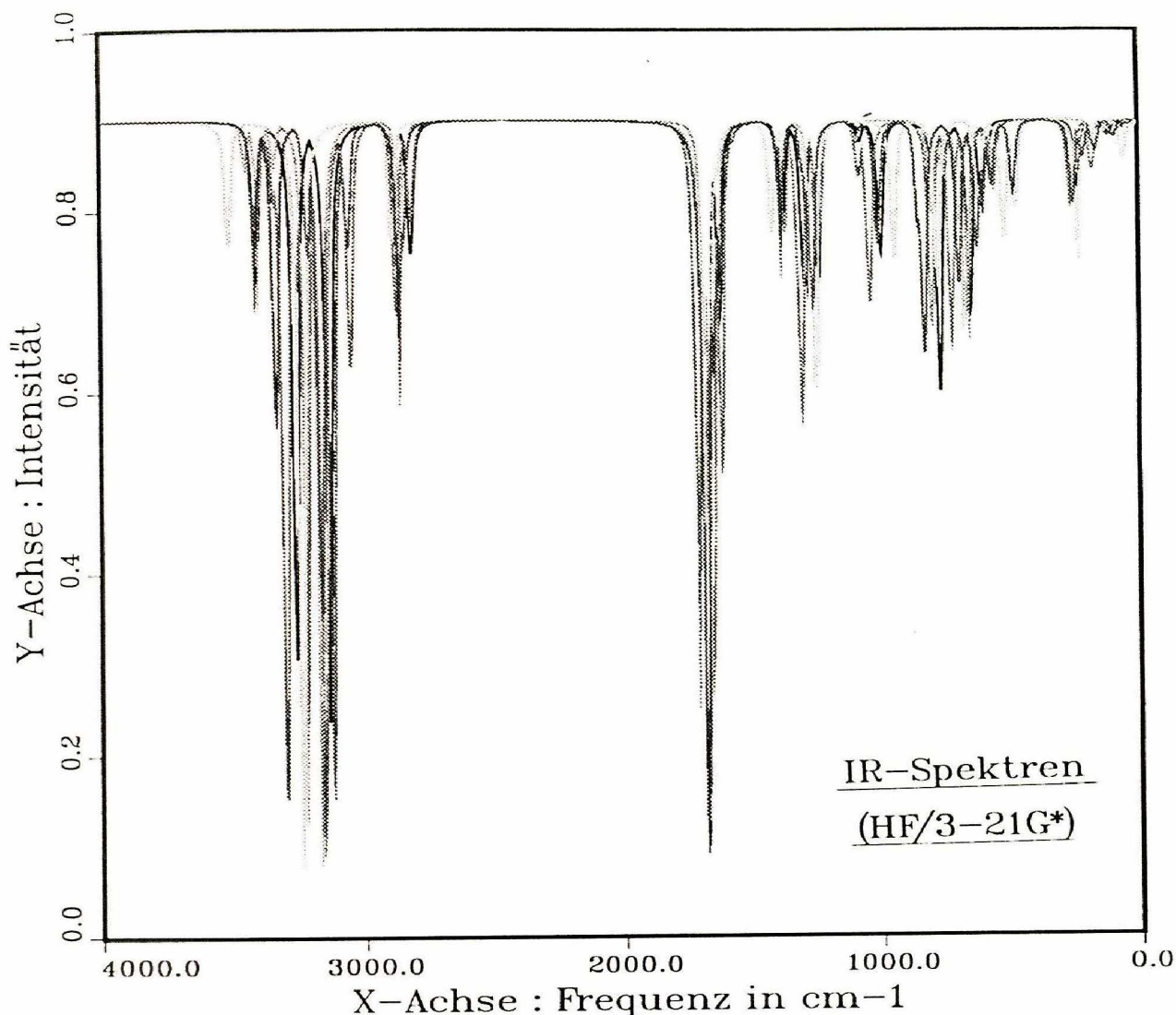


Abbildung 18: Superposition von 5 simulierten Einzelspektren unterschiedlicher Formamid-Tetramerer

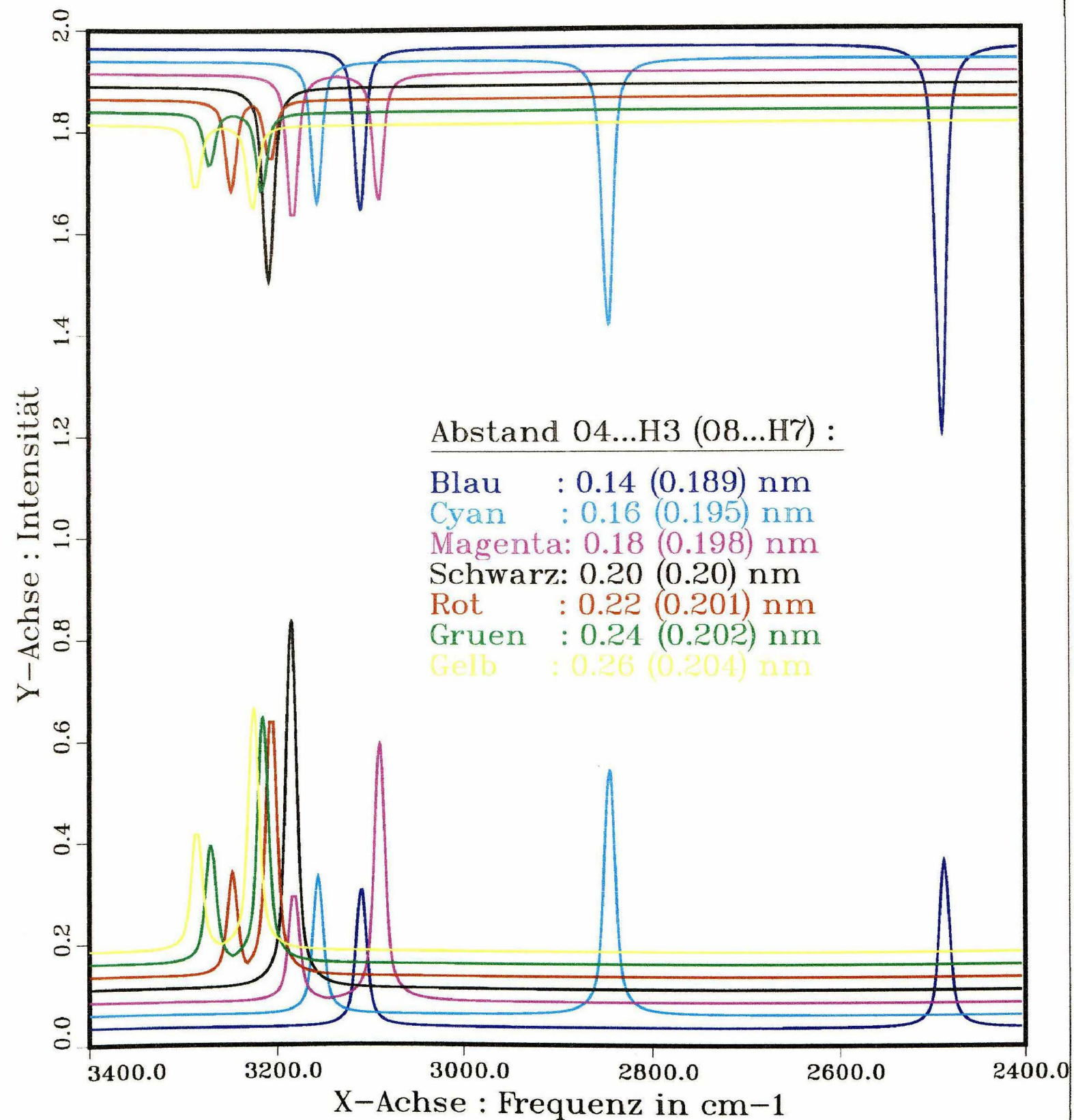
Brückenbindung und der (N-H)- Valenzschwingungsfrequenz. Die jeweiligen Abstände sind in Graustufen kodiert dargestellt. Man erkennt, daß die Bandenverbreiterung der N-H- Valenzschwingung wesentlich durch eine Überlagerung von unterschiedlich gebundenen N-H- Gruppen verursacht wird.

Die Positivierung des an der H- Brücke beteiligten Wasserstoffatoms bei gleichzeitig zunehmender negativer Ladung des Stickstoffatoms führt zur Polarisierung der N-H- Bindung. Daraus resultiert eine Zunahme des Dipolmoments. Eine direkte Folge davon ist die Vergrößerung der Werte für die Ableitungen des Dipolmoments nach der Änderung der Schwingungskordinate q . Die Quadrate dieser Ableitungen sind ein Maß für die IR- Intensität.

$$I_{IR} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \quad (57)$$

Die N-H- Valenzschwingung nimmt daher bei Ausbildung der N-H...O=C -Brücke an

Formamid- Dimer: Änderungen im Raman-
und IR-Spektrum der N-H-Bande (HF/6-31G**)



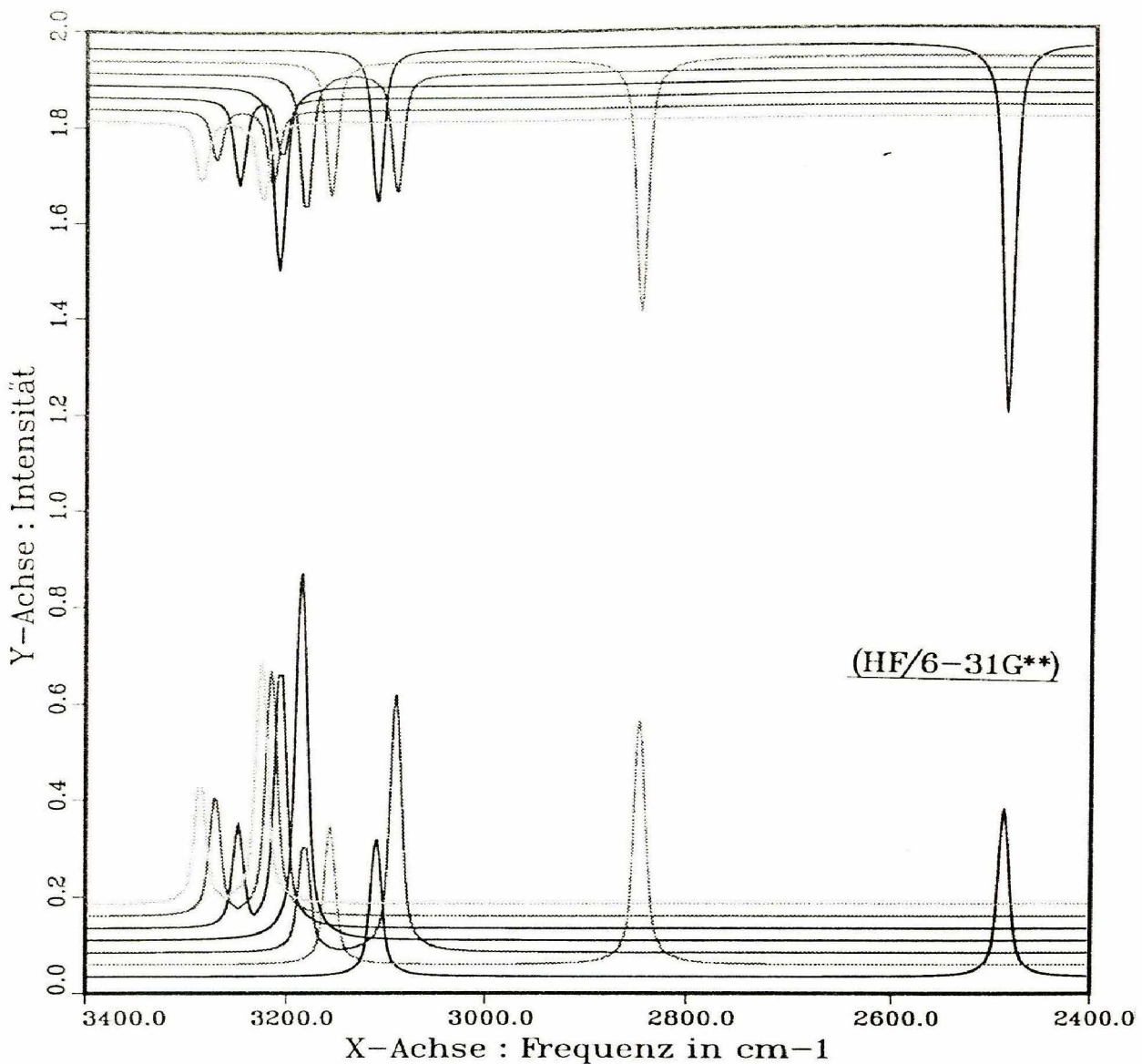


Abbildung 19: Berechnete Veränderung der N-H- Valenzschwingungsbande aufgrund unterschiedlich langer H- Brücken. Oben : IR; unten : Raman.

Intensität zu.

Im Vergleich zum Monomer (Kap. 4.1) ist die N-H- Valenzschwingung im flüssigen Zustand (Abb. 15) um 120 cm^{-1} hin zu tieferer Frequenz verschoben. Dieser Umstand läßt sich aus der Abnahme der Bindungsordnung (Kap. 4.4), welche mit der „Federstärke“ im mechanischen Modell gleichgesetzt werden kann, erklären.

Nähern sich die Wasserstoff- und Sauerstoffatome der Brücke bis auf 1.4 \AA an, so findet Ladungsübertragung vom H- Atom in die Orbitale des O- Atoms statt. Dadurch bekommen die Bindungen einen zunehmend ionischen Charakter. Mit dem Verlust von Partialladung wird der Wasserstoff kaum noch polarisierbar. Daher wird die Ramanintensität der N-H- Valenzschwingung erniedrigt.

Bei der Annäherung der beiden Moleküle fällt die Intensität der IR- aktiven CO- Valenzschwingung, gleichzeitig sinkt auch die Ramanstreuintensität ab (Abb. 20). Der Grund ist in der Zunahme der C=O- Bindungslängen sowie in kleineren Schwingungsamplituden zu sehen, die zu geringeren Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten führen. Die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff werden im Coulomb- Feld des Protons zunehmend

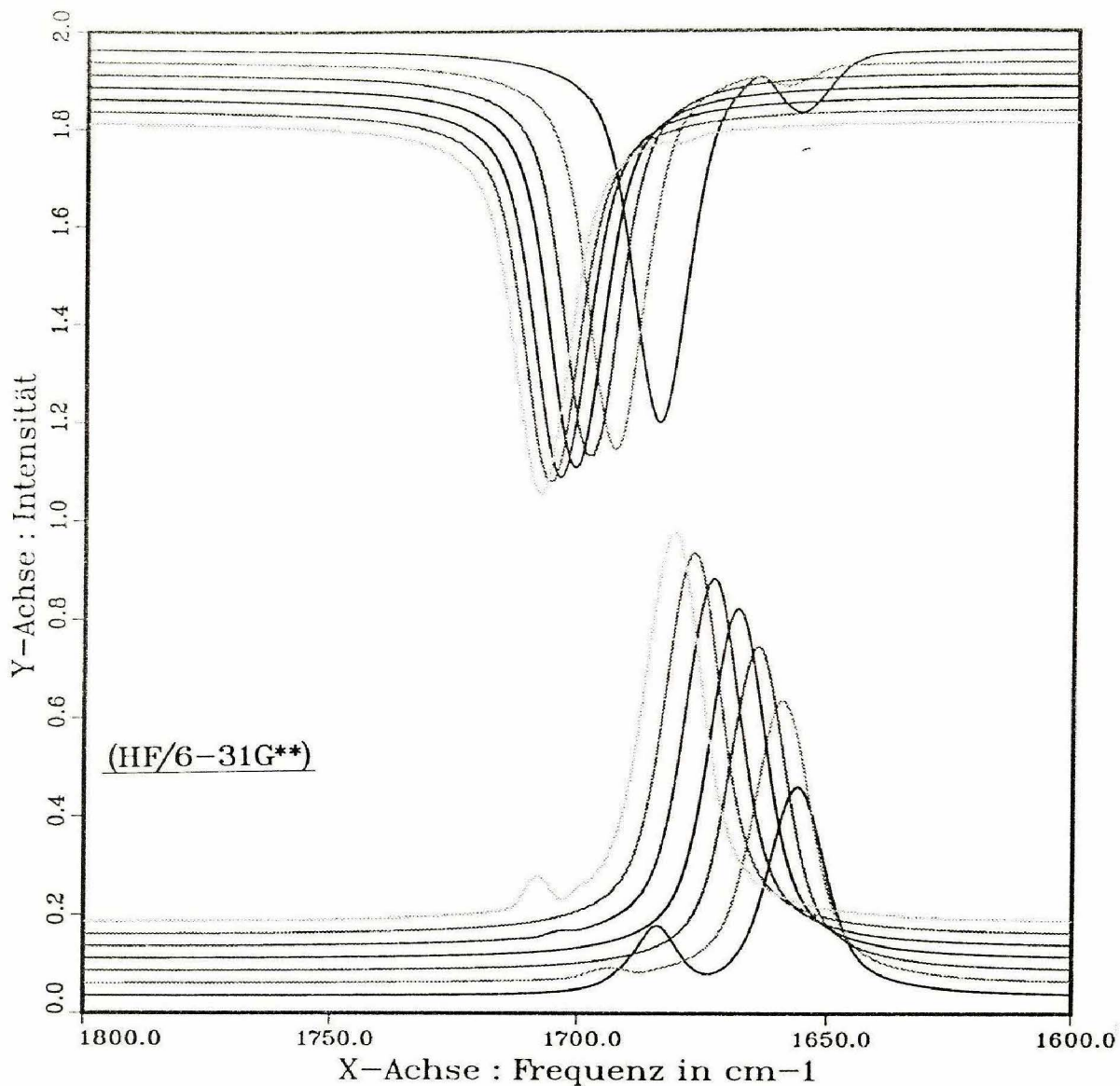


Abbildung 20: Berechnete Veränderung der C=O- Valenzschwingungsbande aufgrund unterschiedlich langer H- Brücken. Oben : IR; unten : Raman.

orientiert, so daß die Elektronenhülle dort weniger polarisierbar wird. Das führt zu einer zusätzlichen Abnahme der Ramanintensität der Carbonylschwingung. Die im Zuge der Ausbildung der Brückenbindungen resultierende Verlängerung des Kohlenstoff- Sauerstoffabstandes führt auch zu der Absenkung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - Frequenz um 60 cm^{-1} (Kap. 4.4).

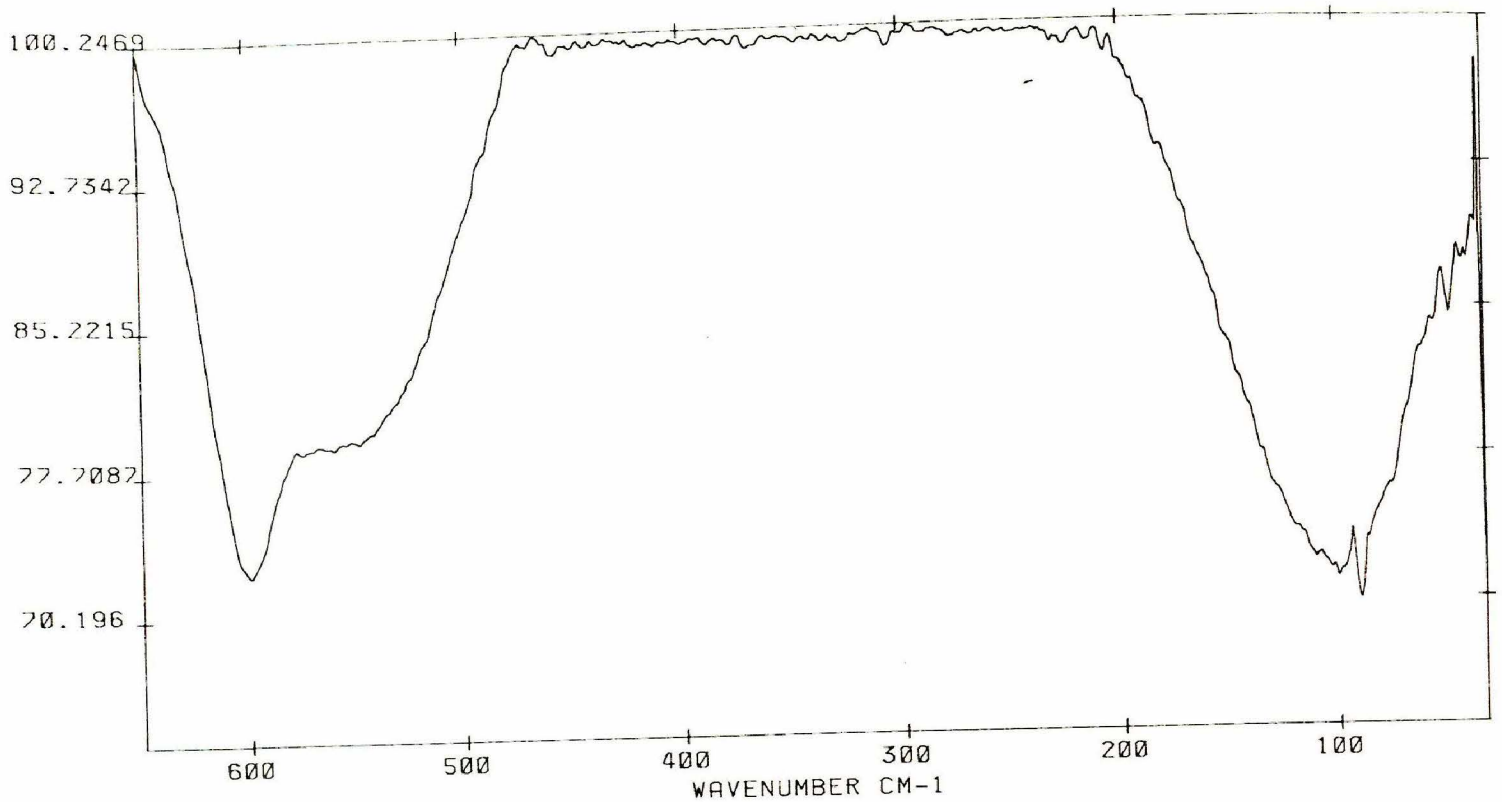


Abbildung 21: FIR- Spektrum des flüssigen Formamids

4.2.1 Amid VII : eine für die Amidgruppe charakteristische neue Bande im Ferninfrarot

Durch die Ausbildung des N-H...O=C- Assoziats werden von den vormals 12 Rotations- und Translationsfreiheitsgraden der einzelnen Ameisensäureamidmoleküle sechs Freiheitsgrade in die Schwingungen der Brücke umgewandelt. Aufgrund der geringen Bindungsstärke einer Wasserstoffbrücke fallen zugehörige Schwingungsfrequenzen in den Ferninfrarot- (FIR) Bereich (Abb. 21).

Alle von mir spektroskopisch untersuchten flüssigen und festen Amidverbindungen weisen im FIR- Bereich eine breite Bande mit einem Maximum der Absorption zwischen 99 und 130 cm^{-1} auf (Tabelle 5 und Abb. 21, 56). Diese breite Bande tritt auch in den Spektren von Uracil und Thymin auf (Dissertation P. Breitenbach [78]). Die Bande bei 110 cm^{-1} kann also im Tieffrequenzbereich als charakteristisch für primäre und sekundäre Amide gelten. Der Ursprung dieser Bande wird von Nielsen et al. mit nicht ebenen Brückenschwingungen erklärt [171].

Abbildung 22 zeigt, daß vor allem in diesem Frequenzbereich das Schwingungsverhalten von der Dynamik der H- Brückenbildung kontrolliert wird. Das gilt nicht nur für die hier dargestellten O...H- Valenzschwingungen, die unter bestimmten Bedingungen in einem Bereich zwischen 400 und 10 cm^{-1} absorbieren können, sondern auch für die ebenen und nicht ebenen Deformations- und Torsionsschwingungen des Systems. Während die O...H

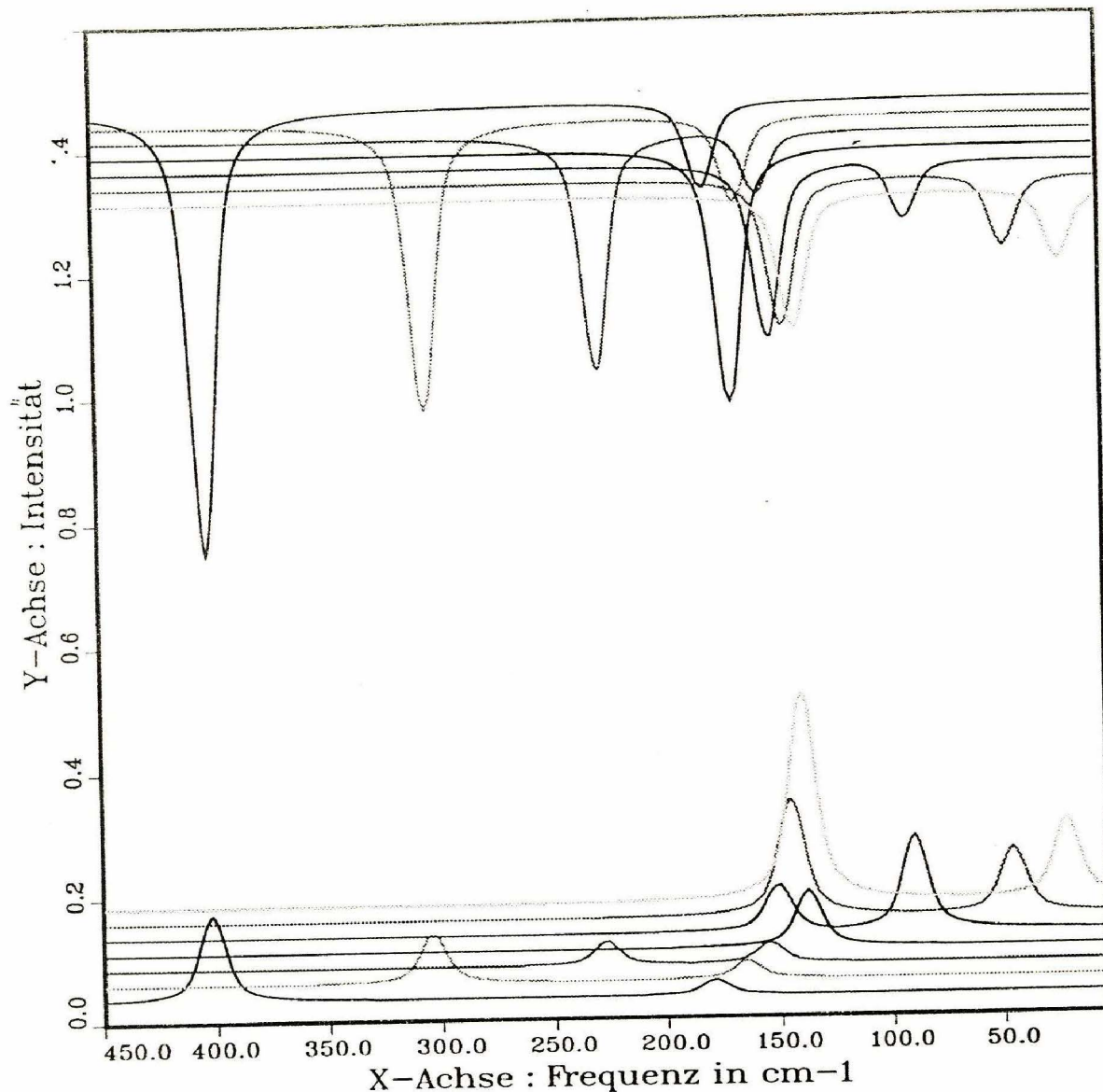


Abbildung 22: Veränderung des Schwingungsspektrums der H...O- Valenzschwingung aufgrund unterschiedlich langer H-Brücken. Oben : IR; unten : Raman. Helle Linie: längste Brücke; dunkle Linie: kürzeste Brücke.

-Valenzschwingung des zyklischen Dimers ein Absorptionsmaximum bei 150 cm^{-1} hat, absorbiert diese Schwingung bei der offenen Form um 119 cm^{-1} .

Die Auswertung der potentiellen Energieverteilung (PED) zeigt, daß die O...H- Streckschwingung praktisch nicht mit anderen Schwingungen koppelt (Anhang A, Tab. 19). Im FIR- Bereich weist sie die größte berechnete Raman- und IR- Intensität auf.

Im selben Frequenzbereich taucht die bei 128 cm^{-1} berechnete Bande der H-Brückentorsion des zentrosymmetrischen Dimers auf. Da bei dieser Bewegungsform das Gesamtsystem aus der planaren Konformation herausgedreht werden muß, ist dazu eine vergleichsweise große Energie aufzuwenden.

Daraus folgt, daß der Frequenzbereich zwischen 100 und 150 cm^{-1} primär von den Bewegungen der Wasserstoffbrücken dominiert wird und die Absorptionen in diesem Bereich primär auf sich überschneidende Banden der O...H- Streckschwingungen zurückgehen.

Verbindung	Frequenz cm ⁻¹
N-Ethylacetamid	100
N-Methylpropion- säureamid	123
Formamid	109
Acetamid	102
N-Methylacetamid	100
Nylon-6	106
Nylon-6,6	105
Uracil	110-125
Thymin	120

Tabelle 5: Frequenzmaxima flüssiger Amide im Bereich zwischen 300 cm⁻¹ und 20 cm⁻¹

4.3 Ergebnisse der Mulliken–Populationsanalyse

Die elektrische Ladungsverteilung in einem Molekülsystem erhält man durch Anwendung von Methoden, welche ursprünglich von Mulliken und Löwdin eingeführt worden sind (s. Kap. 2.2).

Insgesamt kann die Auswirkung der NH...O=C-Brücken auf die Verteilung der Elektronen im Molekül so beschrieben werden, daß sich die negativen Partiaalladungen der Sauerstoffatome erhöhen, die Partiaalladungen der zur Carbonylgruppe trans-ständigen H-Atome und der C-H-Protonen in etwa gleich bleiben und der Kohlenstoff etwas Ladung verliert. (Tab. 6). Das an der Brücke beteiligte (zum Sauerstoffatom cis-ständige) N-H-Proton verliert Elektronen. Dieses Bild wird auch bestätigt, wenn man die Dynamik bei der Entstehung der symmetrischen H-Brücken berücksichtigt (Abb. 23).

Die Populationsanalysen nach Mulliken und Löwdin ergeben unterschiedliche Daten für die Ladungsverteilung am Stickstoffatom (Elektronengewinn bzw. -verlust). Nach Mulliken hat der Stickstoff eine höhere negative Partiaalladung als der elektroneγαivere Sauerstoff. Auch die absolute Ladung (-0.75) am N-Atom erscheint zu hoch, so daß in diesem Falle der Populationsanalyse nach Löwdin der Vorzug gegeben wird.

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Mulliken–Populationsanalyse für die Änderungen der Elektronendichten bei der nichtsymmetrischen Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen. Es ist der Übergang vom offenen Dimer zum zyklischen Dimer dargestellt (Abb. 12, B).

Im Vergleich zu Abb. 23 ergeben sich starke Unterschiede in der Elektronenverteilung, die nicht durch eine einheitliche Funktion der Abstandskordinaten beschrieben werden

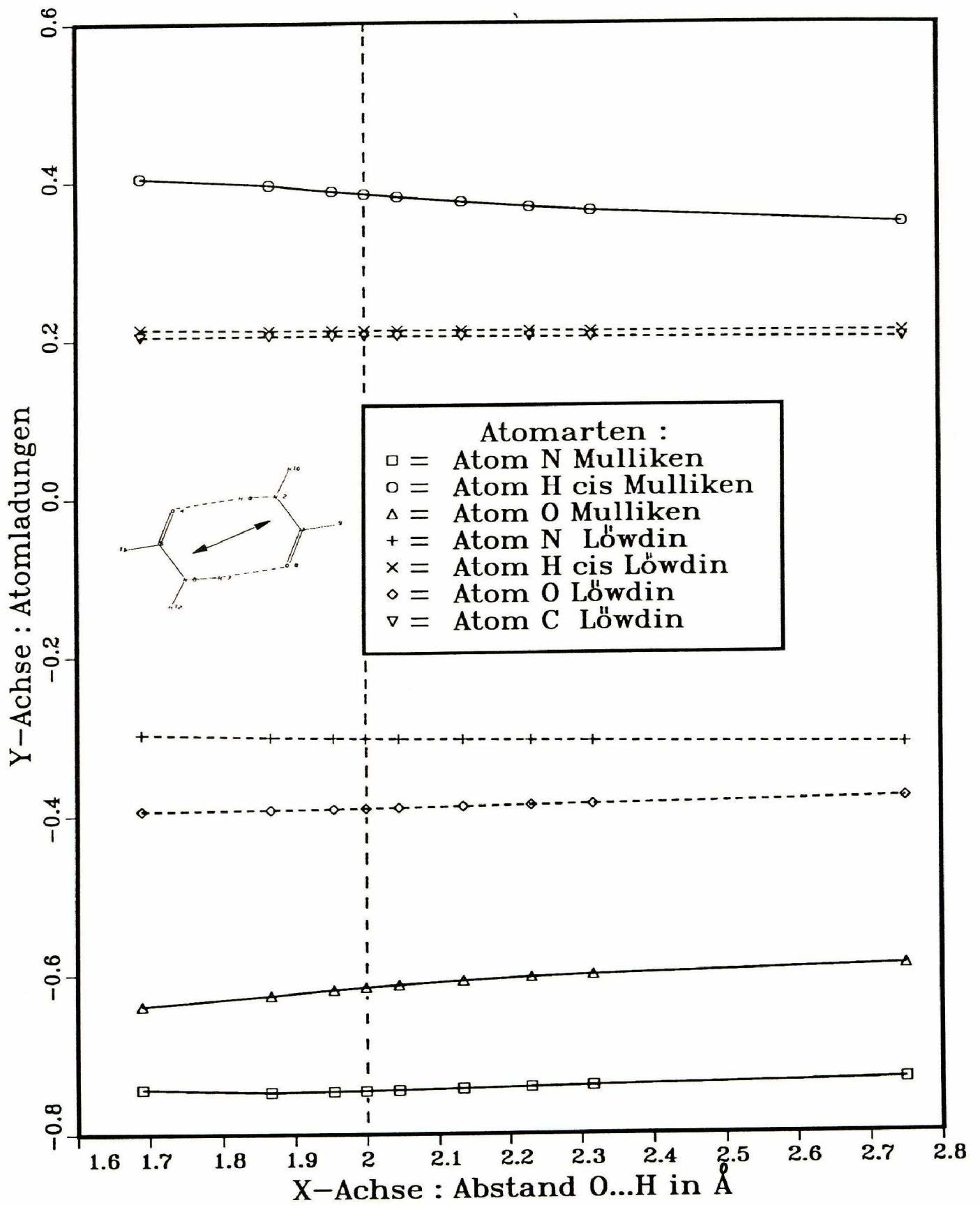


Abbildung 23: Änderungen der Elektronendichten auf den Atomen bei der Ausbildung zweier gleichlanger H-Brücken. Vergleich von Mulliken- und Löwdin- Populationsanalysen. Gleichgewichtsabstand : 1.99 Å

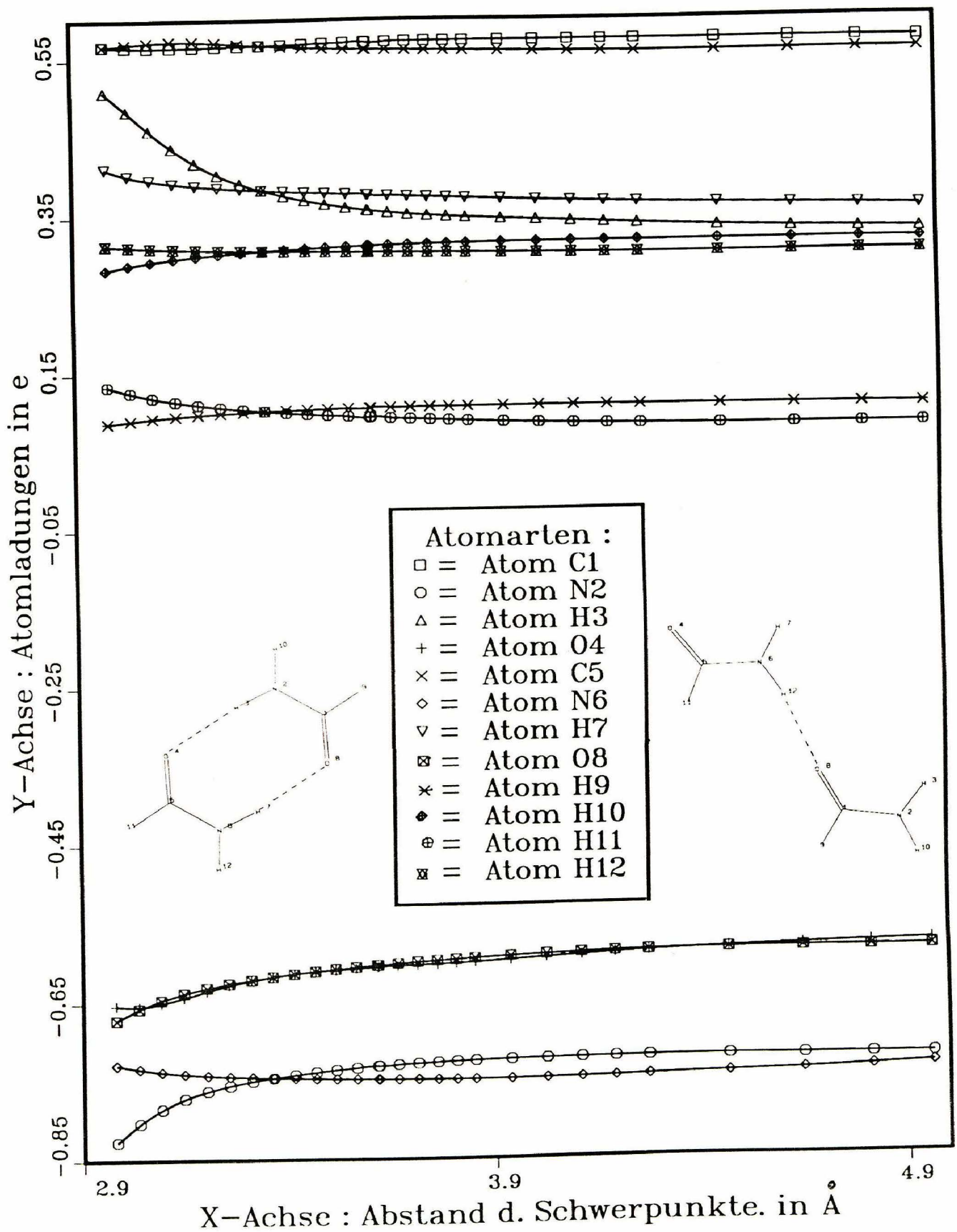


Abbildung 24: Dynamik der H-Brückenbildung; Veränderungen der Elektronen-Dichten nach Mulliken beim Übergang vom zyklischen in das offene Dimere

Formamid Atom	Monomer(C_s)		Dimer (C_{2h})		Differenz der Spalten	
	Populationsanalysen nach :				Mul./Mul.	Löw./Löw.
	Mulliken	Löwdin	Mulliken	Löwdin	2 u. 4	3 u. 5
1 C	0.5611	0.1959	0.5679	0.1948	+0.007	-0.001
2 N	-0.7304	-0.3265	-0.7460	-0.3026	-0.016	+0.024
3 H _{cis}	0.3223	0.2040	0.3842	0.2140	+0.062	+0.010
4 O	-0.5616	-0.3517	-0.6165	-0.3892	-0.055	-0.038
5 H _{C=O}	0.0971	0.0763	0.1033	0.0846	+0.006	+0.007
6 H _{trans}	0.3114	0.2020	0.3071	0.1981	-0.004	-0.004

Tabelle 6: Vergleich der Ladungsverteilung im Formamid – Monomer und – Dimer (s. Abb. 5)

können. Im symmetrischen Fall wird die Ladung unabhängig vom Abstand gleichmäßig über das gesamte entstehende System delokalisiert, womit auch die insgesamt etwas niedriger liegende Energie der geschlossenen symmetrischen Dimere zu erklären ist (Abb. 33).

Bei unsymmetrischen H-Brücken entstehen Ladungsmonopole, vor allem auf den verbrückten Wasserstoffen und Stickstoffatomen .

Insbesondere gilt das für die Rolle, welche der mesomeriefähige Stickstoff bei der Ausbildung der Brücke spielt. Beide Stickstoffatome können sich kompensatorisch verhalten, d.h., das starke Ansteigen der negativen Partialladung auf einem N-Atom wird bei der unsymmetrischen Dimerbildung teilweise durch eine Positivierung des zweiten Stickstoffatoms ausgeglichen (Abb. 24, Kurve N2 und N6). Hierin ist einer der Gründe für den zusätzlichen Energiegewinn bei der Ausbildung einer kooperativen Wasserstoffbrücke zu sehen.

Die beiden beteiligten Sauerstoffatome ziehen im gleichen Maße Elektronendichte bei der Ausbildung der Brücke an sich (Abb. 24: Kurven 9 u. 10).

Dabei wird vor allem die Elektronenhülle des an der Brücke beteiligten cis-ständigen H-Atoms beansprucht (Abb. 24 Kurven 3 u. 4). Je näher sich die beteiligten Sauerstoff- und Wasserstoffatome kommen, desto mehr Ladung geht vom H-Atom auf das O-Atom über (Kurve 9 und 10).

Unterhalb einer Brückenlänge von 1.9 Å muß man von einem beginnenden „Charge-Transfer“ sprechen.

Für den Elektronengewinn des Sauerstoffs macht es dabei keinen Unterschied, ob er an der kürzeren oder längeren Brücke partizipiert.

Ein bedeutender Effekt, der zur Verbreiterung des Potentialminimums führt (d.h. die H-Bindung kann kürzer sein, als es aufgrund der repulsiven Elektron- Elektron- Abstoßung zu erwarten ist), liegt im teilweisen „Zurückziehen“ der Elektronendichte vom Brückenwasserstoff in die s- und p-Orbitale des beteiligten Stickstoffs und der Delokalisierung auf die beiden nicht an der H- Brücke teilhabenden Wasserstoffatome des Moleküls. Diese nehmen dadurch insgesamt etwas Ladung auf.

Der zuletzt angesprochene Vorgang kann erheblich verstärkt werden, wenn an Stelle des Protons ein konjugiertes System zur Verfügung steht, in das die überschüssige Ladung delokalisiert werden kann (zB. die Nukleobasen in der DNA [78]).

Insgesamt führen die angesprochenen Vorgänge zu einem breiten Energieminimum, das mit dem Wirken von Coulomb- Kräften allein nicht mehr zu erklären ist. Die Mesomeriestabilisierung und ihre komplizierte Abhängigkeit von der jeweiligen Geometrie ist ein wesentlicher Faktor bei der Ausbildung der N-H...O- Bindung.

4.4 Änderungen der berechneten Bindungsordnungen und Bindungslängen bei der Ausbildung des verbrückten Systems

Bei der Bindungs- Mulliken- Populations Analyse werden die Elektronendichten zwischen den Atomen ausgewertet, welche ein Maß für die Stärke einer Bindung sind. Aufgrund der Diagonalgestalt der resultierenden Matrix müssen die Nichtdiagonalelemente mit 2 multipliziert werden. Sie sind nur im Kontext mit den Bindungsordnungswerten anderer Moleküle zu bewerten, die mit den gleichen Methoden und Basissätzen berechnet wurden.

Abbildung 25 zeigt die Zu- und Abnahme der O=C-, C-N-, und O...H- Bindungsordnungen in Abhängigkeit vom O...H- Abstand. Zum Vergleich sind die berechneten Bindungsordnungen der Carbonylgruppe im Formaldehyd und im monomeren Formamid sowie die entsprechenden Werte für eine typische C-C-Einfachbindung (Ethan) und die C-N-Bindung im monomeren Formamid eingetragen. Als Ergänzung seien noch die Werte 0.532 für die C-N- Bindung im Methylamin sowie 1.113 für die aromatische C::C-Bindung im Benzol angegeben.

Die Ausbildung einer H-Brücke verursacht eine Verstärkung der C-N- Bindung sowie die Schwächung der C=O- und N-H- Bindungen.

Die Stärke der C-N- Bindung nimmt vom Methylamin über das Ameisensäureamid- Monomer zum verbrückten Dimer hin zu.

Die carbonylische Doppelbindung wird in dem Maße geschwächt, wie es zu einer Stärkung der zwischenmolekularen O...H- Bindung kommt. Die Analyse der Koeffizientenmatrix für die p_x - und p_y - Orbitale zeigt, daß bei der Ausbildung der H-Brücke der π - Bindungscharakter der C-N- Bindung zunimmt und bei der C=O- Bindung abnimmt. Die Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Wasserstoffatom wird geschwächt. Der entsprechende Wert fällt von 0.691 für das Monomer auf 0.628 für das Assoziat im Energieminimum.

Die quantitative Auswertung der Bindungsordnungsmatrix für die beiden 2.0 Å langen O...H- Brücken der zentrosymmetrischen Struktur (Abb. 5) ergibt einen Wert von 0.083

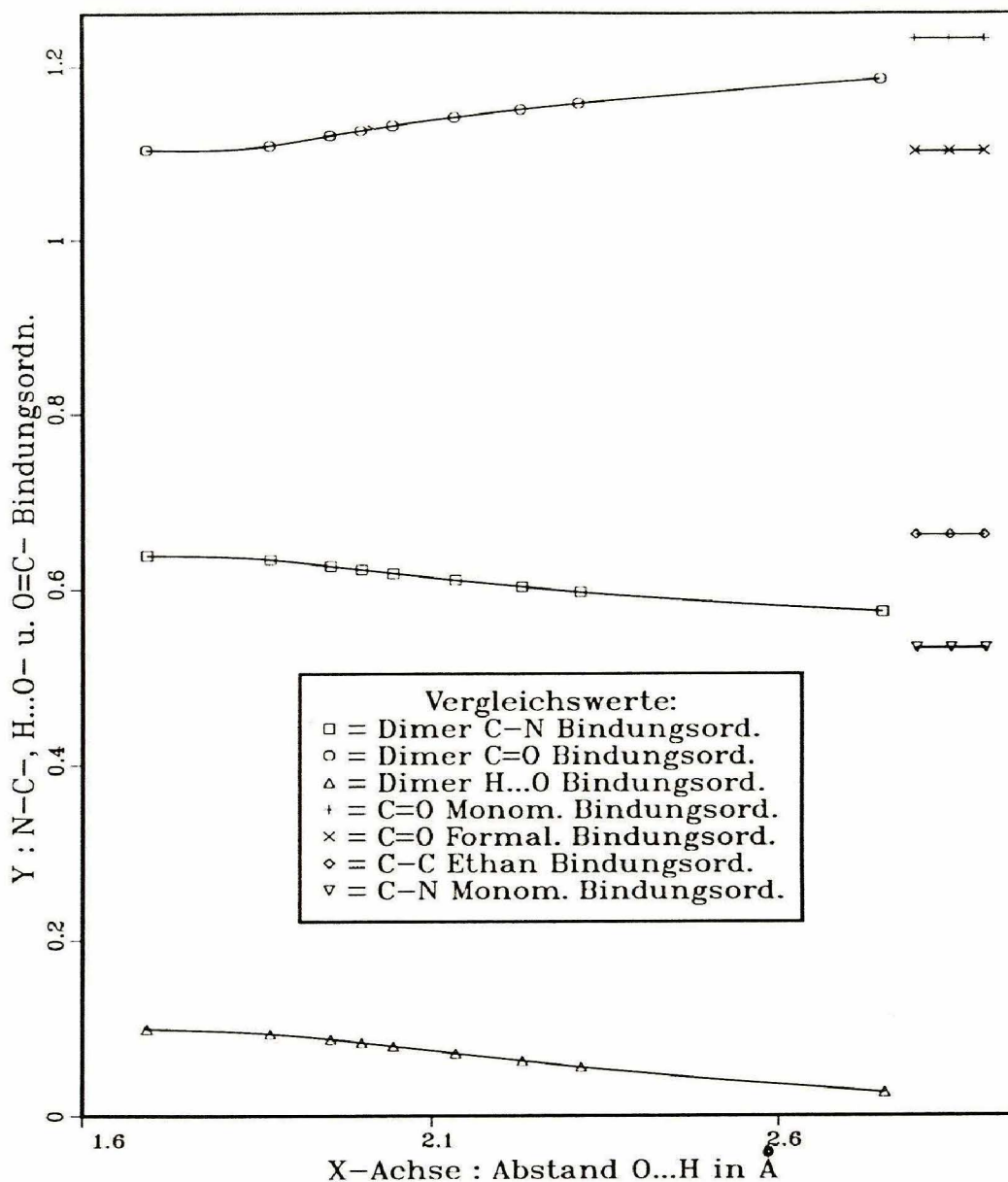


Abbildung 25: O=C-, C-N- u. O...H- Bindungsordnungen (Elektronendichte zwischen den Atomen nach Mulliken) als Funktion der H-Brückenlänge

(0.027) e. Der entsprechende Wert für die einzelne 2.07 Å lange H-Brücke der Kettenform beträgt 0.044 (0.015) e. Die Werte in Klammern sind die Elektronendichten, welche aus dem Basissatz-Superpositionsfehler resultieren. Die 2.0 Å lange N-H...O=C-Brücke hat 8 % des Wertes der C-C Einfachbindung im Ethan (Bindungsordnung 0.662).

Um eine Abschätzung des kooperativen Effekts zu erhalten, wird die Stärke der 2.07 Å H-Brücke des offenen Dimers mit der auf 2.1 Å ausgelenkten H-Brücke des geschlossenen Dimers verglichen (Bindungsordnung 0.074 e). Kooperative Effekte bestimmen also zu mehr als einem Drittel (36 %) die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung.

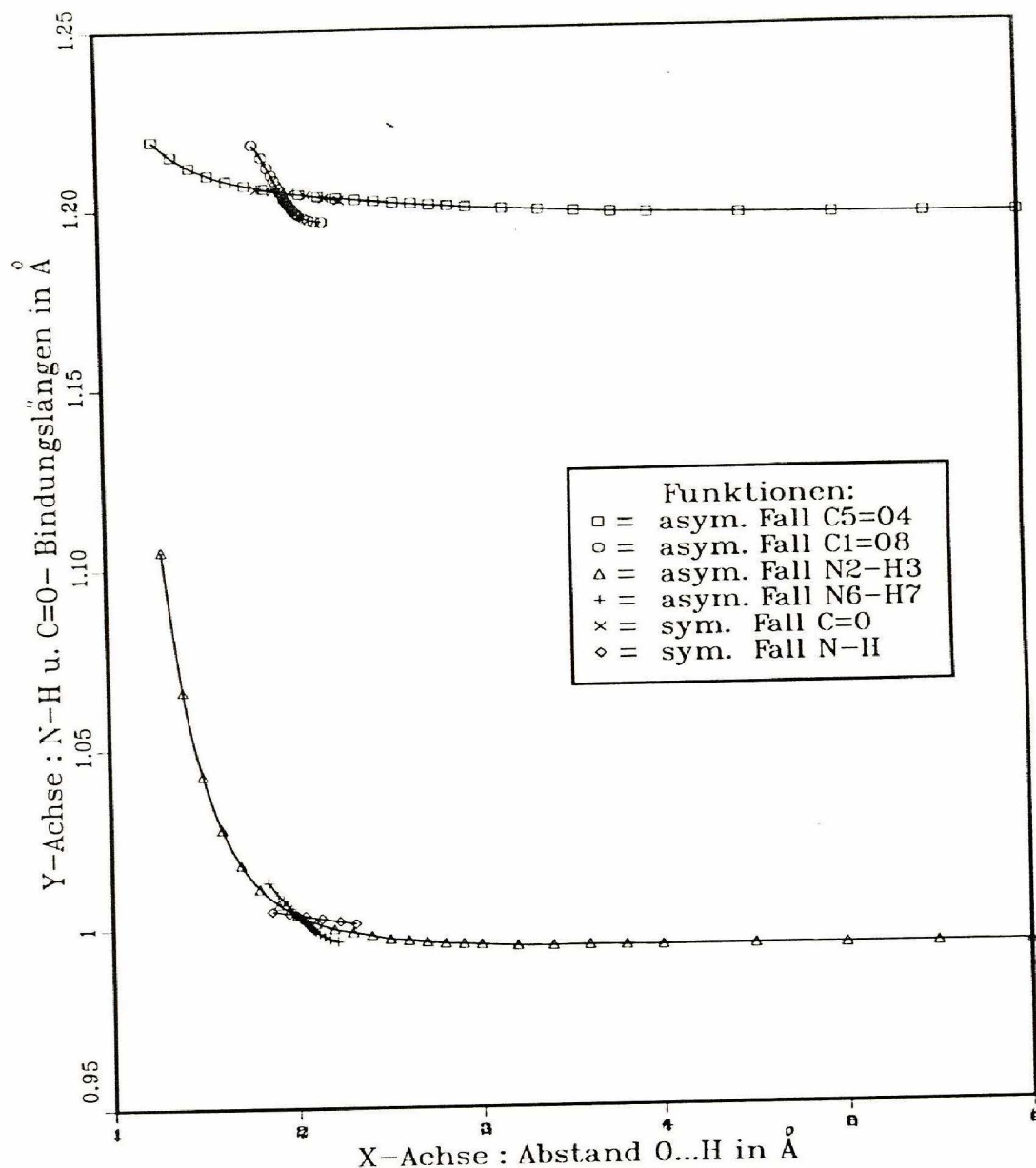


Abbildung 26: C=O- und N-H- Bindungslängen in Abhängigkeit vom O...H- Abstand

Änderungen der Bindungslängen bei der Ausbildung des verbrückten Systems; Vergleich mit experimentellen Daten

Die Veränderungen in den Bindungsordnungen finden ihre Entsprechung in der Verlängerung bzw. Verkürzung der entsprechenden Atomabstände. Den stärksten Zuwachs erfährt die N-H- Bindung, nämlich um maximal 0.1 Å bei einem O...H- Abstand von 1.3 Å . Im Energieminimum (O...H- Länge 2.0 Å) ist die Verlängerung der N-H- Bindung mit 0.01 Å so gering, daß sie bei der Aufnahme einer Röntgenstruktur nicht experimentell zu detektieren ist.

Die Verlängerung des Kohlenstoff - Sauerstoff- Abstands ist beim O...H- Abstand von 1.3 Å mit 0.04 Å eher gering (Abb. 26).

Die Länge der C-N- Bindung nimmt mit zunehmender Annäherung der beiden Moleküle nur geringfügig ab (von 1.348 Å im Monomer auf 1.332 Å im Dimer (s. Abb. 27).

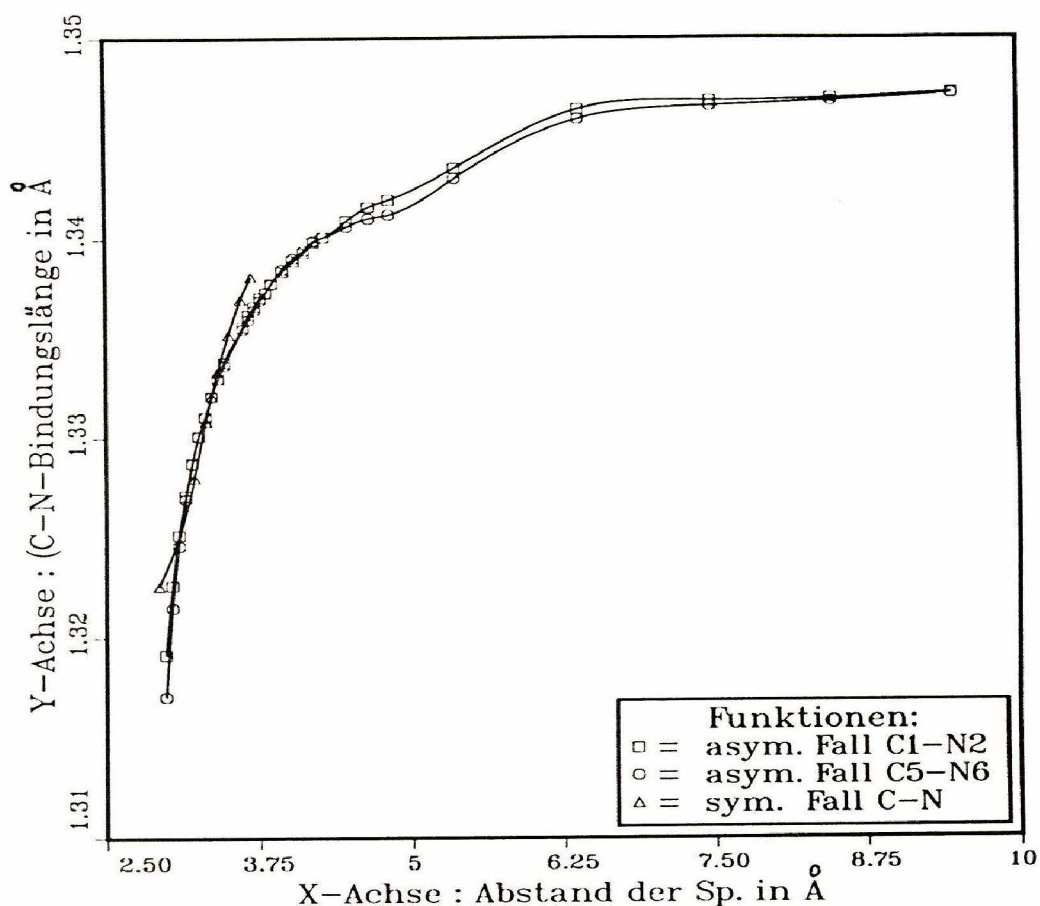


Abbildung 27: C-N Bindungslängen in Abhängigkeit vom Abstand der Molekülschwerpunkte (Sp.)

Um ein Kriterium für die Güte einer quantenmechanischen Rechnung zu erhalten, ist es üblich, die berechneten Geometrien mit Röntgenstrukturdaten zu vergleichen. Dieser Ansatz ist nicht unproblematisch, da man die Kontaktdistanzen im Kristall nicht direkt mit dem Minimum des intermolekularen Paarpotentials gleichsetzen kann.

Der Formamid-Kristall [121] [122] [123] hat eine Schichtstruktur. Die über H-Brücken gebunden Moleküle bilden geschlossene Dimere mit einem Symmetriezentrum, die von zwei 1.95 [122] (1.94 [121]) Å langen O...H-Brücken zusammengehalten werden. Die Dimeren werden durch 1.92 [122] (1.90 [121]) Å lange H-Bindungen zu Ketten verbunden (s. Abb. 4).

Vergleicht man die Länge der Wasserstoffbrücken (2.0 Å in der zentrosymmetrischen und 2.07 Å in der offenen Form (Abb. 5) mit den entsprechenden intermolekularen Parametern aus der Röntgenstrukturanalyse, stellt man fest, daß die berechneten O...H-Längen etwas zu groß sind.

Kitaigorodsky [164], Hagler [165] und Bondi [166] nehmen Verkürzungen der intermolekularen Kontakte um bis zu 0.2 Å aufgrund von kompressiven Effekten der Kristallum-

gebung an.

Realistischer erscheint daher ein Vergleich der Molekülpaarmodelle mit Neutronenstreuexperimenten an flüssigem Formamid zur Bestimmung der Molekülpaarkorrelationsfunktion [116]. Die Entwicklungskoeffizienten beschreiben Orientierungskorrelationen im Nahordnungsbereich mit Zentrenabständen von 4.2 und 5.1 Å zwischen den beiden C-Atomen, welche einem zyklischen und einem linearen Dimer entsprechen.

Als zusätzliche Parameter wurden Wasserstoffbrückenabstände von 1.95 Å in der zyklischen und 2.05 Å in der linearen Orientierung gefunden. Diese Werte stimmen mit den berechneten sehr gut überein.

4.5 Einfluß der H-Brückenbildung auf die Molekülorbitale des Formamid-Dimers

Wie in Kapitel 4.4 ausgeführt, betragen die Bindungsordnungen und -energien der N-H...O=C-Brücke etwa 8 % der entsprechenden Werte einer kovalenten chemischen C-C Einfachbindung. Aus diesem Grund und wegen der vorzugsweise elektrostatischen Natur der Wechselwirkungen sind die klassischen Ansätze der MO- und der Valence Bond-Theorie nur von begrenztem Nutzen.

Wie die Abbildungen 28 und 29 zeigen, entstehen bei der Ausbildung der Wasserstoffbrücken keine neuen Bindungsorbitale. Die Unterschiede der Orbitalenergien zwischen Monomer und Dimer sind daher sehr viel kleiner als bei der Entstehung einer ionischen oder kovalenten Bindung.

Über jedem Molekülorbital in Abb. 28 befindet sich das Symbol für die irreduzible Darstellung, die nach den ursprünglich von Mulliken [163] aufgestellten Konventionen berechnet wurden. Diese charakterisieren die Symmetrieeigenschaften des jeweiligen MOs. Multipliziert man die Energiewerte der gefüllten Orbitale mit -1 , so erhält man das vertikale Ionisierungspotential, bzw. für die ungefüllten Orbitale die Elektronenaffinität (Koopmans Theorem).

Es zeigt sich, daß vor allem die Energieniveaus der MOs 11 und 12, 15 und 16 sowie 17 und 18 verändert werden. Besonders auffallend ist das Verhalten der aus dem MO Nr. 8 des Monomers hervorgehenden Assoziatorbitale 15 und 16 (Abb. 28), wobei es bei MO Nr. 15 zu einer Energieabsenkung, bei MO Nr. 16 zu einer Energieanhebung kommt. Über das Hartree-Fock-Niveau hinausgehende MP2-Berechnungen zeigen, daß MO 16 zudem mit -0.1306 eV den größten Anteil an der Korrelationsenergie aufweist (entsprechend einem teilweisen Elektronenübergang in die antibindenden N-H*-Orbitale). Die Assoziatorbitale 15 und 16 sowie 17 und 18 sind in Abb. 30 dargestellt. Bei MO Nr. 15 sind Elektronen auf der O...H-Bindungsachse lokalisierbar, was einen geringen kovalen-

H-Brücken des Formamids
MO- Schema Monomer u. Dimer (HF/6-31G**)

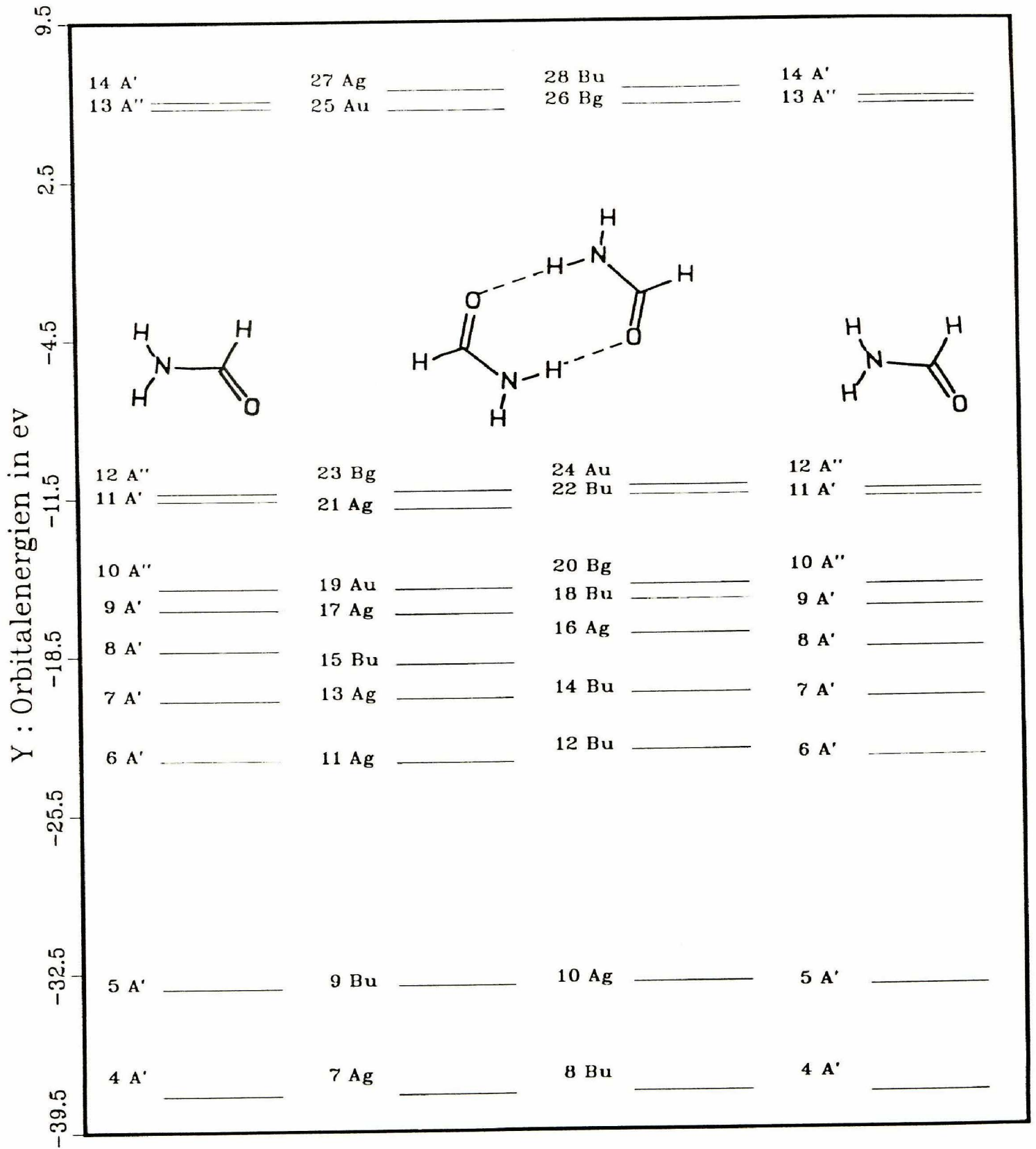


Abbildung 28: MO-Schema für das Monomer und Dimer des Formamids

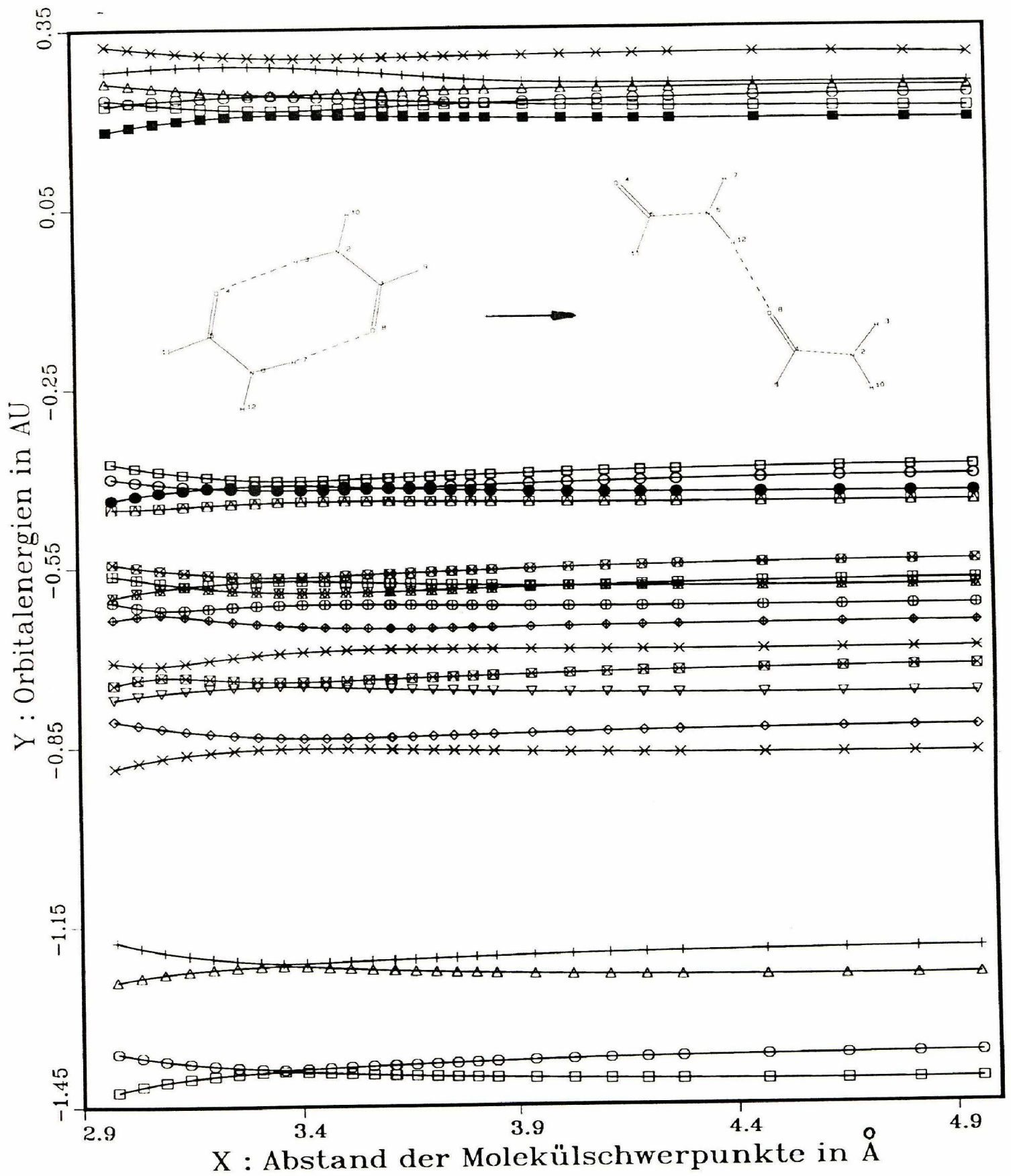


Abbildung 29: Dynamik der H-Brückenbildung; Energieänderungen der Orbitale 7 bis 30 bei der Dimerisierung

ten Anteil der Bindung anzeigt. Weiterhin sind für eine H-Brücke die halbkugelförmigen einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs sowie die Elektronen der N-H-Bindung ausschlaggebend.

Um die Anteile der einzelnen Atome und Atomorbitale an der Bindung quantitativ zu bestimmen, werden die Eigenvektoren der Orbitale 15 und 16 mit dem MO 8 des Monomers verglichen (Abb. 31).

Die Eigenvektoren werden durch die Linearkoeffizienten $c_{\mu i}$ gebildet, welche die Molekülorbitale definieren :

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (58)$$

Abbildung 31 zeigt den dominierenden Anteil der Sauerstofforbitale (Rubrik 1) der bei der Dimerisierung weiter zunimmt.

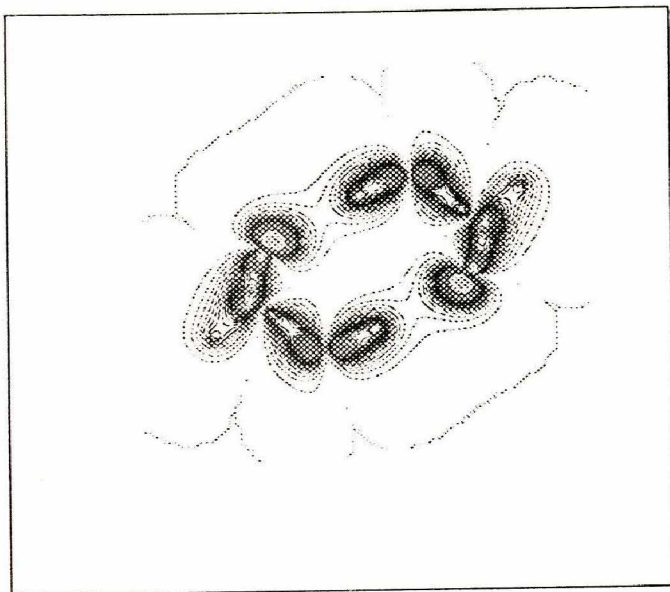
Der Anteil des Stickstoffs (Rubrik 3) hat im Falle von MO 15 abgenommen (\rightarrow Energieabsenkung), im Falle von MO 16 zugenommen (Energieerhöhung).

Das Dimer-MO 15 gewinnt dadurch Energie, daß die abstoßenden Coulomb-Kräfte zwischen N und O durch den verringerten Stickstoffanteil sowie die Beimischung von elektronenarmen s-Orbitalcharakter des Brückenwasserstoffs abnimmt (Rubrik 4).

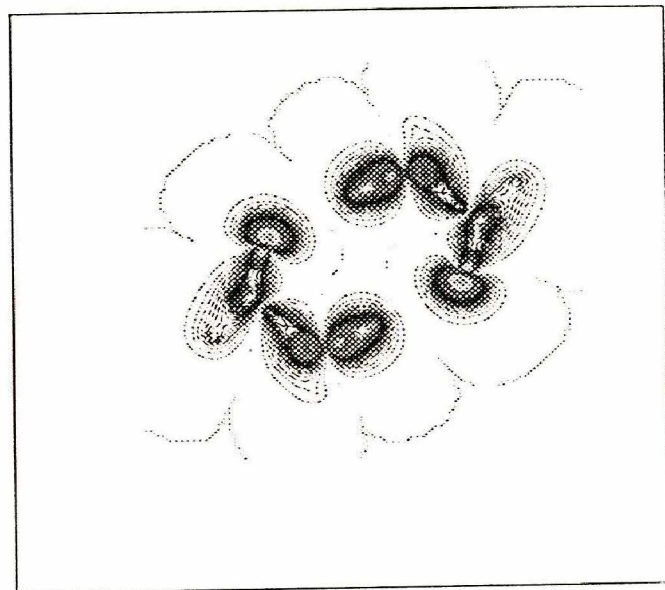
Das gleiche gilt für die starken Orbitalanteile des positivierten C-Atoms (Rubrik 2). Die gegenläufigen Prozesse führen zu der leichten Energieanhebung des MO-Niveaus 16.

Die Anteile des aldehydischen Protons (Rubrik 6) und des zur Carbonylgruppe transständigen H-Atoms verändern sich in erster Näherung nicht.

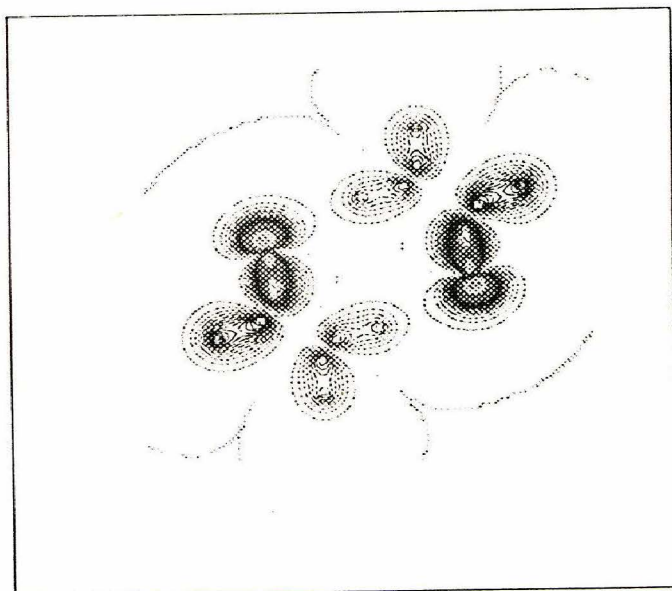
Die Befunde sprechen dafür, daß die MOs 15 und 16 die eigentlichen „H-Brücken-Orbitale“ sind. Elektrostatische Kräfte haben einen dominierenden Anteil, doch sind kovalente Bindungsanteile zur Erklärung des Energieminimums unverzichtbar.



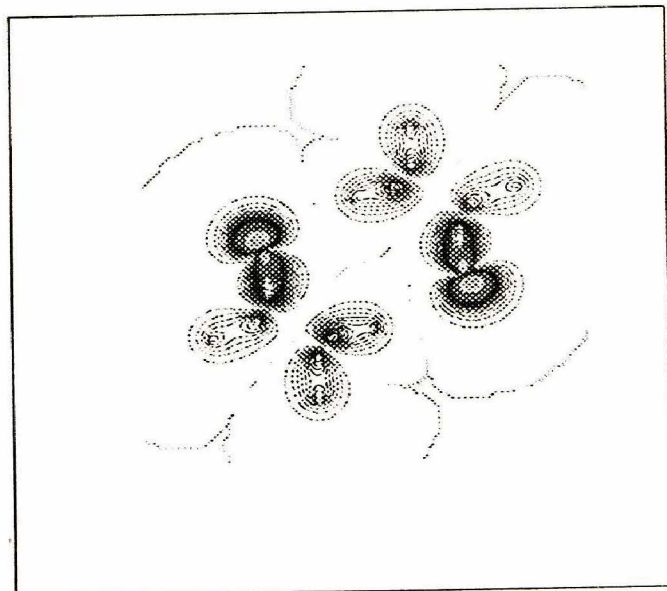
MO 15



MO 16



MO 17



MO 18

Abbildung 30: Visualisierung der H- Brückenorbitale 15, 16, 17 und 18

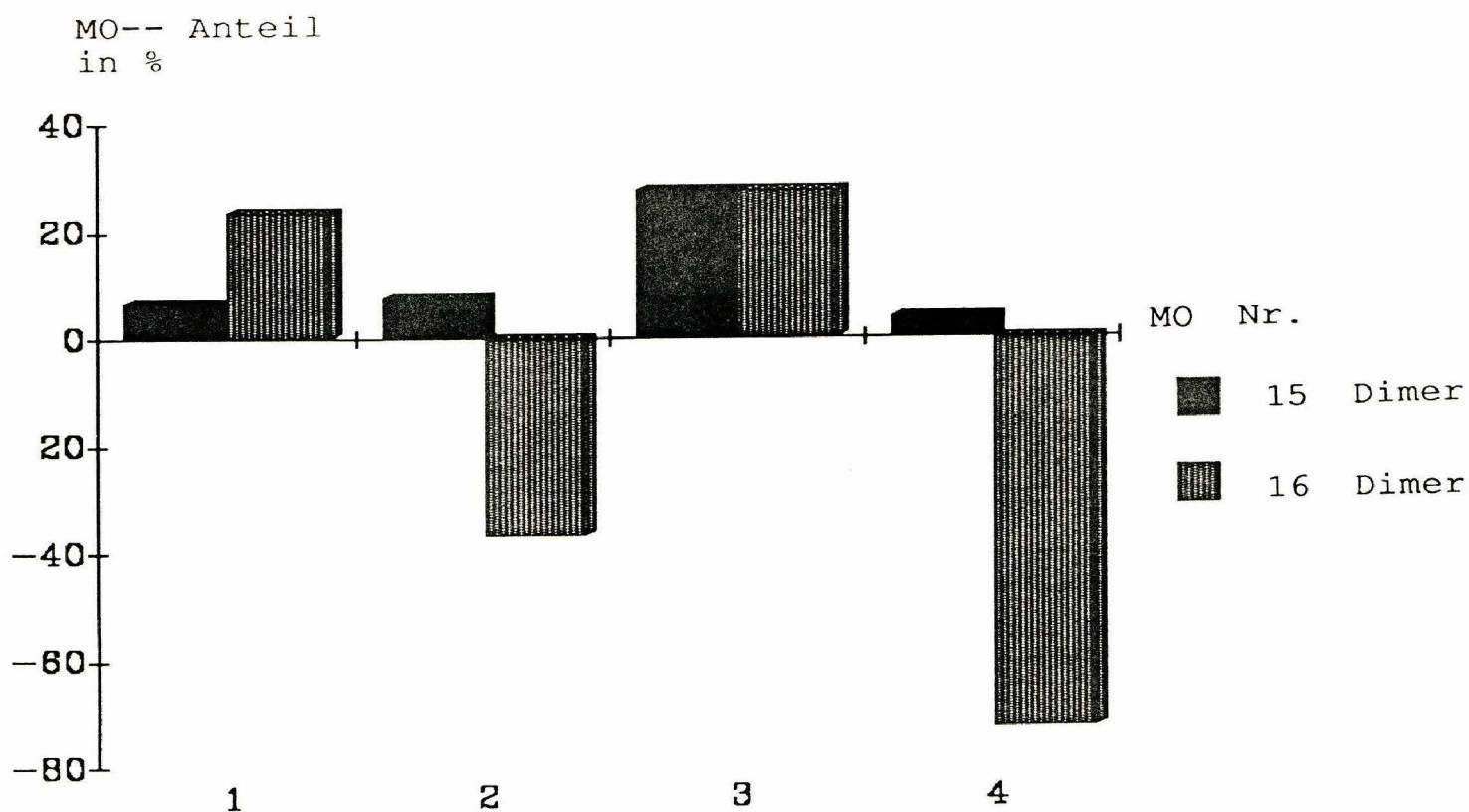
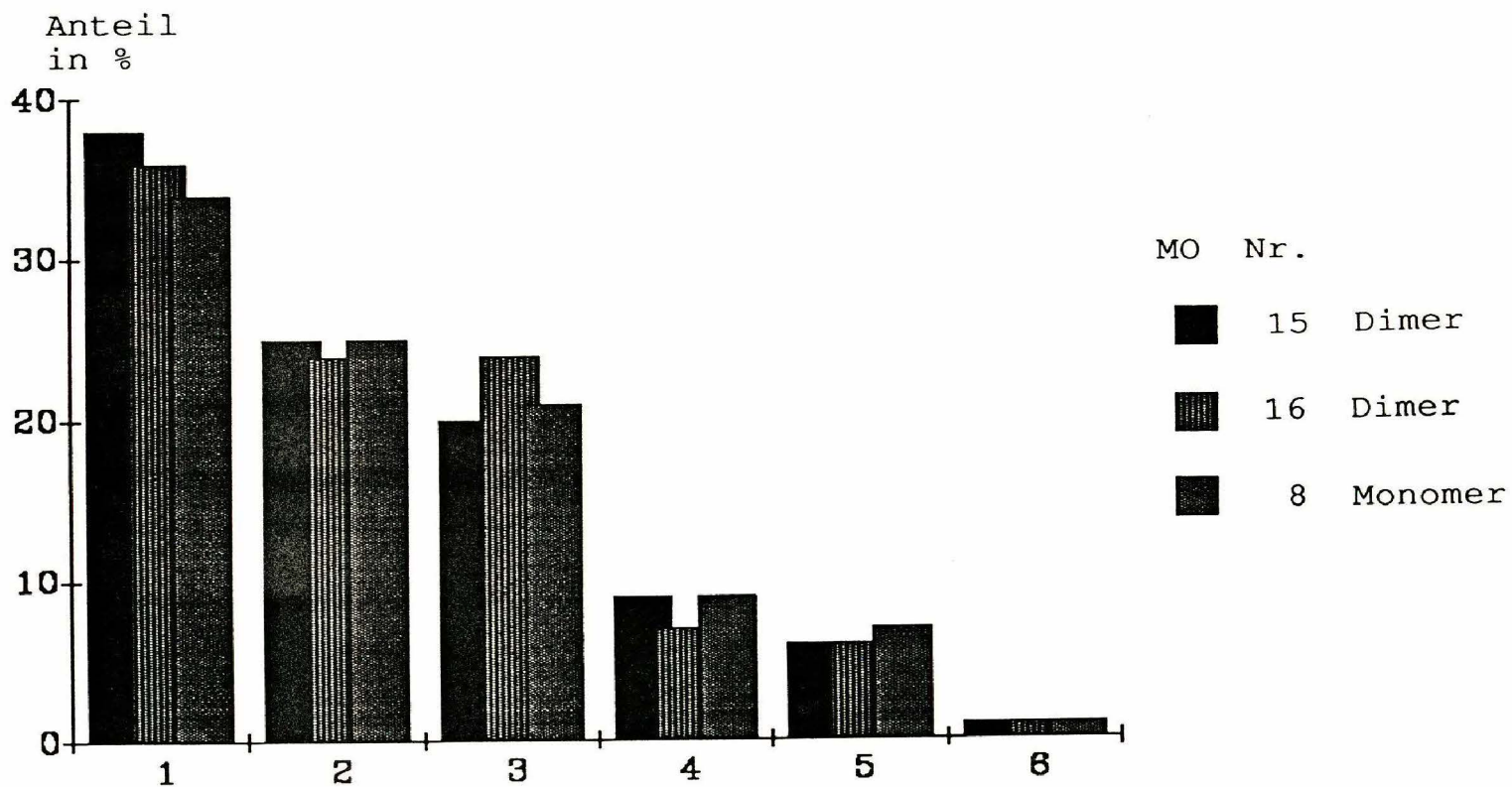


Abbildung 31: Oben: Anteil aller Atomorbitale an den Molekülorbitalen 15 und 16 des entstehenden Formamid-Dimers im Vergleich zum korrespondierenden Monomerorbital Nr. 8 (1= O, 2= C, 3= N, 4= H_{cis} , 5= H_{trans} , 6= $H_{C=O}$).

Unten: Veränderungen der H_{cis} - und O-Orbitalanteile an den Brückenorbitalen 15 u. 16 (MO 8 des Monomers = 0; 1= O_{2s} , 2= O_{2px} , 3= O_{2py} , 4= H_{1s})

4.6 HF- SCF- Energien

MO- Methoden liefern die Gesamtenergie E_{GI} eines Systems als Summe der kinetischen Energie sowie der elektronischen, Elektron- Kern- und Kern- Kern- Wechselwirkungsenergien eines Moleküls, isoliert im Vakuum, im bewegungslosen Zustand bei 0 K.

$$E_{GI} = E_{El} + E_{Elektron-Kern} + E_{Kern-Kern} + E_{kin}. \quad (59)$$

Diese Energieanteile sind in Abhängigkeit von zunehmendem Abstand der Molekülschwerpunkt koordinaten in Abb. 32 dargestellt.

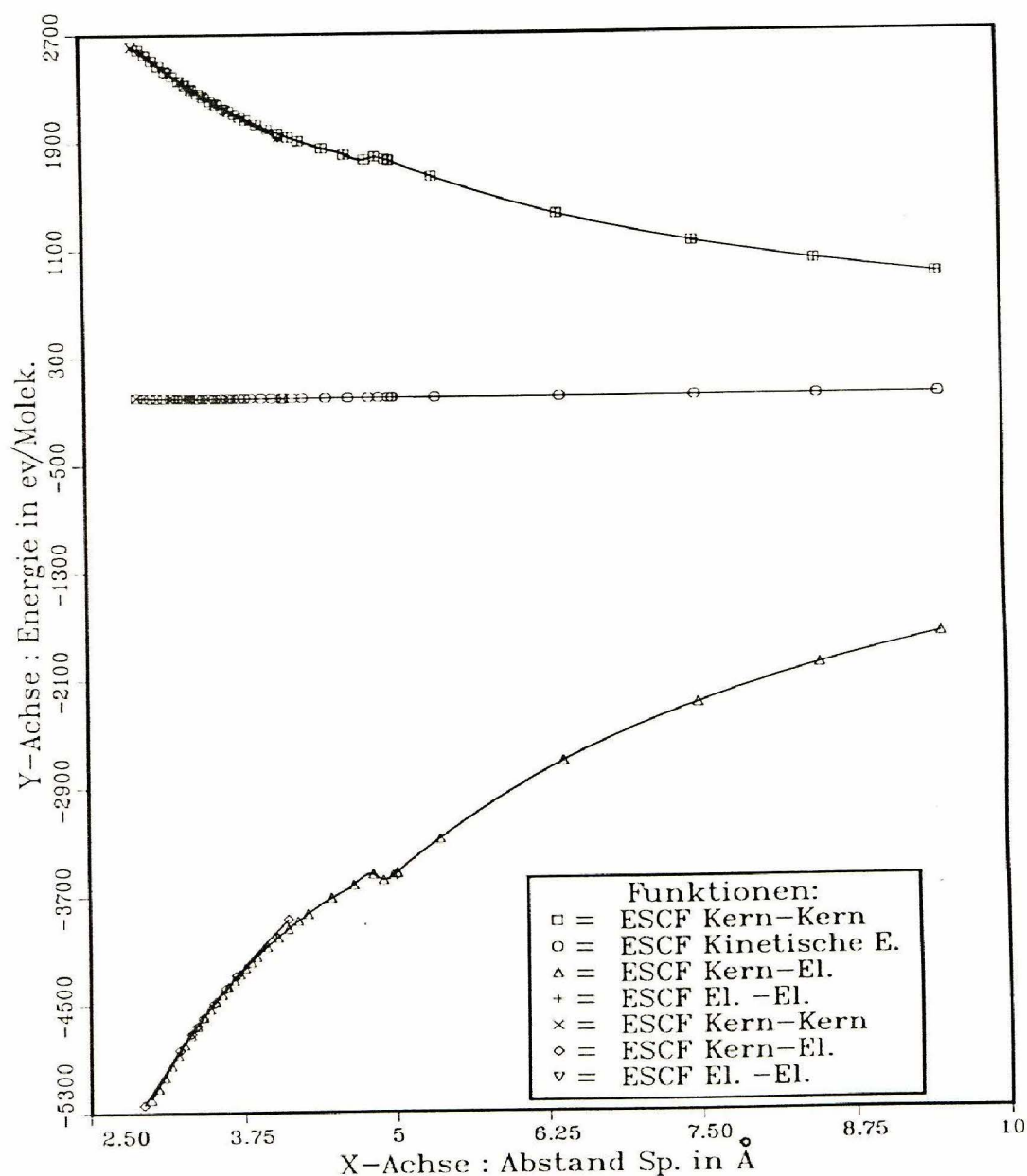


Abbildung 32: Änderungen der SCF- Energieanteile durch H- Brückenbildung: E_{El} , $E_{Elektron-Kern}$, $E_{Kern-Kern}$ u. E_{kin} . (Sp.: Abstand der Molekülschwerpunkte)

Die Abnahme der Elektron-Elektron- Abstoßungsenergie erfolgt bei zunehmendem Abstand parallel zu der Abnahme der Kern-Kern- Abstoßungsenergie, so daß es zu einer vollständigen Überlagerung der beiden betreffenden Kurvenzüge kommt (obere Kurve). Für die Energie des Molekülsystems macht es keinen Unterschied, ob zwei symmetrische (sym.; untere 3 Funktionen in Abb.32) oder zwei unsymmetrische H-Brücken ausgebildet (asym.) werden.

Die kinetische Energie des Molekülsystems bleibt konstant (mittlere Kurve).

Der steilere Anstieg der attraktiven Kern- Elektron- Anziehungsenergie ist dadurch zu erklären, daß sowohl die Kern- Kern- als auch die Elektron- Elektron- Abstoßungskräfte kompensiert werden müssen (untere Kurve).

5 Die Potentialfunktion der NH...O=C- Wasserstoffbrücke

Wie in Kapitel 2.5 ausgeführt wurde, gibt es kein allgemein anerkanntes Potential für die N-H...O=C- Wasserstoffbrückenbindung.

Zur Aufstellung einer Potentialfunktion für die N-H...O=C- Bindung muß zunächst eine sinnvolle analytische Form und anschließend ein adäquater Datensatz gewählt werden. Als Datensatz stehen die Ergebnisse der ab initio- Berechnungen zur Verfügung, an welche die Potentialfunktion durch die Wahl von geeigneten Parametern angepaßt werden kann.

Ein wesentliches Ziel ist es, mit möglichst wenigen Anpassungsparametern auszukommen, ohne dabei wesentliche Kräfte unberücksichtigt zu lassen.

Zur Beschreibung des molekularen Systems wurde die „site- site“- Näherung angewandt, wie sie auch bei den MD- (Molecular Dynamics) Simulationen zum Einsatz kommt [172] [173]. „Sites“ sind Wechselwirkungszentren, welche die einzelnen Atome repräsentieren. Am Orte der Wasserstoff-, Sauerstoff-, und Stickstoffatome, die an der H- Brücke beteiligt sind, befinden sich Coulomb- Ladungen. Die van- der- Waals- Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom wird durch Buckingham- Terme berücksichtigt.

Dem Buckingham- Potential wurde aufgrund der größeren Nähe des Exponentialterms zu quantenmechanischen Vorstellungen (z.B. der Beschreibung der Slater- Orbitale) der Vorzug vor den Lennard- Jones- Funktionen gegeben.

Die Energiewerte werden in Abhängigkeit von den Längen der Wasserstoffbrücken als Differenz ΔE der Summen aus HF- und thermischen Energien des Monomers und der verschiedenen Dimere gebildet :

$$\Delta E = E_{Dimer} - 2 * E_{Monomer} \quad (60)$$

Um zu realistischeren Energiewerten zu gelangen, wurden die Vibrations-, Translations- und Rotationsanteile bei der Berechnung der Energiedifferenzen zwischen Monomeren und Dimer einbezogen ($T = 298 \text{ K}$; Abb. 33).

$$U = E_{eq} + [(E_0 + E_{vib0 \rightarrow T} + E_{rot} + E_{tra})] \quad (61)$$

Zusätzlich wurden auch die zweiten Ableitungen der Wasserstoffbrückenenergien nach den Ortskoordinaten (Abb. 34) bestimmt. Die Kraftkonstanten für die H-Brücken sind im

Dimerisierungsenergie des Formamids (6-31G**)
 unter Berücksichtigung der Schwingungsenergien

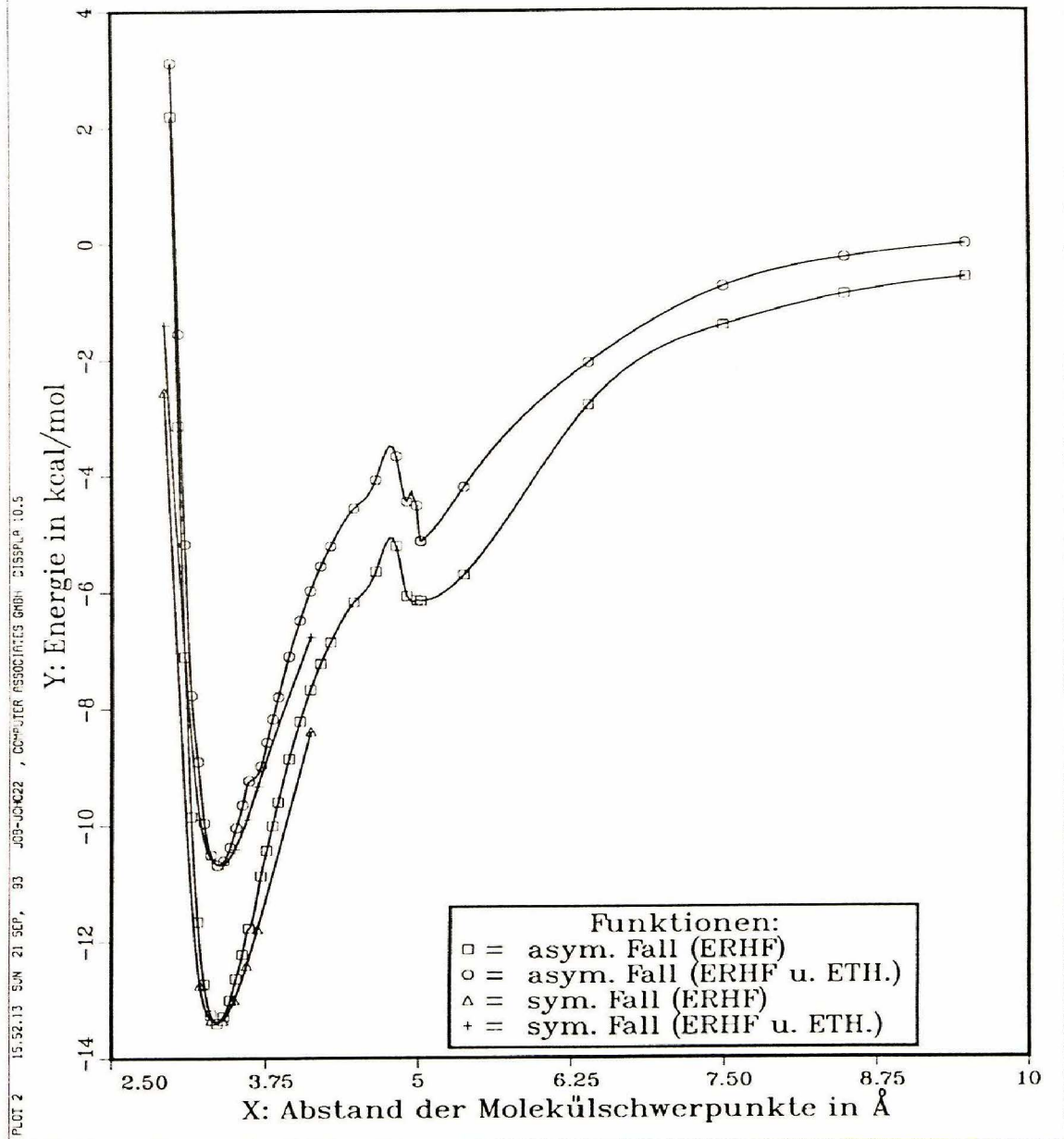


Abbildung 33: Dimerisierungsenergien des Formamid- Systems . Symmetrische (sym.) und unsymmetrische Anordnung (asym) (s. Abb. 5 in Kap. 2.5). ERHF \Rightarrow Restricted Hartree- Fock Energie, ETH \Rightarrow Schwingungs- Rotations- und Translationsenergien. Die beiden oberen Kurven geben den Verlauf der Summe aus Hartree- Fock plus Schwingungsenergien wieder.

Rahmen der harmonischen Näherung ein direktes und spezifisches Maß für deren Bindungsstärke.

Die Veränderung der Gesamtladung Q auf N, O und dem an der Brücke beteiligtem H-Atom wird durch Anpassung der Werte A und B einer linearen Regressionsfunktion an die Abstands- und Ladungswerte wiedergegeben :

$$Q_X = Q_0 * (A * R_{O...H} + B) \quad (62)$$

- Q_0 = Atomladungen des monomeren Formamids
- $R_{O...H}$ = Länge der O...H- Brücke
- Q_X = Gesamtladung des Atoms X im Dimer beim Abstand $R_{O...H}$
- A, B = Regressionsparameter

5.1 Anwendung der Simplex-Strategie zur Bestimmung von Parametern in Wechselwirkungspotentialen aus Energiewerten und Kraftkonstanten

Unter der Annahme, daß der Verlauf des H-Brückenbindungspotentials durch eine Funktion vom Typ einer modifizierten Buckingham- Gleichung (s. Kap. 2.5) ausgedrückt werden kann, ergibt sich

$$V_{(H-Bnd.)} = B * exp(-CR) - A * R^{-6} + \frac{k * QQ''}{R} \quad (63)$$

- $B * exp(-CR)$ = repulsive Kräfte (Abstoßung der Elektronenwolken und Atomkerne)
- $-A * R^{-6}$ = Dipol- Dipol- und dispersive Kräfte
- A, B, C = Buckinghamparameter
- $\frac{k * QQ''}{R}$ = Coulomb- Term (elektrostatische Wechselwirkungen)
- QQ'' = Partialladungen auf den N-, O- und H- Atomen
- k = $1/4 \pi \epsilon_0$

Kraftkonstanten in Abhängigkeit von
der NH...O=C-Brückenlänge (HF/6-31G**)

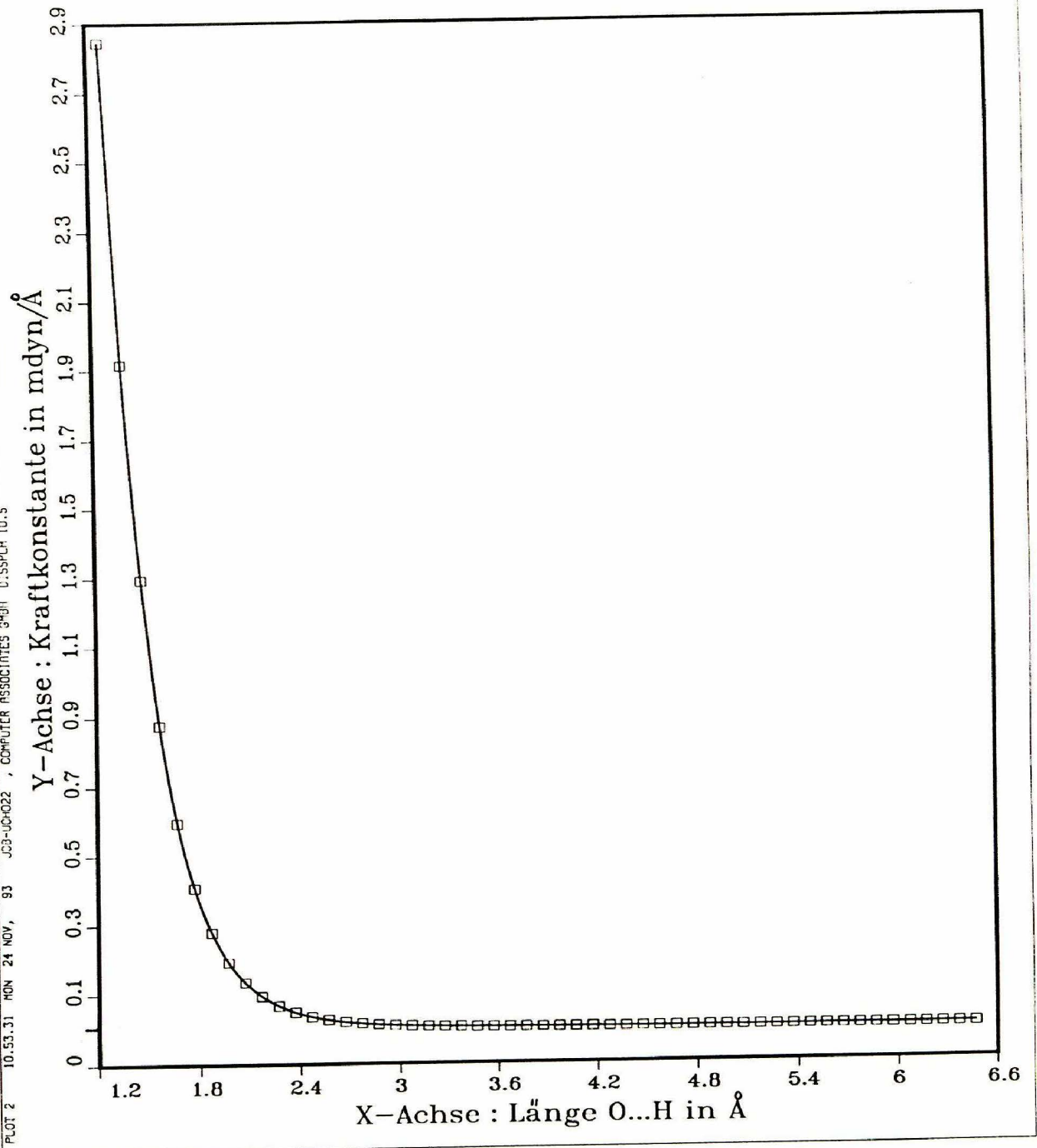


Abbildung 34: Werte der unskalierten Kraftkonstanten für die N-H...O=C- Brücke in Abhängigkeit vom O...H -Abstand.

Die zwischenmolekularen Kraftkonstanten erhält man, indem man von der Potentialfunktion die zweite Ableitung bildet :

$$\frac{\partial^2 V_{(H-Bnd.)}}{\partial R^2} = B * C^2 \exp(-CR) - 42 * \frac{A}{R^8} + 2 * \frac{k * QQ''}{R^3} \quad (64)$$

Die Frage lautet : wie lassen sich für die Gleichungen 63 und 64 die Buckingham- Konstanten A, B und C gewinnen ?

- 1. nach den ab initio- Berechnungen sind die HF- Energien, Schwingungsenergien, Längen- und Winkelabhängigkeiten sowie die Änderungen der Ladungsverteilung der N-H...O=C- Brücken bekannt
- 2. die zweiten Ableitungen der Hartree- Fock Energien des Formamid- Dimers nach den kartesischen Koordinaten werden in die Kraftkonstantenmatrix umgewandelt. Nach der Normalkoordinatenanalyse liegen die Werte $\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}$ für die Wasserstoffbrückenbindung N-H...O=C als Kraftkonstanten in inneren Koordinaten vor
- 3. unter Einbeziehung des optimierenden Simplexverfahrens werden die Konstanten A, B, C und eine Abschirmkonstante σ auf diese Kraftkonstanten sowie die Dimerisierungsenergien für die unterschiedlichen O...H- und N...O- Abstände hin optimiert. Damit ist der Verlauf der Potentialkurve beschreibbar.

Die neue Methode besteht also in einer Umkehrung des bisher beschrittenen Weges, aus einem angenommenen Potential die Kraftkonstanten zu bestimmen (d.h. die Kraftkonstanten liegen in unserem Fall bereits vor, und die Parameter werden an den Verlauf der Kurve anpaßt).

Im Gegensatz zu den HF- Gesamtenergien kann bei den Kraftkonstanten eine Zuordnung zu definierten O...H- Brücken vorgenommen werden.

Für die Konstanten A, B, und C (Gleichung 63 und 64) ergeben sich nach der simultanen Anpassung an 38 Energiewerte und 56 Kraftkonstanten die folgenden Werte :

$$A = 210.1(3.9) \text{ (kcal} \cdot \text{\AA}^6/\text{mol)}$$

$$B = 258792(2550) \text{ (kcal/mol)}$$

$$C = 4.031(0.005) \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$$

$$R_0 = 1.95 \text{ \AA} ; E_0 = -5.54 \text{ kcal/mol}; R_{N-H} = 1.03 \text{ \AA}$$

Die mit dem 6-31G** Basissatz und nach der Methode von Löwdin (s. Kap. 2.2) berechneten Atomladungen des monomeren Formamids liegen bei

$$Q_H = + 0.2040 e$$

$$Q_O = - 0.3517 e$$

$$Q_N = - 0.3265 e$$

$$\sigma = + 0.1322 e$$

In Analogie zur Definition einer „effektiven Kernladungszahl“ in der Quantenmechanik [174] muß die repulsive Wirkung der negativen Ladungen am Stickstoff- und Sauerstoffatom um einen bestimmten Faktor erniedrigt werden. Aufgrund der Abschirmung durch das zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom liegende H- Atom wird die Ladung des Stickstoffatoms um die Abschirmungskonstante $\sigma = 0.1322 e$ erniedrigt. Die effektive Ladung Q_{N-eff} am Stickstoffatom beträgt damit $-0.1943 e$.

Die Änderungen der Ladungen der an der H- Brücke beteiligten Atome in Abhängigkeit vom N...O- bzw. H...O- Abstand ist durch die vier Regressionsgleichungen

$$Q_{O(O...H)} = -0.3517 * (-0.0437 * R_{O...H} + 1.198) \quad (65)$$

$$Q_{O(N...O)} = -0.3517 * (-0.0431 * R_{N...O} + 1.2391) \quad (66)$$

$$Q_H = +0.2040 * (-0.02383 * R_{O...H} + 1.0838) \quad (67)$$

$$Q_N = -0.3265 * (0.0355 * R_{N...O} + 0.812) + \sigma \quad (68)$$

gegeben (Zahl der ausgewerteten O...H- Abstände : 24 ; Bestimmtheitsmaß : 0.964 ; Korrelationskoeffizient : 0.982 ; Standardabweichung : 0.035). Die Regressionsparameter A und B sind hier bereits in Gleichung 62 eingesetzt.

Der Anteil der Ladungsänderungen an der Gesamtenergie des Systems beträgt im Energieminimum 38 %.

In Abbildung 35 ist der Verlauf der resultierenden Potentialkurven graphisch dargestellt. Erwartungsgemäß zeigt sich der dominierende Anteil der Coulomb- Kräfte. Oberhalb eines O...H- Abstands von 2.6 Å kann man das Gesamtpotential mit den langreichweitigen Coulomb- Wechselwirkungen gleichsetzen. Bemerkenswert ist im Vergleich zum klassischen van der Waals- Potential der flache Verlauf der Energiekurve im Minimum. Der Anteil der van der Waals- Energie zwischen den nicht an der Brücke beteiligten Atomen macht etwa -0.2 kcal/mol pro H- Bindung aus (s. Kap. 5.2).

Die potentielle Energie konvergiert bei einem N...O- Abstand von 7.6 Å gegen den Wert Null.

Potentialfunktion der N-H...O=C-Brücke :
 Buckingham- und Coulomb- Potential (HF/6-31G**)

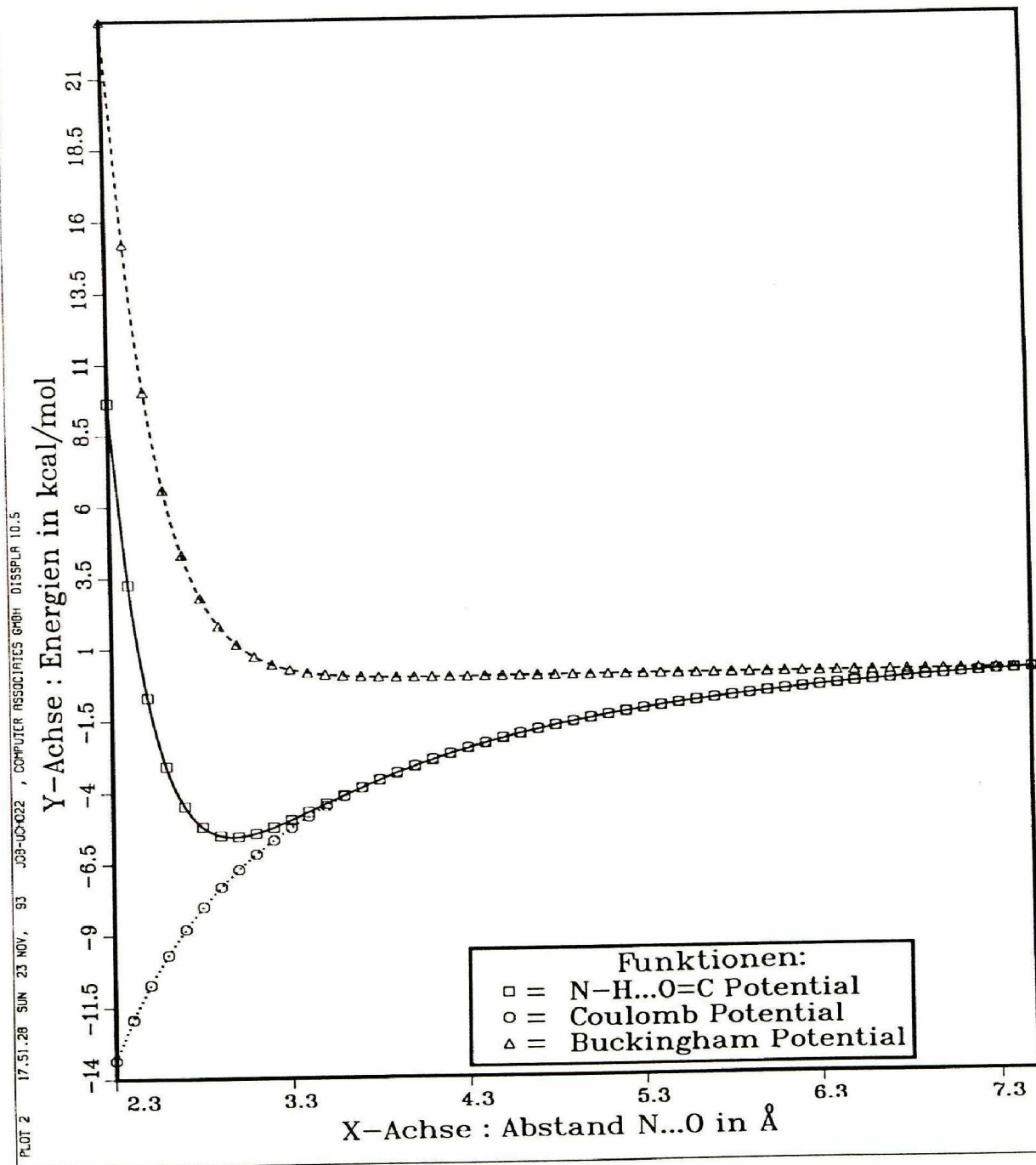


Abbildung 35: Potentialverlauf der N-H...O=C- Bindungsenergie in Abhängigkeit vom O...H- Abstand (Dimer des Formamids). Anteile des Buckingham- sowie des elektrostatischen Potentials

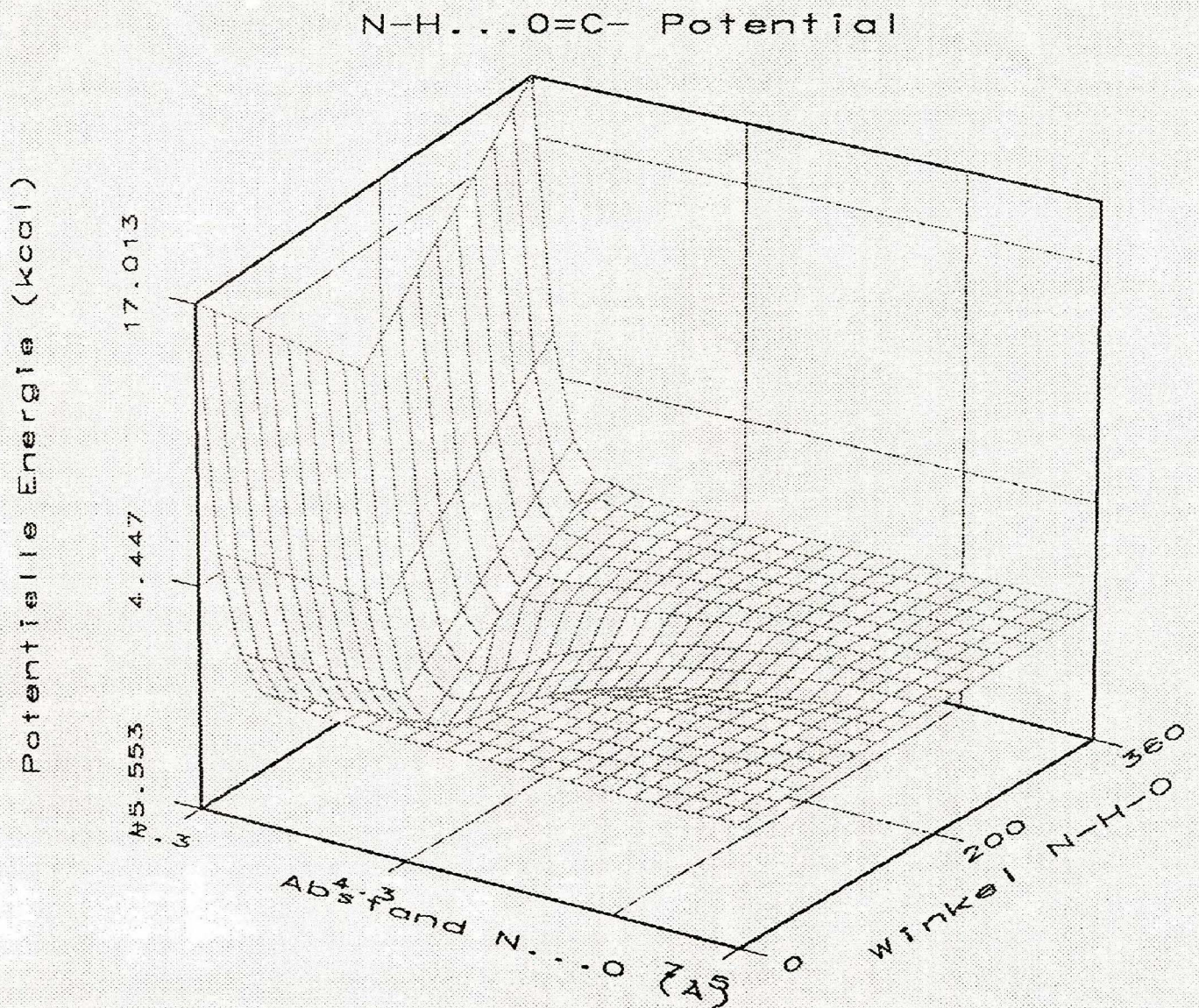


Abbildung 36: Winkelabhängigkeit des N-H...O=C- Potentials (Dimer Formamid)

Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit des N-H...O=C- Potentialverlaufs

Aus Recherchen in Kristallstrukturdatenbanken geht hervor, daß in der Anordnung der Donator-, Wasserstoff- und Akzeptoratome ein Winkel Θ von 170 bis 180 Grad bevorzugt wird [159] (Abb 37). Der H...O=C- Winkel β von 120° kann mit der Ausrichtung der freien Elektronenpaare am sp^2 - hybridisierten Carbonyl- Sauerstoff erklärt werden. Wie die Visualisierungen der Brückenorbitale zeigen (Abb. 30), sind die Elektronen aber eher halbkugelförmig um den Carbonyl- Sauerstoff verteilt.

Die meisten bekannten Kraftfeldmodelle [165] [175] [176] berücksichtigen keine winkel-

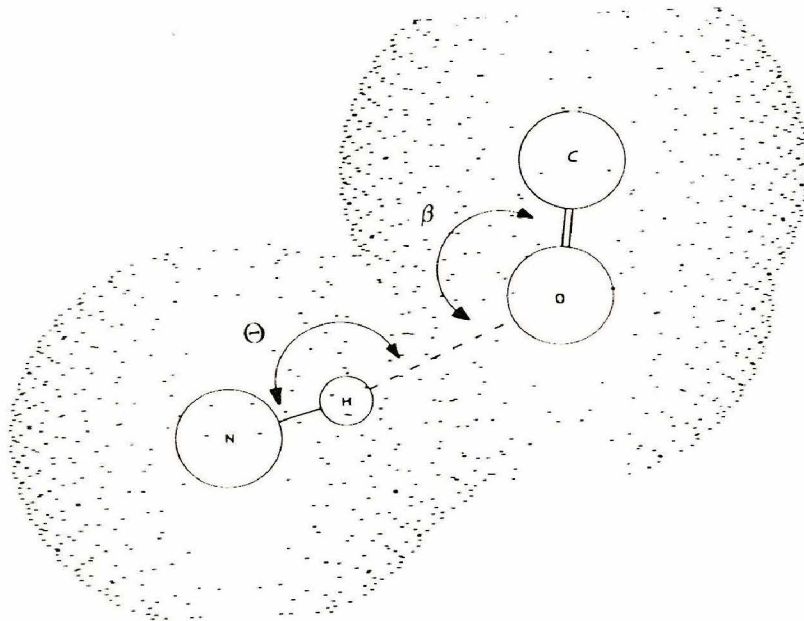


Abbildung 37: Orientierung der N-H...O=C- Atome in der H- Brücke

abhängigen Terme für die Beschreibung der H-Brücken. Andere Modelle führen cosinus-Funktionen zur Beschreibung der Winkelabhängigkeit der Energie ein. Bedingt durch den Vorzeichenwechsel bei 90 Grad müssen dann „Switchfunktionen“ [177] eingeführt werden, um einen kontinuierlichen Energieverlauf zu erhalten.

Auch zur Erklärung dieser Widersprüche bei der Winkelabhängigkeit der H- Brücken kann das Konzept der Ladungsabschirmung herangezogen werden. Je mehr der N-H...O-Winkel von 180° abweicht, desto geringer wird die Abschirmung des nur 30 bis 40 pm großen H- Atoms zwischen den Elektronenwolken des Stickstoffs und Sauerstoffs.

Um die Abhängigkeit der N-H...O=C- Brücke vom jeweiligen NH...O- Winkel Θ_X zu berücksichtigen, wird der Abschirmungsfaktor in Gleichung 68 mit

$$W_{NHO} = 1 - |(\Theta_0 - \Theta_X)/\Theta_0| \quad (69)$$

multipliziert ($\Theta_0 = 180.0^\circ$). Die Gleichung für die Winkelabhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom lautet somit :

$$Q_N = -0.3265 * (0.0355 * R_{N...O} + 0.812) + \sigma * W_{NHO} \quad (70)$$

Abbildung 36 zeigt den Verlauf der Potentialoberfläche als Funktion des Winkels N-H...O= im Dimer des Formamids mit $\Theta_0 180^\circ$ Grad.

Der Vorteil, der durch die explizite Berücksichtigung winkelabhängiger Terme zur besseren Reproduzierbarkeit experimenteller Geometrien entsteht, wird durch mathematischen Artefakte (zu starker Energieabfall bei der Überschreitung bestimmter Winkelwerte) relativiert.

Die Einbeziehung von Deformationskraftkonstanten als zusätzliche Parameter liefert nur unwesentliche Beiträge ($< 5\%$) zur Schwingungsenergie. Die experimentellen und von mir berechneten Energiewerte beziehen sich auf Strukturen, die einem Energieminimum entsprechen. Die Zahl der Vergleichswerte für N-H...O- Winkel, die stark von 180° divergieren ist noch zu gering, um gesicherte Aussagen für den Bereich $< 140^\circ$ machen zu können.

ab initio H- Brückenenergien für Formamid Dimere in kcal/mol					
untersuchte Größen	closed (C_{2h})	open (C_s)	untersuchte Größen	closed (C_{2h})	open (C_s)
1 HF/6-31G** (Referenz)	-13.396 (-6.699)	-6.151	2 HF/3-21G*	-22.755 (-11.378)	-9.686
3 HF/6-311G**	-12.662 (-6.331)	-6.289	4 HF/6-31G (o. Polaris.)	-16.452 (-8.226)	-8.192
5 MP2/6-31G**	-15.584 (-7.792)	-6.908	6 BSSE ^{a)} HF/6-31G**	-2.682	-0.982
7 E_{vib} ^{a)} HF/6-31G**	+2.697 (+1.348)	+1.024	8 v.d.W.- Energien	-0.375 (-0.187)	-0.150
9 Volumen- änderung	-0.592 (0.296)	-0.592	10 HF/6-31G** 3 Moleküle	-18.861 (-6.287)	-13.835 (-6.917)

Tabelle 7: Einfluß des Basissatzes (1– 3), der Polarisationsfunktionen (4), der Konfigurationswechselwirkungen (5), des Basissatz- Superpositionsfehlers (6), der HF- Schwingungsenergien (7), der van der Waals- Energien (8), des P*V- Terms (9) und der Dreikörperwechselwirkung (8) auf die N-H...O=C- Brückenenergie. Werte in Klammern geben die Energie in kcal/mol bezogen auf eine N-H...O=C- Bindung an. ^{a)} Veränderung gegenüber dem Referenzwert 1

5.2 Einfluß der erfaßbaren Fehlergrößen auf die H- Brückenenergie; Dreikörper- und höhere Wechselwirkungen

Mit den Daten in Tabelle 7 können die Abweichungen, welche sich aus der Berücksichtigung bzw. Nichtberücksichtigung bestimmter Effekte ergeben, quantitativ abgeschätzt werden. Alle aufgeführten Energiewerte sind abhängig vom Abstand und der Orientie-

rung der Moleküle zueinander.

1. die berechnete Energie der H- Brückenbindung ist entscheidend von der Güte des verwendeten Basissatzes abhängig. Sie nimmt von STO-3G (-29.5 kcal/mol; in Tab. 7 nicht aufgeführt) über 3-21G*, 6-31G, 6-31G** nach 6-311G** hin ab (Zeile 1 und 2). Das Hinzufügen von p- und d- Polarisationsfunktionen verbessert die Wechselwirkungsenergien um 2 - 3 kcal/mol (3). Der Unterschied zwischen double zeta (6-31G**) und triple zeta (6-311G**) beträgt nur noch ca. 0.3 Kcal pro H- Brücke (4)
2. die teilweise Berücksichtigung der Korrelationsenergie durch die Anwendung der MP2- Methode führt zu einer Energieerniedrigung von ca. 1.1 kcal pro H- Brücke (5)
3. der Basissatz- Superpositionsfehler ist die bedeutendste Fehlerquelle bei der Berechnung der interatomaren Wechselwirkungsenergien (6). Da er mit Werten von -0.9 bis -2.6 kcal pro H- Bindung in derselben Größenordnung wie der Korrelationseffekt liegt, kommt es hier teilweise zu einer Fehlerkompensation. Die Auswirkungen des BSSE müssen bei der Frage nach der Bevorzugung von zyklischen oder offenen Dimeren berücksichtigt werden
4. die Einbeziehung der Nullpunkts- und Schwingungsenergien bei 298 K (7) dient der besseren Vergleichbarkeit mit experimentellen Wechselwirkungsenergien, die nicht bei 0 Kelvin gemessen werden können
5. durch die Parameterisierung der N-H...O=C- Potentialfunktion sind zwischenmolekulare van der Waals- Wechselwirkungen von nicht an der Brücke beteiligten Atomen (z.B. C...C, C...H, C...O, C...N) mitberücksichtigt. Der Anteil dieser Energiebeiträge wurde mit den MMX- Potentialfunktionen von Allinger [178] berechnet und ist < 4 % (8)
6. zur Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH (Gl. 43; $\Delta n = -1$) bei der Bildung des bimolekularen Komplexes im Gaszustand wird die Volumenänderungsenergie mit -0.592 kcal berechnet (9). Der Potentialfunktion wurde aus folgenden Gründen die Reaktionsenergie ΔU zugrundegelegt :
 - a) im kondensierten Zustand sind ΔH und ΔU praktisch identisch
 - b) Formamid kann nicht als ideales Gas betrachtet werden
 - c) der Verlauf des pV- Terms auf der Potentialoberfläche ist unbekannt.

Dreikörper- und höhere Wechselwirkungen

Trimere

Dreikörper- und höhere Terme tragen zu der Gesamtwechselwirkungsenergie bei (Tab. 7 (10)). Diese Terme sind aufgrund der zahlreichen lokalen Minima auf der Potentialoberfläche und des erhöhten Rechenbedarfs nicht mehr über den gesamten Potentialbereich

auszuwerten. Bezogen auf eine einzelne H-Brücke ist die lineare Anordnung (Abb. 38 unten) gegenüber den cyclischen Dimeren energetisch bevorzugt. Das könnte eine Bevorzugung dieser Struktur sowie die hohe Dielektrizitätskonstante im flüssigen Zustand erklären (s.a. Kap. 2.5).

Bei den Trimeren tritt erstmalig der Zustand eines verbrückten aldehydischen Wasserstoffs auf. Der Energiegewinn durch diese 2.38 Å lange C-H...O=C-Bindung liegt mit etwa 1.9 bis 2.1 kcal pro Bindung zwischen der H...O van-der-Waals-Wechselwirkung und der N-H...O=C-Brücke. Über die Wasserstoffbrückenbindung durch C-H-Gruppen liegen bislang noch wenig Erkenntnisse vor [179] [180].

Tetramere

Nummer in Abb. 17 (Kap. 4.2)	HF/3-21G* + thermische Energie in a.u.	Energiegewinn pro Molekül in kcal/mol gegenüber dem	
		Monomer	Dimer
Monomer 1	-167.93197		
Dimer 2	-335.89546	-9.888	
Tetramer 3	-671.80150	-11.548	-1.661
" 4	-671.79483	-10.502	-0.614
" 5	-671.78325	-8.685	+1.203
" 6	-671.77790	-7.846	+8.167
" 7	-671.77404	-7.241	+10.589

Tabelle 8: Bevorzugung von Tetrameren gegenüber Dimeren und Monomeren des Formamids; Bildung aus den Monomeren

Oligomere mit mehr als 3 Molekülen müssen aufgrund des Rechenbedarfs mit dem 3-21G* Basissatz berechnet werden, so daß die Ergebnisse nur qualitativ mit den zuvor aufgeführten verglichen werden können. Die mit den Zahlen 1 bis 7 durchnummerierten Assoziatstrukturen der Tabelle 8 beziehen sich auf Abb. 17 in Kapitel 4.2. Es wurde jeweils die innere Energie U (d.h. HF- plus thermische Energie) bestimmt (Spalte 2). Der erste Energiewert in Zeile 1 entspricht dem Monomer, der zweite Wert dem Dimer, die Werte 3 bis 7 beziehen sich auf die Tetrameren.

In den Spalten 3 und 4 finden sich die berechneten Energiedifferenzen zum Monomer und zentrosymmetrischen Dimer. Alle tetrameren Strukturen haben zwar eine sehr viel geringere Gesamtenergie als die Summe aus vier Einzelmolekülen (Spalte 3), doch wären nur noch die Vierergruppen Nr. 3 und 4 auch gegenüber zwei zyklischen Dimeren Nr. 2 energetisch bevorzugt (Spalte 4).

Die Struktur Nr. 3 hat 2 C-H...O=C-Bindungen.

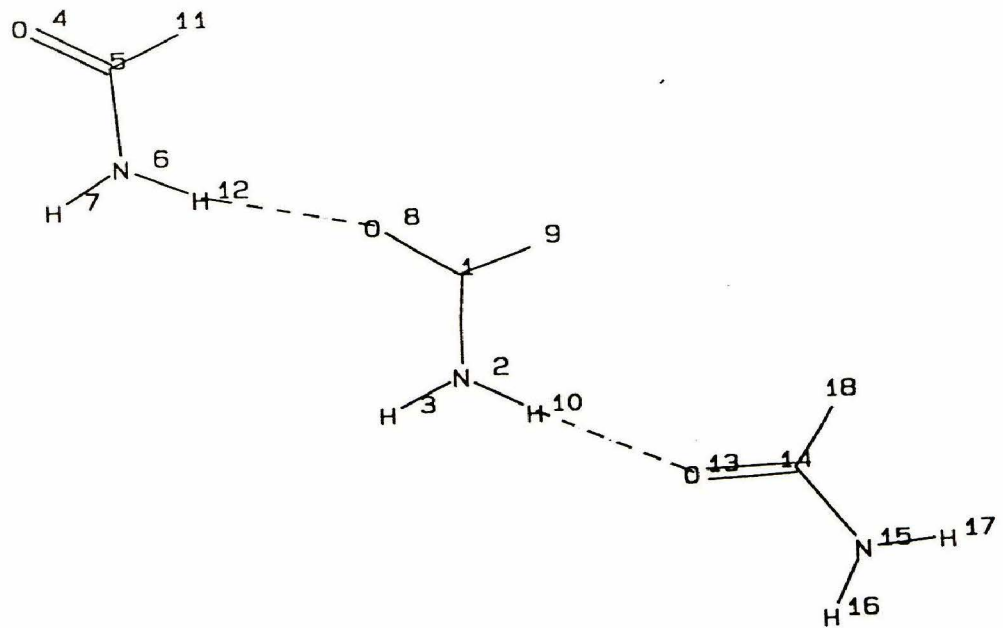
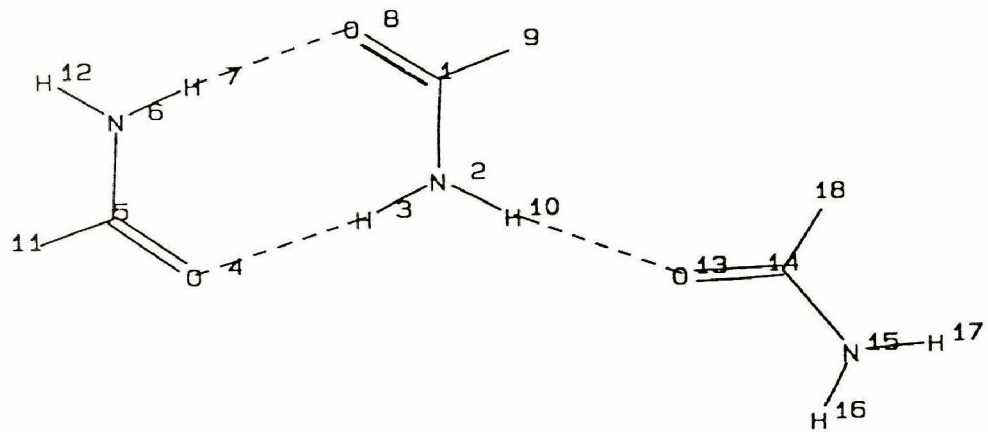
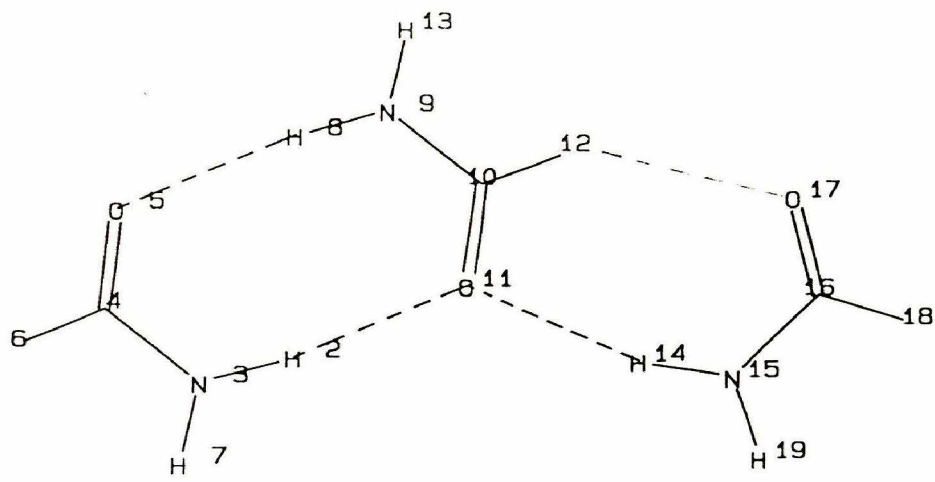


Abbildung 38: Geometrien der energetisch günstigsten Formamid- Trimere. Bildungsenergien des Assoziates in der Reihenfolge von oben nach unten : -22.01, -18.86 und -13.84 kcal/mol

Der Energiegewinn bei der Dimerisierung ist bei weitem am größten (Spalte 3); bei jeder weiteren Ausbildung einer H- Bindung verringert sich der absolute Zugewinn pro Molekül und Bindung exponentiell.

Fazit : Ein eindeutiger zusätzlicher Energiegewinn wird nur bei der Ausbildung der zweiten H- Brücke erzielt (9 - 12 % je Molekül und H- Brücke). Der Einfluß einer zweiten H- Brücke auf eine bereits vorhandene muß daher bereits im Modellansatz berücksichtigt werden.

Die Einbeziehung der Ergebnisse aus den Berechnungen des tetrameren Formamids begründet die Vermutung, daß größere Assoziate nicht grundsätzlich gegenüber Dimeren begünstigt sind. Bei gleichzeitiger kontinuierlicher Abnahme der Energie des Gesamtsystems kommt es schon bei den Trimeren und Tetrameren zu einer leichten Destabilisierung der einzelnen N-H...O=C- Brücke. Der Konvergenzpunkt dieser Entwicklung ist bei Assoziatgrößen von 6- 7 Formamid- Molekülen zu suchen. Jedes weitere Molekül ändert dann die O...H- Bindungsenergie nicht mehr.

Die Ausbildung von konkurrierenden C-H...O=C- Wasserstoffbrücken kann die Energie des Gesamtsystems beträchtlich beeinflussen.

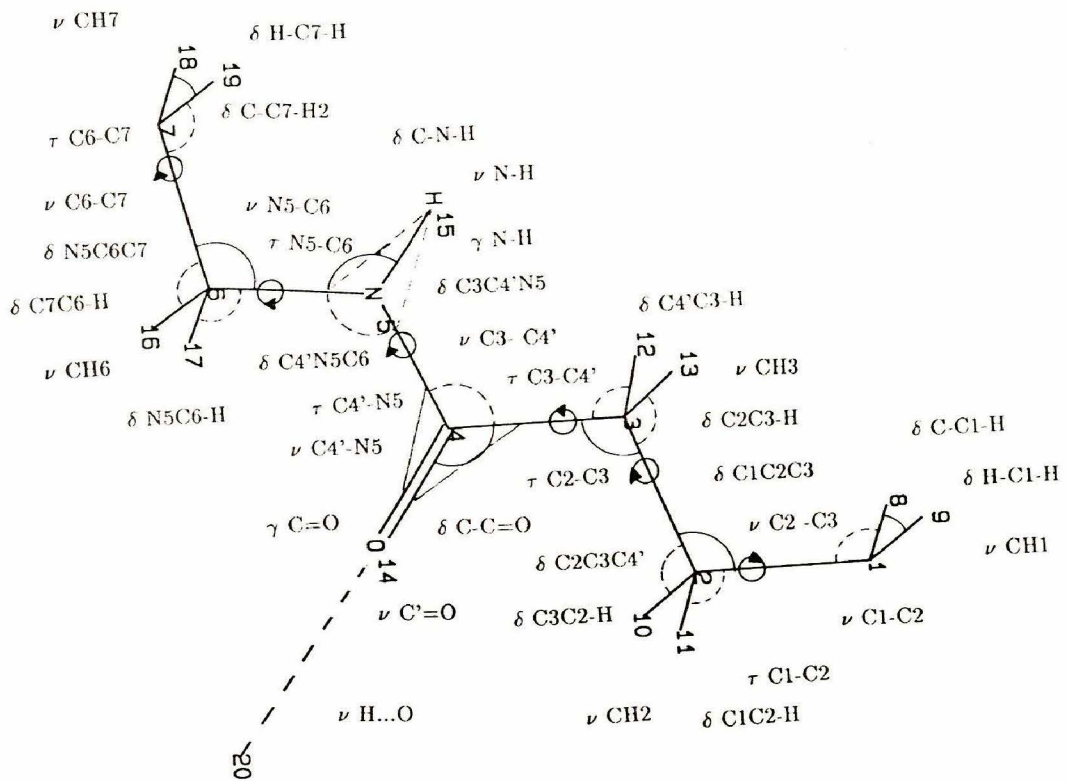


Abbildung 39: Nylon-6 : Definition der inneren Koordinaten für die Normalkoordinatenanalyse

6 Normalkoordinatenanalyse und berechnetes Spektrum von Nylon-6

Unter Zugrundelegung der Punktgruppe C_s wurde die Geometrie des Polyamid-6-Monomers mit Hilfe des Programmsystems GAUSSIAN 90 und dem 3-21G* Basissatz optimiert. Zur analytischen Bestimmung der Gradienten und zweiten Ableitungen wurden HF-Berechnungen durchgeführt.

Die Lage der N-H...O-Valenzschwingung wurde mit dem in Kap. 3.9 beschriebenen Potential mit der Kraftkonstanten $f_{O...H} = 0.19 \text{ mdyn/\AA}$ berechnet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der FIR-Absorption bei 105 cm^{-1} (Abb. 42).

Um die Flexibilität des Potentialmodells zu erhöhen, wurden anstelle der berechneten Atomladungen (Q) des monomeren Formamids die entsprechenden Werte der Amidgruppe des monomeren Nylons in den elektrostatischen Teil des Potentials (Gl. 64) eingesetzt. Berechnet wurde die Ladungsverteilung mit der Populationsanalyse nach Löwdin und einer HF-Rechnung mit dem 6-31G* -Basissatz :

$$Q_N = -0.352631 e$$

$$Q_H = +0.289319 e$$

$$Q_O = -0.371349 e$$

Diese Werte werden in die Regressionsgleichungen 66 bis 68 eingesetzt. Der Buckingham-Term zur Beschreibung der N...O- Wechselwirkung bleibt unverändert.

Grundschwingungen des NYLON- 6- Monomers (Punktgruppe C_s):

Die Zuordnungen der Schwingungsbanden erfolgen nach der Potentialenergieverteilung (PED). Es werden jeweils nur die bedeutendsten Bewegungsanteile an den Schwingungen dargestellt. Die Summe der PEDs kann 100 % übersteigen, da nicht alle Wechselwirkungsterme in den Tabellen mit aufgeführt werden konnten. Die Werte der zugehörigen Kraftkonstantenmatrix befinden sich in Anhang B.

ν = Streckschwingung, δ = Deformation, γ = Deformation aus der Ebene, τ = Torsion.

Tabelle 9 : - irreduzible Darstellung A'' -				
Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
2986.6	ν CH1 94		ν CH7 14	
2929.9	ν CH2 48	ν CH3 31		
2923.1	ν CH7 79	ν CH3 16		
2905.8	ν CH3 53	ν CH2 45		
2849.3	ν CH6 97			
1286.4	δ N5C6-H 82	τ C6-C7 48	ww 433 21	δ C7C6-H 17
1243.1	τ C1-C2 27	δ C-C1-H 21	δ C-C7-H2 19	δ C7C6-H 12
1214.5	δ C3C2-H 55	δ N5C6-H 35	δ C2C3-H 32	δ C1C2-H 30
1173.4	δ C1C2-H 46	δ C-C7-H2 30	δ C-C1-H 28	δ C7C6-H 24
1115.4	δ C4'C3-H 71	δ C2C3-H 51	τ C1-C2 35	ww 419 29
1071.8	δ C4'C3-H 39	ww 418 33	δ C3C2-H 24	δ C2C3-H 20
1024.8	δ N5C6-H 54	τ C6-C7 24	δ C-C7-H2 17	δ C3C2-H 17
808.0	δ C-C1-H 65	δ C2C3-H 52	δ C1C2-H 48	γ C=O 40

Tabelle 9 : - irreduzible Darstellung A'' -				
Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
739.8	δ C7C6-H 15	δ C-C7-H2 8	ww 434 3	ww 720 3
688.8	δ C1C2-H 73	ww 398 72	γ C=O 53	δ C3C2-H 52
637.9	γ N-H 38	ww 715 12	τ C4'-N5 12	τ N5-C6 6
528.3	δ C2C3-H 106	γ C=O 88	ww 708 78	δ C4'C3-H 69
217.0	τ C3-C4' 17	ww 708 16	τ C4'-N5 13	τ C6-C7 8
130.1	τ C1-C2 47	τ C3-C4' 23	τ C6-C7 21	ww 708 20
90.5	τ C3-C4' 90	τ C2-C3 28	ww 713 19	ww 718 14
38.4	τ N5-C6 101	τ C6-C7 48	ww 705 36	τ C3-C4' 26

Tabelle 10 : - irreduzible Darstellung A' -				
Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
3310.2	ν N-H 100			
2964.2	ν CH1 94			
2898.8	ν CH2 56	ν CH3 21	ν CH7 17	
2895.3	ν CH7 76	ν CH3 13		
2879.3	ν CH3 64	ν CH2 33		
2823.8	ν CH6 97			
1645.7	ν C'=O 87	δ C3C4'N5 46	ν C4'-N5 13	δ C4'N5C6 10
1549.0	δ C-N-H 50	ν C4'-N5 18		
1484.8	δ N5C6-H 37	δ C-N-H 21	ν C4'-N5 14	
1457.1	δ C3C2-H 13	ww 398 12	δ C1C2-H 11	δ N5C6-H 10
1391.3	δ C2C3-H 25	ww 418 16		
1375.9	δ H-C7-H 19			
1366.6	δ C7C6-H 85	δ N5C6-H 62	ww 374 30	ww 441 16
1316.1	δ H-C7-H 86	δ C-C7-H2 49	ww 355 13	
1297.4	δ H-C1-H 92	δ C-C1-H 21	δ C-C7-H2 14	
1271.4	ν C4'-N5 30	δ C4'C3-H 20	ν C3- C4' 19	δ C-N-H 19
1261.6	δ C1C2-H 52	δ C3C2-H 48	δ C-C1-H 41	ww 364 18
1201.4	δ C3C2-H 61	δ C1C2-H 50	ww 404 19	δ C-C1-H 14
1154.2	δ C4'C3-H 80	δ C2C3-H 74	ν N5-C6 26	ww 422 21
1077.3	ν N5-C6 57	ww 340 37	δ N5C6C7 32	δ C4'N5C6 23
1034.6	ν C6-C7 55	δ N5C6C7 22	δ C4'N5C6 21	ww 165 13
976.2	ν C2 -C3 71	ν C1-C2 36		
932.3	ν C1-C2 61	δ C1C2C3 39	δ C2C3C4' 25	ν C2 -C3 24
844.8	ν C3- C4' 51	ww 333 40	δ C3C4'N5 30	δ C1C2C3 29
694.6	δ C1C2C3 63	ww 338 36	ww 335 25	δ N5C6C7 20

Tabelle 10 : – irreduzible Darstellung A' –				
Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
664.9	δ C2C3C4' 52	ν C3- C4' 34	ww 339 31	δ C-C=O 26
487.8	δ C1C2C3 81	δ N5C6C7 49	ww 340 39	δ C-C=O 17
445.1	δ C3C4'N5 18	δ N5C6C7 6	ww 341 5	δ C2C3C4' 4
289.8	δ C4'N5C6 11	δ C2C3C4' 9	δ C-C=O 3	
238.8	δ C3C4'N5 24	δ N5C6C7 11	ww 337 10	ww 338 10
98.1	ν H...O 77	δ C3C4'N5 30	δ C4'N5C6 11	

Tabelle 11 : gemessene und berechnete Frequenzen (IR und Raman). Die Bande bei 105 cm^{-1} wird vor allem von der N-H...O=C –Strettschwingung verursacht. Durchschnittliche Abweichung: 7.5 cm^{-1}

Nylon-6 : berechnete und gemessene IR- u. Ramanfrequenzen							
Freq. -Nr.	$\tilde{\nu}_{exp}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\Delta\tilde{\nu}$	Freq. -Nr.	$\tilde{\nu}_{exp}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\Delta\tilde{\nu}$
1	3304.0	3310.15	-6.15	27	1173.0	1173.35	-0.35
2	2999.0	2986.63	12.37	28	1128.0	1154.19	-26.19
3	2972.0	2964.20	7.80	29	1115.0	1115.36	-0.36
4	2946.0	2929.89	16.11	30	1078.0	1077.26	0.74
5	2939.0	2923.10	15.90	31	1068.0	1071.78	-3.78
6	2900.0	2905.83	-5.83	32	1043.0	1034.57	8.43
7	2900.0	2898.83	1.17	33	1032.0	1024.82	7.18
8	2898.0	2895.31	2.69	34	976.0	976.24	-0.24
9	2898.0	2879.32	18.68	35	931.0	932.33	-1.33
10	2854.0	2849.29	4.71	36	838.0	844.83	-6.83
11	2854.0	2823.82	30.18	37	800.0	808.01	-8.01
12	1647.0	1645.74	1.26	38	734.0	739.83	-5.83
13	1549.0	1548.97	0.03	39	695.0	694.57	0.43
14	1478.0	1484.75	-6.75	40	682.0	688.78	-6.78
15	1464.0	1457.08	6.92	41	650.0	664.93	-14.93
16	1417.0	1391.33	25.67	42	579.0	637.89	-58.89
17	1374.0	1375.95	-1.95	43	522.0	528.29	-6.29
18	1367.0	1366.61	0.39	44	480.0	487.80	-7.80
19	1315.0	1316.12	-1.12	45	445.0	445.07	-0.07
20	1293.0	1297.36	-4.36	46	292.0	289.80	2.20
21	1287.0	1286.36	0.64	47	244.0	238.76	5.24
22	1282.0	1271.43	10.57	48	218.0	217.01	0.99

Nylon-6 : berechnete und gemessene IR- u. Ramanfrequenzen							
Freq. -Nr.	$\tilde{\nu}_{exp}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\Delta\tilde{\nu}$	Freq. -Nr.	$\tilde{\nu}_{exp}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\Delta\tilde{\nu}$
23	1261.0	1261.58	-0.58	49	134.0	130.09	3.91
24	1244.0	1243.09	0.91	50	105.0	98.05	6.95
25	1214.0	1214.49	-0.49	51	42.0	38.37	3.63
26	1200.0	1201.39	-1.39				

6.1 Interpretation der Schwingungsspektren der Polyamide

Im Unterschied zu der großen Zahl der möglichen Grundschwingungen ($3n - 6$) sind im Raman- und Infrarotspektrum (Abb. 40 und 41) der untersuchten linearen Polymeren vergleichsweise wenige Banden zu beobachten.

Die gemessenen Schwingungsspektren sind aufgrund der Bandenüberlagerung und der unterbrochenen Schwingungskopplungen in guter Näherung mit dem Spektrum eines einzelnen Monomers identisch.

Die Amidgruppen im Polyamid (das gleiche gilt für die Estergruppen im PET) heben die Kopplung zwischen den aliphatischen (bzw. aromatischen) Teileinheiten auf. Das läßt sich z.B. an der fehlenden Bandenaufspaltung im Schwingungsspektrum erkennen.

Die Schwingungsspektren der linearen aliphatischen Polyamide sind durch die starken Banden der Amidgruppe gekennzeichnet, die in fast allen diese Gruppe enthaltenden Verbindungen erscheinen und von Amid I bis Amid VI durchnummeriert werden. Im „fingerprint“-Bereich des mittleren IR-Spektrums sind die Schwingungen stark miteinander gekoppelt und besonders strukturempfindlich. Bis jetzt konnten mit Ausnahme der N-H- und C=O-Moden nur angenäherte Zuordnungen der Frequenzen zu bestimmten Schwingungsformen vorgenommen werden [181] [182]. Die vorgenommenen Zuordnungen im Spektrum der Verbindung Nylon-6 gelten auch im wesentlichen für das Polymer Nylon-6,6, da deren Spektren fast identisch sind (Abb. 40, 42).

Die bei allen Polyamiden lagekonstant bei 3300 cm^{-1} erscheinende stark ausgeprägte Bande ist der N-H Valenzschwingung der durch Wasserstoffbrücken gebundenen Amidgruppe zuzuordnen. Das sie um 100 cm^{-1} höher absorbiert (bzw. streut) als die N-H-Streckschwingung des Formamids, liegt zu gleichen Teilen an der schwächeren Wasserstoffbrückenbindung und der stärkeren N-H-Bindung.

Die Zuordnung der Schulter bei 3200 und die Bande bei 3065 cm^{-1} waren bis heute nicht gesichert. Die Bande bei 3065 cm^{-1} kann sowohl von ihrer Lage als auch von ihrer Intensität als Fermiresonanz erklärt werden. Die Bande bei 3200 cm^{-1} ist eine Kombinationsschwingung von Amid I und Amid II.

Die nächsten beiden Banden bei 2940 und 2868 cm^{-1} sind den antisymmetrischen bzw. die symmetrischen CH_2 -Valenzschwingungen zuzuordnen. Dieser Bereich ist aufgrund

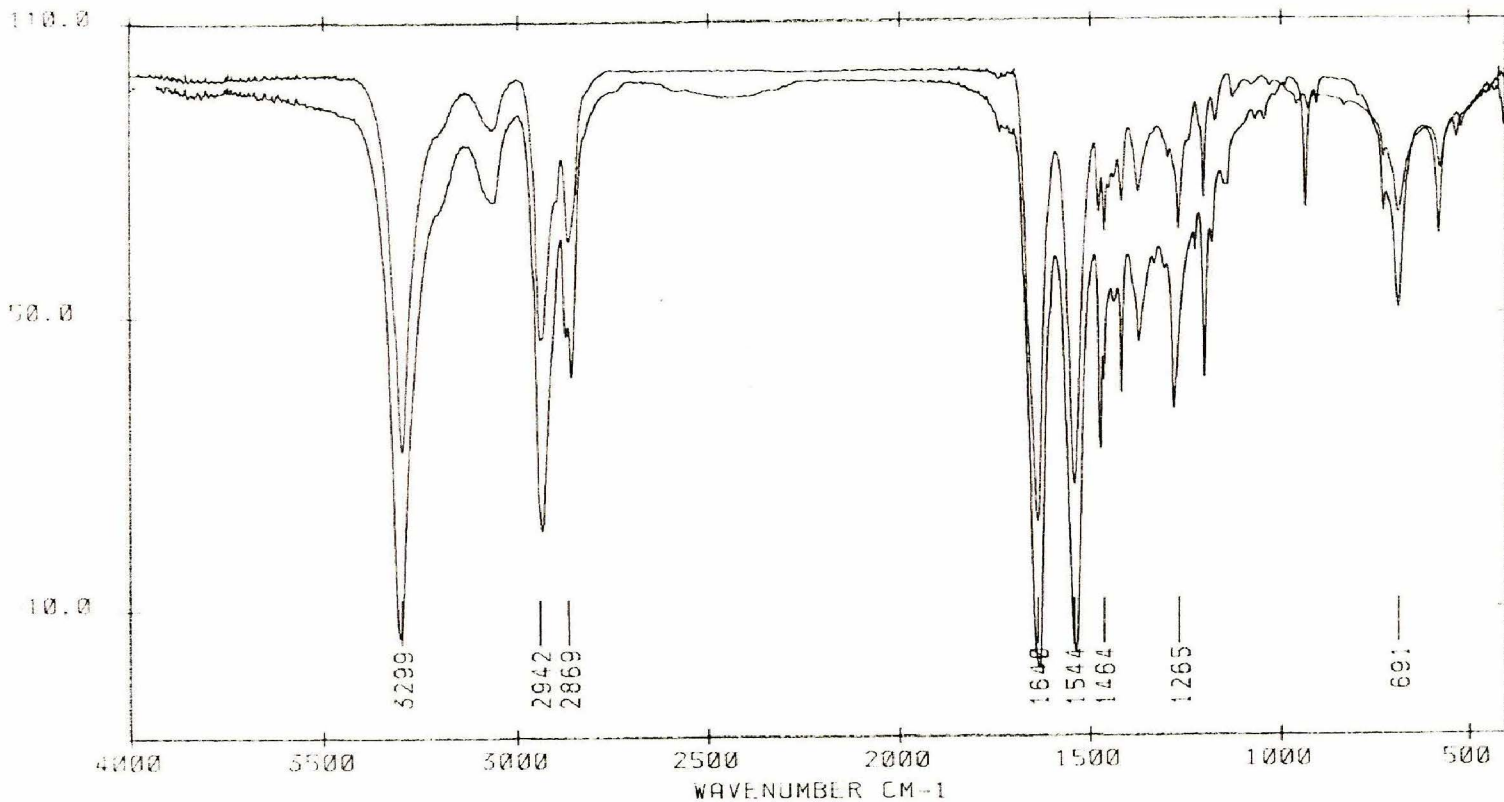


Abbildung 40: Infrarotspektrum ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) von Nylon-6 (oberes Spektrum) und Nylon-6,6 (unteres Spektrum)

der hier ebenfalls auftretenden Fermiresonanzen kompliziert. Die höherfrequenten Moden gehören zu Schwingungen der Methylengruppen, die der sekundären Amidgruppe direkt benachbart sind. Die tieferliegenden Frequenzen werden von den ungestörten aliphatischen C-H- Streckschwingungen verursacht.

Die Amidbanden I (1648 cm^{-1}) und II (1549 cm^{-1}) sind die charakteristischsten Banden der trans- Amidgruppe. Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, ist Amid I im wesentlichen die C=O -Valenzschwingung. Amid II verteilt sich auf ν C-N (18 %) und δ N-H (50%). Auch die nächsttiefere intensitätsschwache Frequenz bei 1478 cm^{-1} wird eindeutig von Streck- und Deformationsschwingungen der Amidgruppe dominiert (s. PED Tab. 10). Aufgrund der Ähnlichkeit der potentiellen Energieverteilung mit der Amid II- Bande wäre die Bezeichnung Amid IIb angebracht.

Die Amid III- Bande besteht bei der α - Modifikation von Nylon-6 aus zwei Komponenten bei 1287 und 1282 cm^{-1} , die in der Rasse A'' bzw. A' auftreten. Die höhere Frequenz wird im wesentlichen durch die unsymmetrische δ N-H- Schwingung bedingt, die tiefere

Verbindung: Polyamid (Nylon) 6
 Erregerlinie: 514.5 nm Leistung: 600 mW
 Multipliierspannung: 850 V Spalt: 600 my
 Empfindlichkeit: 6 Zeitkonstante: 1 s
 Kommentar: 125 cm⁻¹ pro min
 1 Scan

Frequenzen:
 3304 2939 2908 2877 1643
 1451 1315 1304 1287 1133
 1083 940

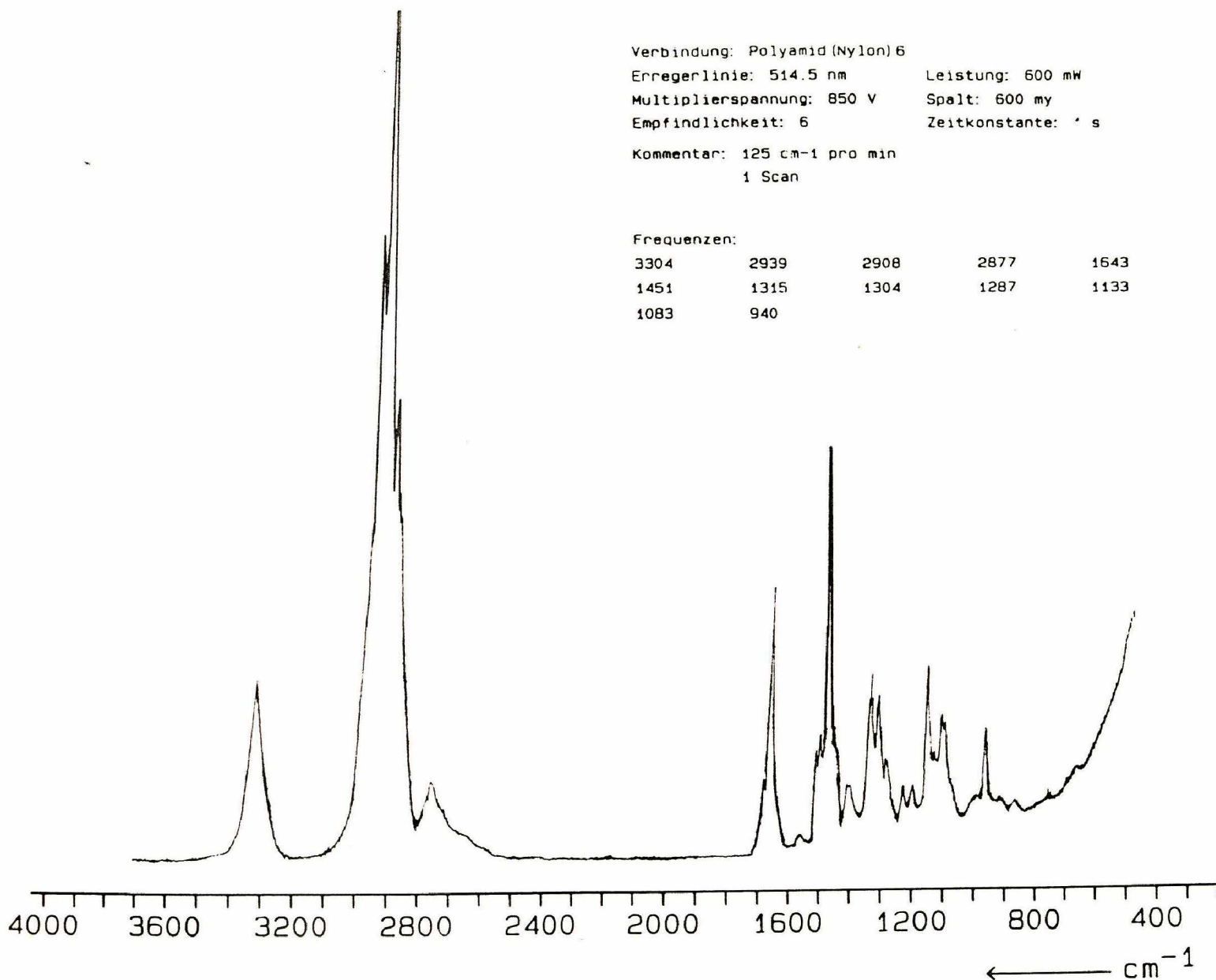


Abbildung 41: Raman-Spektrum des Polymers Nylon-6

Frequenz durch ν N-C und δ C-N-H. Beide Moden haben zudem einen etwa 20 % großen δ C-H- Anteil.

Die CH₂- bending- Region liegt zwischen der Amid II und der Amid III- Bande. Die höchste Frequenz (1464 cm⁻¹) wird von der CH₂- Gruppe verursacht, die der Amidgruppe direkt benachbart ist. Dies geht nicht nur aus der potentiellen Energieverteilung hervor (Mischung mit δ N₅C₆-H), sondern findet seinen Niederschlag auch in dem Intensitätsverlust dieser Bande bei zunehmender Länge des aliphatischen Restes in verschiedenen Nylon- Typen. Abnehmende Konzentration dieser funktionellen Gruppe verursacht aufgrund des Lambert- Beerschen- Gesetzes eine schwächere Absorption der IR- Strahlung.

Bei 1080 und 1030 cm⁻¹ ist die Amid IV- Bande lokalisiert. Sie ist im ersten Falle eine ebene ν C-N , δ C-C-N- Gerüstschiwingung, im zweiten Fall eine N-C-H -Deformation. Die Aufspaltung in mehrere intensitätsschwache Banden geht wahrscheinlich auf Wechselwirkungen im Kristallverband zurück.

Die Amid V-Bande ist stark von der Molekülkonformation abhängig und liegt bei 689

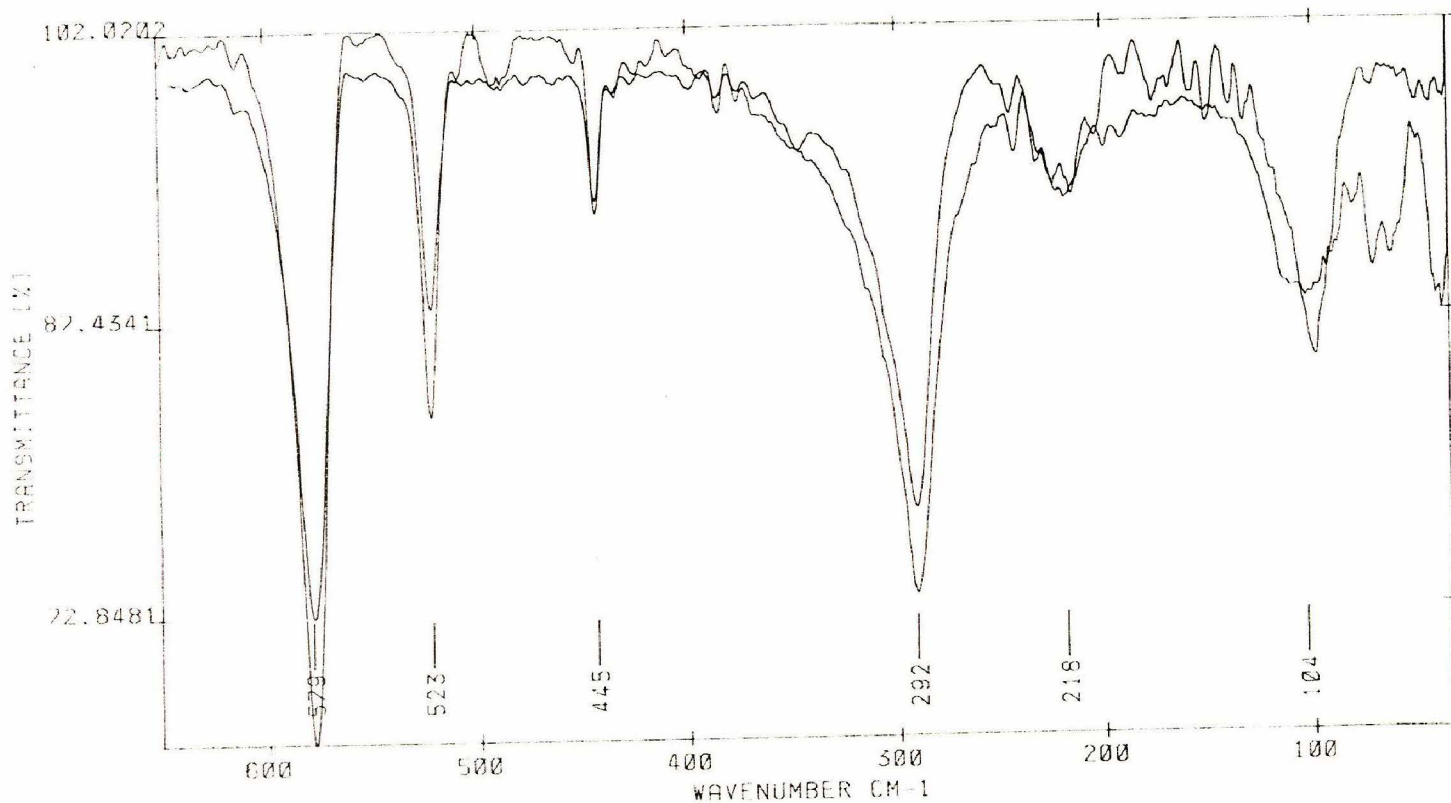


Abbildung 42: Ferninfrarotspektrum ($650 - 31 \text{ cm}^{-1}$) von Nylon-6 (oberes Spektrum) und Nylon-6,6 (unteres Spektrum)

cm^{-1} . Die Zuordnung nach der potentiellen Energieverteilung weist diese Bande als γ -out of plane- Schwingung der CO- Gruppe aus. Diese Schwingung hat noch bei 528 cm^{-1} ein zweites Absorptionsmaximum. Beide Schwingungen sind keine reinen wagging- Bewegungen, sondern enthalten noch starke C-H- rocking Anteile .

Eine weitere charakteristische Gerüstschwingung liegt bei 579 cm^{-1} . Es ist die γ - out of plane- Schwingung der N-H- Gruppe und wird als Amid VI- Bande bezeichnet (Abb. 42). Sie ist stark mit den Torsionen um die beiden C-N- Bindungen gekoppelt. Die Frequenzlagen der beiden letztgenannten Schwingungstypen sind am stärksten abhängig von der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung. So ist es nicht verwunderlich, daß in unterschiedlichen die Amidgruppe enthaltenen Molekülen und Makromolekülen stark divergierende Zuordnungen vorgenommen werden. Auch die von mir berechnete Frequenz von 638 cm^{-1} weicht stark vom experimentellen Wert ab.

Die letzte für alle Amide charakteristische Bande ist die im Ferninfrarot auftretende Frequenz bei 105 cm^{-1} (Abb. 42) . Es ist die Streckschwingung der Wasserstoffbrücke. Die Torsionsschwingung der CO-NH- Bindung absorbiert deutlich tiefer bei nur 39 cm^{-1} im Bereich der Gitterschwingungen.

Im Raman-Spektrum sind die beiden letztgenannten Banden weder beim Nylon-6 noch beim Nylon-6,6 zu lokalisieren, vermutlich weil die Konzentration (Häufigkeit) von sekundären Amidgruppen im Polymerenstrang nicht hoch genug ist.

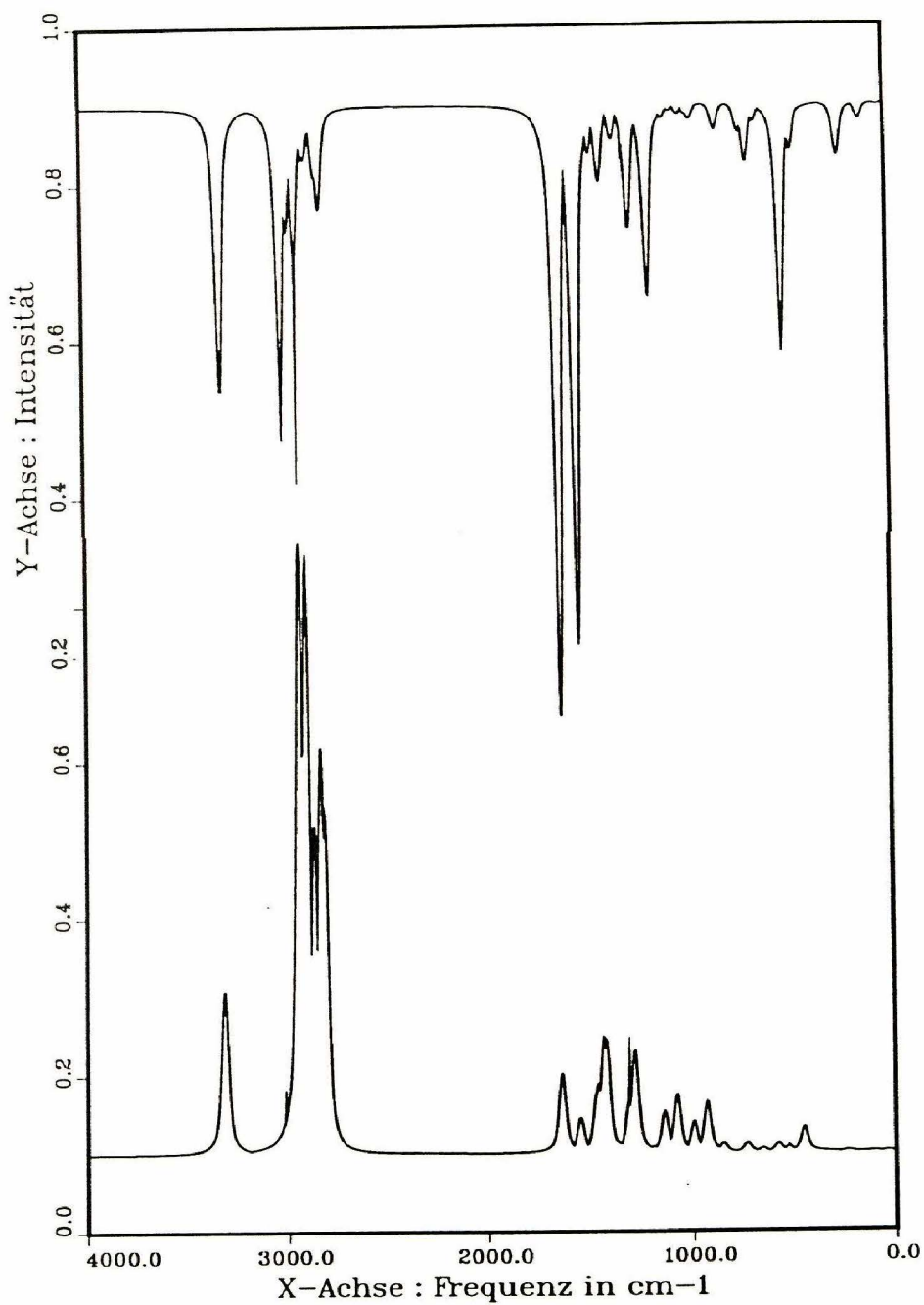


Abbildung 43: Berechnete Schwingungsspektren (IR oben, Raman unten) des Polymers Nylon-6

CS POINT GROUP - A' IRREDUCIBLE REPRESENTATION (Nylon-6)

FREQUENCY

1645.74	(R C'-O) 87.0 ;	(d C3C4'N5) 46.0 ;	(R C4'-N5) 13.0 ;	(d C4'N5C6) 10.0
1548.97	(d C-N-H) 50.0 ;	(R C4'-N5) 18.0		
1484.75	(d N5C6-H) 37.0 ;	(d C-N-H) 21.0 ;	(R C4'-N5) 14.0	

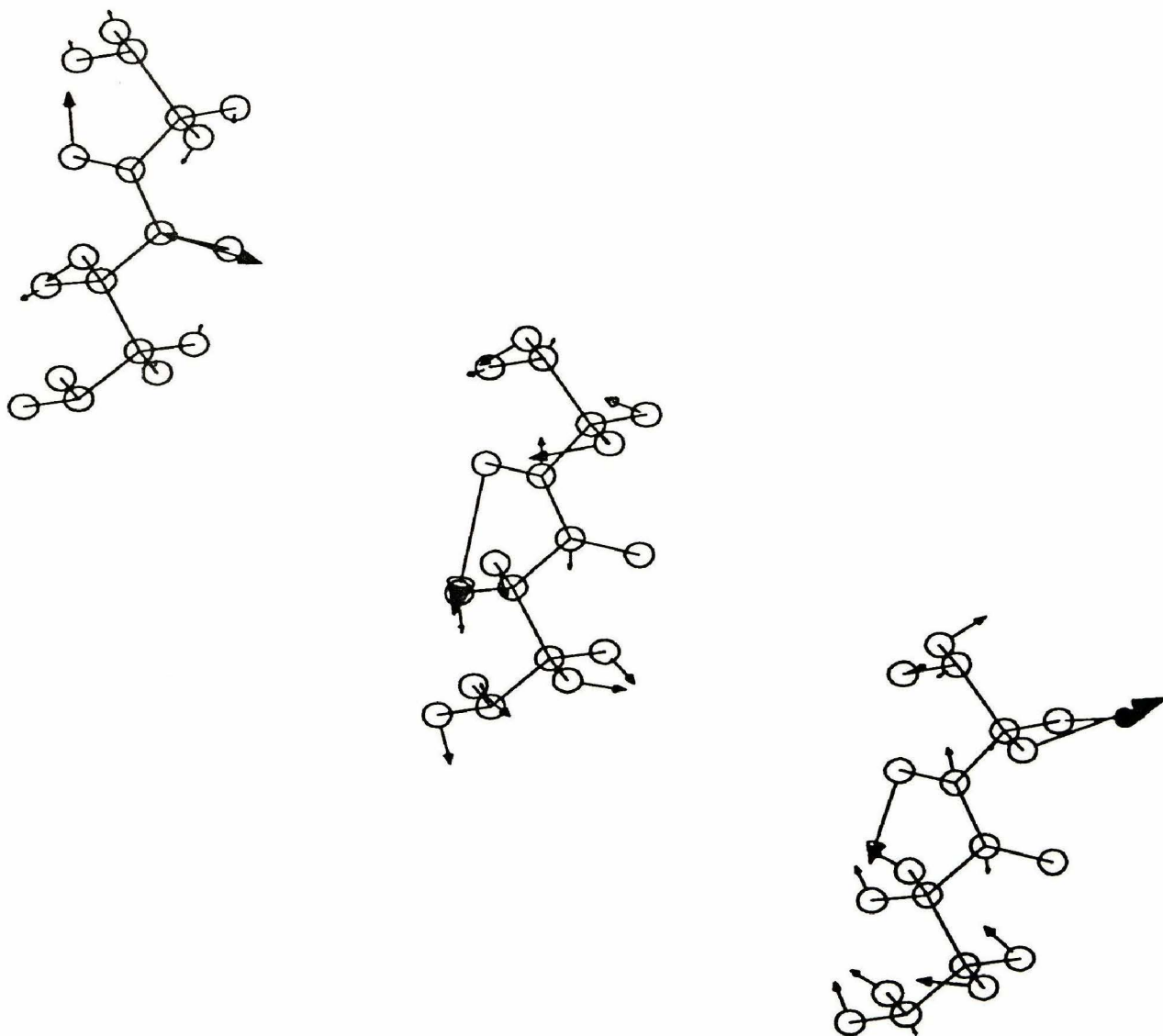


Abbildung 44: Darstellung der Schwingungsformen (LX-Matrix 1). Zuordnung zu den Frequenzwerten in der Reihenfolge von oben nach unten

CS POINT GROUP - A" IRREDUCIBLE REPRESENTATION (Nylon-6)

FREQUENCY

637.89	(ga N-H) 38.0 &	(T C4'-N5) 12.0 &	(T N5-C6) 6.0 &	(ww 697) 4.0
528.29	(d C2C3-H) 106.0 &	(ga C=O) 88.0 &	(d C4'C3-H) 69.0 &	(T C2-C3) 62.0
217.01	(T C3-C4') 17.0 &	(T C4'-N5) 13.0 &	(T C6-C7) 8.0 &	(ga N-H) 8.0

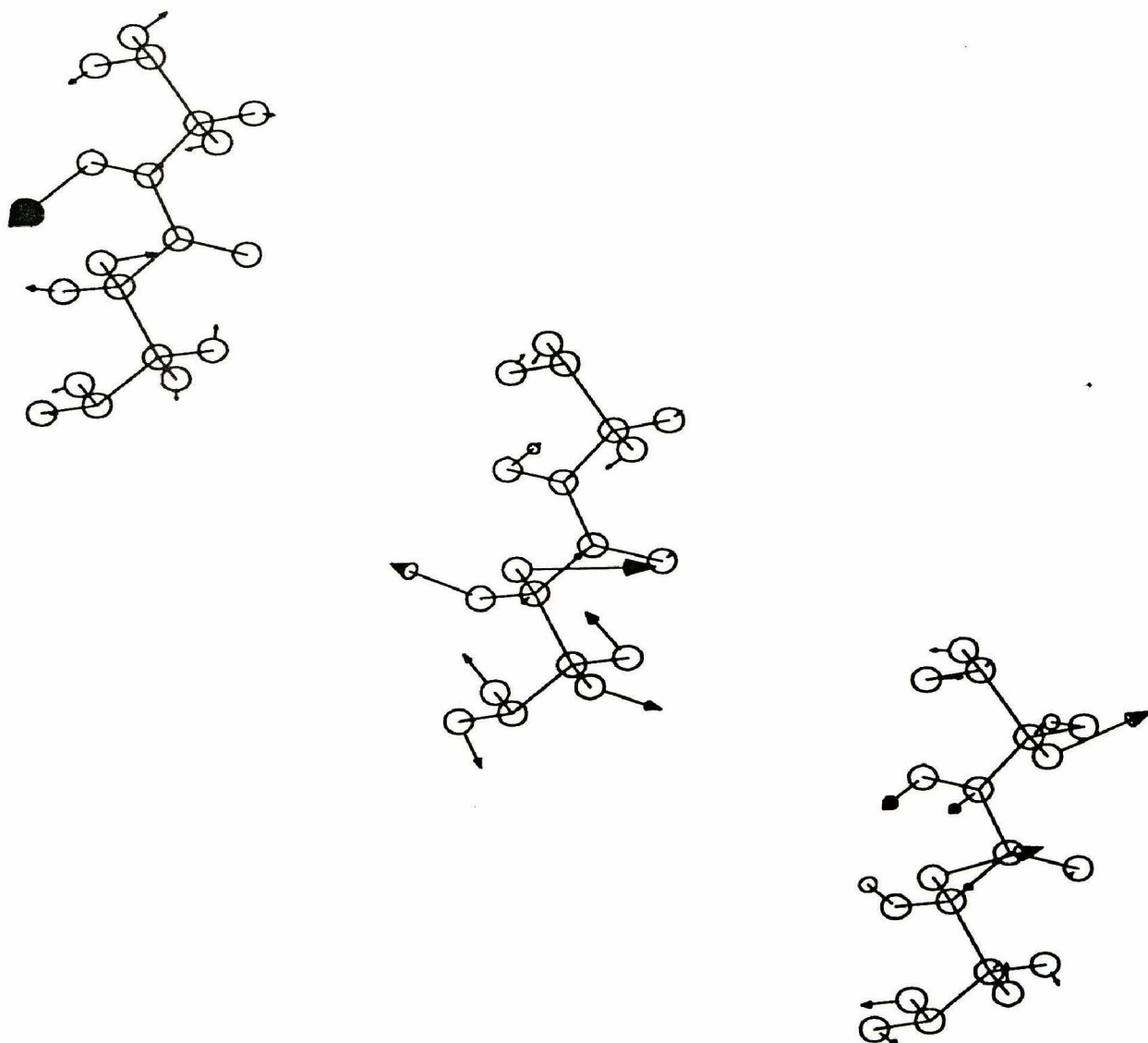


Abbildung 45: Darstellung der Schwingungsformen (LX- Matrix 2). Zuordnung zu den Frequenzwerten in der Reihenfolge von oben nach unten

CS POINT GROUP - A' IRREDUCIBLE REPRESENTATION (Nylon-6)

FREQUENCY

3310.15	(R N-H)	100.0			
2898.83	(R CH2)	56.0 ;	(R CH3)	21.0 ;	(R CH7) 17.0 ;
98.05	(R H...O)	87.0 ;	(R N-H)	7.0 ;	

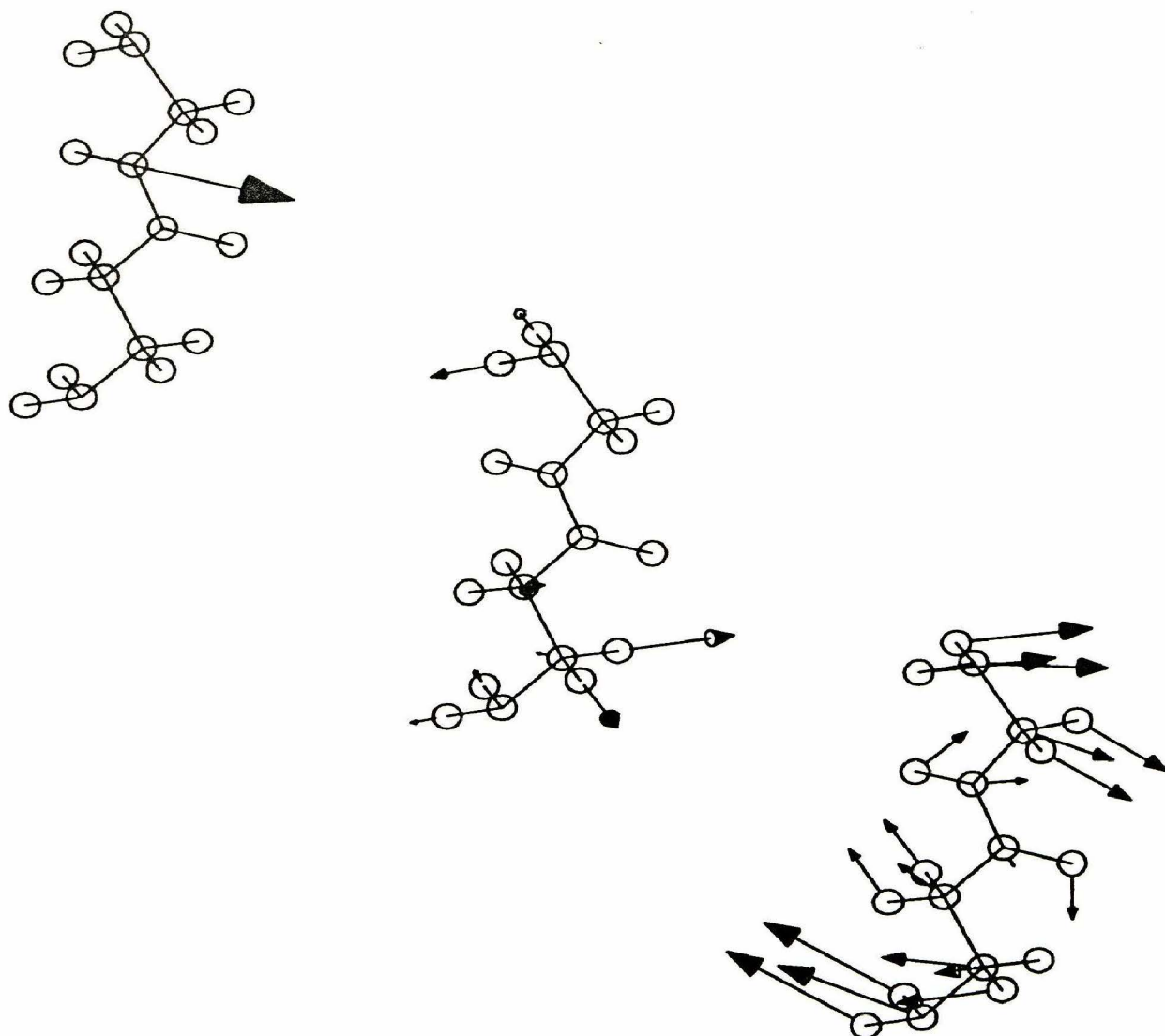


Abbildung 46: Darstellung der Schwingungsformen (LX- Matrix 3). Zuordnung zu den Frequenzwerten in der Reihenfolge von oben nach unten

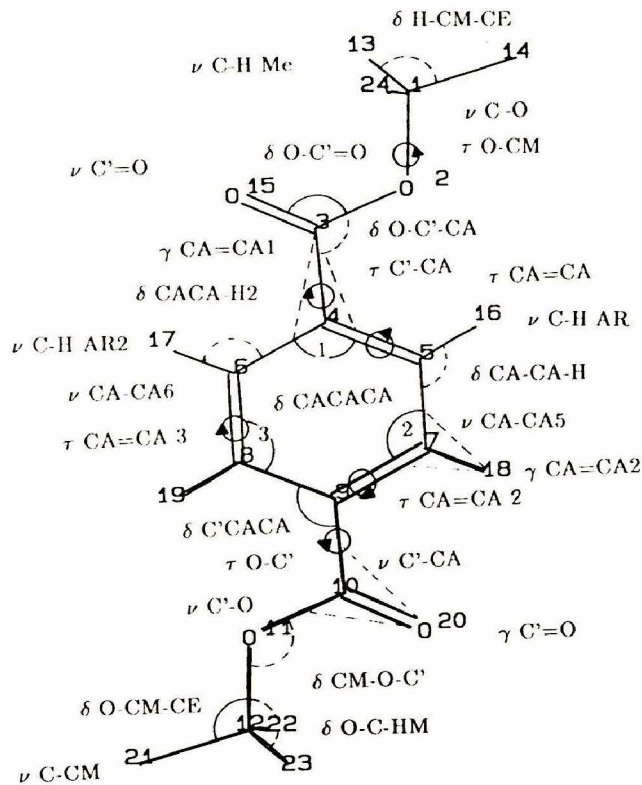


Abbildung 47: Monomer des PETs : Definition der inneren Koordinaten für die Normalkoordinatenanalyse

7 Normalkoordinatenanalyse und berechnetes Spektrum von Polyethylenterephthalat (PET)

Grundschwingungen des PET-Monomers (Punktgruppe C_{2h})

Der Normalkoordinatenanalyse liegt die Punktgruppe C_{2h} der isolierten linearen Polyethylenterephthalatkette zugrunde. Die Zuordnungen der Schwingungsbanden erfolgen nach der Potentialenergieverteilung (PED). Es werden jeweils nur die bedeutendsten Bewegungsanteile an den Schwingungen dargestellt. Die Summe der PEDs kann 100 % übersteigen, da nicht alle Wechselwirkungsterme in den Tabellen mit aufgeführt werden konnten. Die Werte der zugehörigen Kraftkonstantenmatrix befinden sich in Anhang C. ν = Streckschwingung, δ = Deformation, γ = Deformation aus der Ebene, τ = Torsion.

Tabelle 12 : – irreduzible Darstellung Ag –

Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
3059.9	ν C-H AR 61	ν C-H AR2 38		
3046.1	ν C-H AR2 61	ν C-H AR 38		
2925.4	ν C-H Me 99			
1722.8	ν C'=O 90	δ O-C'-CA 12		
1623.9	δ CACA-H2 27	ν CA-CA6 20	ν CA-CA5 19	δ CACACA1 12
1582.5	δ CA-CA-H 25	ν CA-CA4 20	ν CA-CA1 20	ν CA-CA3 16
1570.7	δ O-C-HM 32	ww 467 16	ww 469 15	δ H-CM-CE 10
1454.2	δ O-C-HM 71	δ H-CM-CE 70	ww 470 35	ww 455 27
1373.3	δ CACA-H2 41	δ CA-CA-H 35		
1285.2	ν C'-O 49	ν C'-CA 31	δ O-C'=O 22	
1222.8	δ CA-CA-H 30	δ CACA-H2 29	ν CA-CA6 10	
1142.5	ν C-CM 35	ν C-O 22		
1089.4	ν C-CM 29	ν C'-O 12	δ H-CM-CE 10	
955.9	ν C-O 65	δ O-CM-CE 11		
841.3	δ O-C'=O 23	ν C'-O 18	δ CM-O-C' 12	ν C'-CA 10
731.6	δ CACACA1 38	δ O-C'=O 32	δ CACACA3 10	
679.8	δ CACACA3 51	δ CACACA2 49	δ CACA-H2 12	
529.0	δ O-C'-CA 46	δ C'CACA 43	δ O-CM-CE 17	
364.8	δ O-CM-CE 81	δ O-C'=O 21	δ H-CM-CE 12	
294.8	δ C'CACA 35	δ CM-O-C' 20	δ O-CM-CE 20	
251.1	ν C'-CA 28	δ CACACA1 20	δ CM-O-C' 15	
116.7	δ O-C'-CA 43	δ CM-O-C' 35	δ O-CM-CE 19	δ C'CACA 11

Tabelle 13 : – irreduzible Darstellung Bg –

Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
2970.1	ν C-H Me 101			
1298.8	δ O-C-HM 133	ww 469 64	δ H-CM-CE 43	
1033.5	γ CA=CA2 125	ww 498 20	τ CA=CA2 13	τ CA=CA 13
931.7	δ H-CM-CE 159	ww 467 61	δ O-C-HM 28	
859.5	γ CA=CA2 116			
788.3	γ CA=CA1 44	γ C'=O 37	τ CA=CA2 18	τ CA=CA 17
647.9	γ C'=O 41	τ CA=CA2 29	τ CA=CA 28	τ CA=CA 3 27
262.7	γ CA=CA1 51	γ C'=O 12	τ O-C' 11	
107.8	τ C'-CA 65	ww 573 32	τ O-C' 22	ww 578 10
82.2	τ C'-CA 34	τ O-C' 30	ww 577 15	ww 579 15

Tabelle 14 : – irreduzible Darstellung Au –

Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
2970.1	ν C-H Me 101			
1298.6	δ O-C-HM 133	ww 469 64	δ H-CM-CE 43	
1018.4	γ CA=CA2 122	ww 498 19		
933.5	δ H-CM-CE 158	ww 467 60	δ O-C-HM 28	
894.9	γ CA=CA2 93	γ CA=CA1 25	γ C'=O 11	ww 497 11
699.7	γ C'=O 61	γ CA=CA2 35	γ CA=CA1 14	
465.5	γ CA=CA1 77	τ CA=CA 50	τ CA=CA2 48	γ C'=O 16
400.8	τ CA=CA 3 101	τ CA=CA2 29	γ CA=CA2 24	τ CA=CA 24
137.5	τ O-C' 46	ww 573 26	τ CA=CA2 15	τ CA=CA 11
79.2	τ C'-CA 53	τ O-CM 14	τ CA=CA 12	ww 536 11
37.4	τ C'-CA 33	τ CA=CA2 11		

Tabelle 15: – irreduzible Darstellung Bu –

Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
3058.7	ν C-H AR 61	ν C-H AR2 38		
3045.4	ν C-H AR2 61	ν C-H AR 38		
2925.4	ν C-H Me 99			
1715.1	ν C'=O 95	δ O-C'-CA 11	δ O-C'=O 7	
1570.9	δ O-C-HM 32	ww 467 16	ww 469 15	δ H-CM-CE 10
1548.3	δ CA-CA-H 38	δ CACA-H2 33		
1452.8	δ O-C-HM 72	δ H-CM-CE 70	ww 470 35	ww 455 27
1429.7	δ CACA-H2 38	δ CA-CA-H 20	ν CA-CA5 12	ν CA-CA6 12
1289.9	ν C'-CA 35	ν C'-O 33	δ CA-CA-H 20	δ O-C'=O 17
1193.5	ν CA-CA1 30	ν CA-CA4 30	ν CA-CA3 26	ν CA-CA2 25
1165.3	ν C-O 21	ν C'-O 20	δ CACACA1 17	δ CACACA2 10
1115.4	ν C-CM 48	δ H-CM-CE 15		
1096.5	ν CA-CA6 41	ν CA-CA5 40	δ CA-CA-H 12	
1045.6	δ CACACA3 24	δ CACACA2 21	δ CACA-H2 19	ν CA-CA3 12
959.6	ν C-O 70	δ O-CM-CE 11		
823.4	δ O-C'=O 44	ν C'-O 20	δ CM-O-C' 18	δ O-C'-CA 11
502.8	ν C'-CA 23	δ O-C'-CA 19	ww 379 11	δ C'CACA 10
442.9	δ O-C'-CA 40	δ O-CM-CE 39	δ O-C'=O 20	ν C'-CA 13
347.1	δ O-CM-CE 50	δ CM-O-C' 18	δ O-C'=O 11	
225.3	δ CM-O-C' 38	δ O-CM-CE 35	δ C'CACA 29	δ O-C'=O 10
73.6	δ C'CACA 35	δ O-C'-CA 34	δ CM-O-C' 21	

PET : berechnete und gemessene IR- u. Ramanfrequenzen							
Freq. -Nr.	$\tilde{\nu}_{exp}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\Delta\tilde{\nu}$	Freq. -Nr.	$\tilde{\nu}_{exp}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\Delta\tilde{\nu}$
1	3082.0	3059.9	22.1	33	1018.0	1018.4	-0.4
2	3082.0	3058.7	23.3	34	974.0	959.6	14.4
3	3055.0	3046.1	8.9	35	974.0	955.9	18.1
4	3055.0	3045.4	9.6	36	932.0	933.5	-1.5
5	2970.0	2970.1	-0.1	37	932.0	931.7	0.3
6	2970.0	2970.1	-0.1	38	875.0	894.9	-19.9
7	2912.0	2925.4	-13.4	39	857.0	859.5	-2.5
8	2912.0	2925.4	-13.4	40	844.0	841.3	2.7
9	1725.0	1722.8	2.2	41	800.0	823.4	-23.4
10	1713.0	1715.1	-2.1	42	794.0	788.3	5.7
11	1614.0	1623.9	-9.9	43	727.0	731.6	-4.6
12	1582.0	1582.5	-0.5	44	701.0	699.7	1.3
13	1569.0	1570.9	-1.9	45	680.0	679.8	0.2
14	1569.0	1570.7	-1.7	46	626.0	647.9	-21.9
15	1510.0	1548.3	-38.3	47	532.0	529.0	3.0
16	1462.0	1454.2	7.8	48	502.0	502.8	-0.8
17	1452.0	1452.8	-0.8	49	465.0	465.5	-0.5
18	1419.0	1429.7	-10.7	50	426.0	442.9	-16.9
19	1374.0	1373.3	0.7	51	363.0	400.8	-37.8
20	1340.0	1298.8	41.2	52	349.0	364.8	-15.8
21	1310.0	1298.6	11.4	53	301.0	347.1	-46.1
22	1290.0	1289.9	0.1	54	278.0	294.8	-16.8
23	1290.0	1285.2	4.8	55	263.0	262.7	0.3
24	1236.0	1222.8	13.2	56	247.0	251.1	-4.1
25	1190.0	1193.5	-3.5	57	215.0	225.3	-10.3
26	1174.0	1165.3	8.7	58	150.0	137.5	12.5
27	1124.0	1142.6	-18.6	59	120.0	116.7	3.3
28	1118.0	1115.4	2.6	60	110.0	107.8	2.2
29	1099.0	1096.5	2.5	61	95.0	82.2	12.8
30	1097.0	1089.4	7.6	62	87.0	79.2	7.8
31	1056.0	1045.6	10.4	63	71.0	73.6	-2.6
32	1032.0	1033.5	-1.5	64	44.0	37.4	6.6

Tabelle 16 : PET : berechnete und experimentelle Frequenzwerte (Raman und IR). Durchschnittliche Abweichung : 9.5 cm^{-1}

7.1 Interpretation der PET-Spektren

Zur Charakterisierung eines Polymers, etwa bei der industriellen Qualitäts- und Prozeßkontrolle, ist es von großer Bedeutung, bestimmte Informationen bezüglich des Ordnungszustandes mit Veränderungen im Schwingungsspektrum (Abb. 49) zu korrelieren.

Die während des Kristallisationsvorganges von PET beobachtete Änderung der Infrarotfrequenzen und -intensitäten konnten bis heute nicht vollständig interpretiert werden [130]. Während Ward [131] und Boerio [132] die Rotationsisomerie zwischen der anti- und gauche-Konformation der Oxyethylenoxy-Gruppierung ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) als Erklärung heranziehen, machen Liang [133], Krimm [190] und Manley [192] Änderungen des aromatischen Ringsystems für die Intensitätsänderungen verantwortlich (Abb. 48).

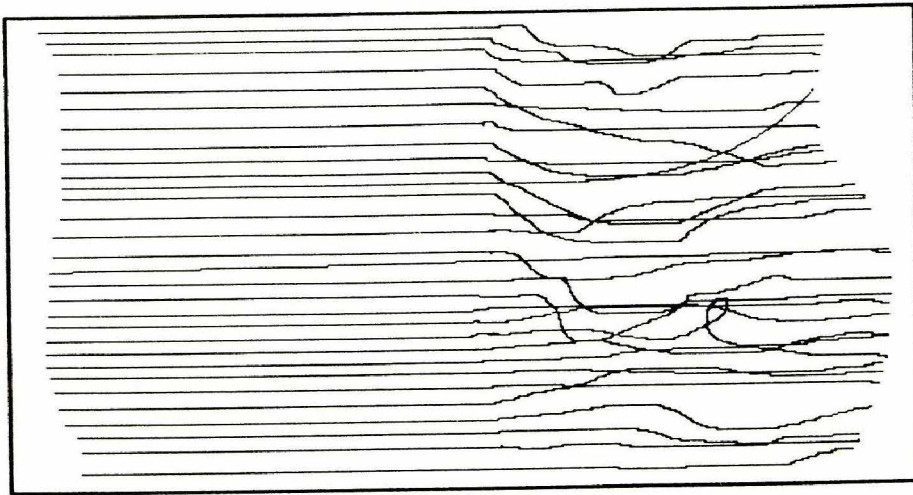


Abbildung 48: Schematische Darstellung für ein Fibrillensegment des PETs mit konstantem Querschnitt. Alle Kettenmoleküle laufen in gleicher Weise durch kristallisierte (links) und amorphe (rechts) Bereiche des Polymers (Fibrillen). Beim Verstrecken bzw. beim Schmelzvorgang nimmt der kristalline Anteil zu bzw. ab.

Kristallographische Untersuchungen an PET, Dimethylterephthalat [188] und Diethylterephthalat [189] haben ergeben, daß diese Moleküle nur in trans-Orientierung vorkommen.

In der von Daubeny [129] angegebenen Struktur liegt aufgrund der Drehbarkeit um die CH_2-CH_2 -Bindung (12°) keine ganz ebene Konfiguration vor. In der Elementarzelle sind nur noch das Inversionszentrum i und die Identität E als Symmetrieelemente enthalten. Aus der Faktorgruppenanalyse der isomorphen Punktgruppe C_i folgt damit nur noch, daß die Eigenschwingungen des PETs entweder infrarot- (Au und Bu) oder Raman-aktiv (Ag und Bg) sind.

Die Infrarot-Banden bei 1715 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 974 cm^{-1} und 895 cm^{-1} werden bereits seit längerer Zeit zur empirischen Bestimmung des Kristallisationsgrades beim Erhitzen herangezogen [185] [186] [187] [193] [194]. Sie werden daher auch Ordnungsbanden genannt. Es soll untersucht werden, welche Schwingungstypen für diese Ordnungsbanden verantwortlich sind.

Eine der wichtigsten Banden ist die der Carbonylschwingung bei 1720 cm^{-1} . Die Frequenz dieser Schwingung nimmt mit zunehmender Kristallinität von 1727 cm^{-1} in amorphen Material auf 1716 cm^{-1} in (partiell) kristallinem Material ab.

Aufgrund der Resonanzstabilisierung durch das π -Elektronensystem können der Phenylring und die Carbonylgruppen als koplanar angenommen werden. Die Frequenzerniedrigung geht auf Winkeländerungen am Carbonylkohlenstoff zurück.

Die experimentell gemessene Ordnungsbande bei 1455 cm^{-1} kann als O-C-H-Deformationsschwingung interpretiert werden (Rasse Bu).

Die IR-Absorption bei 1419 cm^{-1} entspricht der in der Rasse Bu berechneten Schwingungsfrequenz bei 1429.74 cm^{-1} . Es handelt sich um die aromatische antisymmetrische C-C-H-Deformationsschwingung.

Die im amorphen Material auftretende schwache IR-Absorption bei 1376 cm^{-1} kann als symmetrische aromatische $\delta(\text{C-C-H})$ Schwingung interpretiert werden (Tabelle 12).

Im amorphen Zustand liegt auch das Inversionszentrum nicht mehr als Symmetrieelement vor. Damit können zuvor „verbotene Schwingungen“ im Infrarotspektrum aktiv werden. Die IR-Absorptionen bei 1376 cm^{-1} und 1042 cm^{-1} sind hierfür Beispiele. Bei der Kristallisation wird die Intensität dieser Banden erwartungsgemäß schwächer.

Die relative Intensität der schwachen Bande bei 1042 cm^{-1} nimmt mit zunehmendem Kristallisationsgrad ab (-19% im Vergleich zum amorphen Material), bis sie nur noch eine Schulter der starken Bande bei 1097 cm^{-1} ist.

Die Berechnung zeigt, daß es sich dabei um Deformationsschwingungen des Phenylrings im PET handelt.

Die Absorption bei 974 cm^{-1} wurde bis jetzt als Schwingung des Benzolrings angesehen [133] [190]. Es handelt sich aber nach der PED-Zuordnung um die C-O-Valenzschwingung. Dieser Befund wird durch die berechneten Raman- und IR-Intensitäten gestützt (Abb. 50). Die symmetrische und die antisymmetrische C-O-Valenzschwingung sind in den Rassen Ag und Bu bei etwa gleichen Wellenzahlen aktiv. Bei Zunahme der Ordnung nimmt die IR-Frequenz ab (bzw. bei Abnahme der Ordnung zu).

Wie man Tabelle 14 entnehmen kann, handelt es sich bei der Schwingung bei 895 cm^{-1} um eine γ - (out-of-plane)-Deformation des Phenylrings.

Schwingungen des aromatischen und des Ethylenglykol-Segments sind gleichermaßen an den strukturabhängigen Banden im IR-Spektrum beteiligt, doch überwiegen die dem phenylischen Teil zuzuordnenden Moden.

Im Raman-Spektrum des PETs treten bevorzugt die Streubanden der unpolaren Gruppierungen (Phenylring und aliphatischer Rest) mit hoher Intensität auf, während im IR-

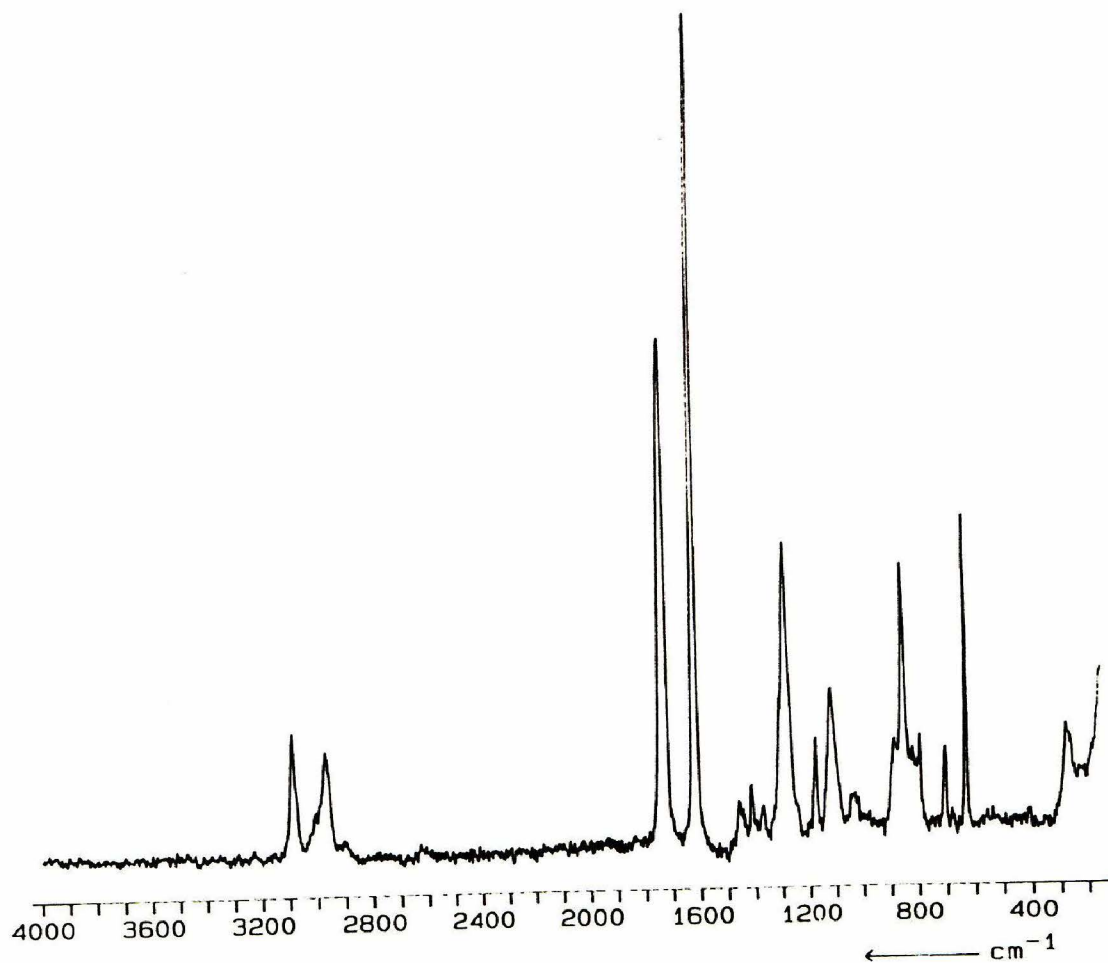
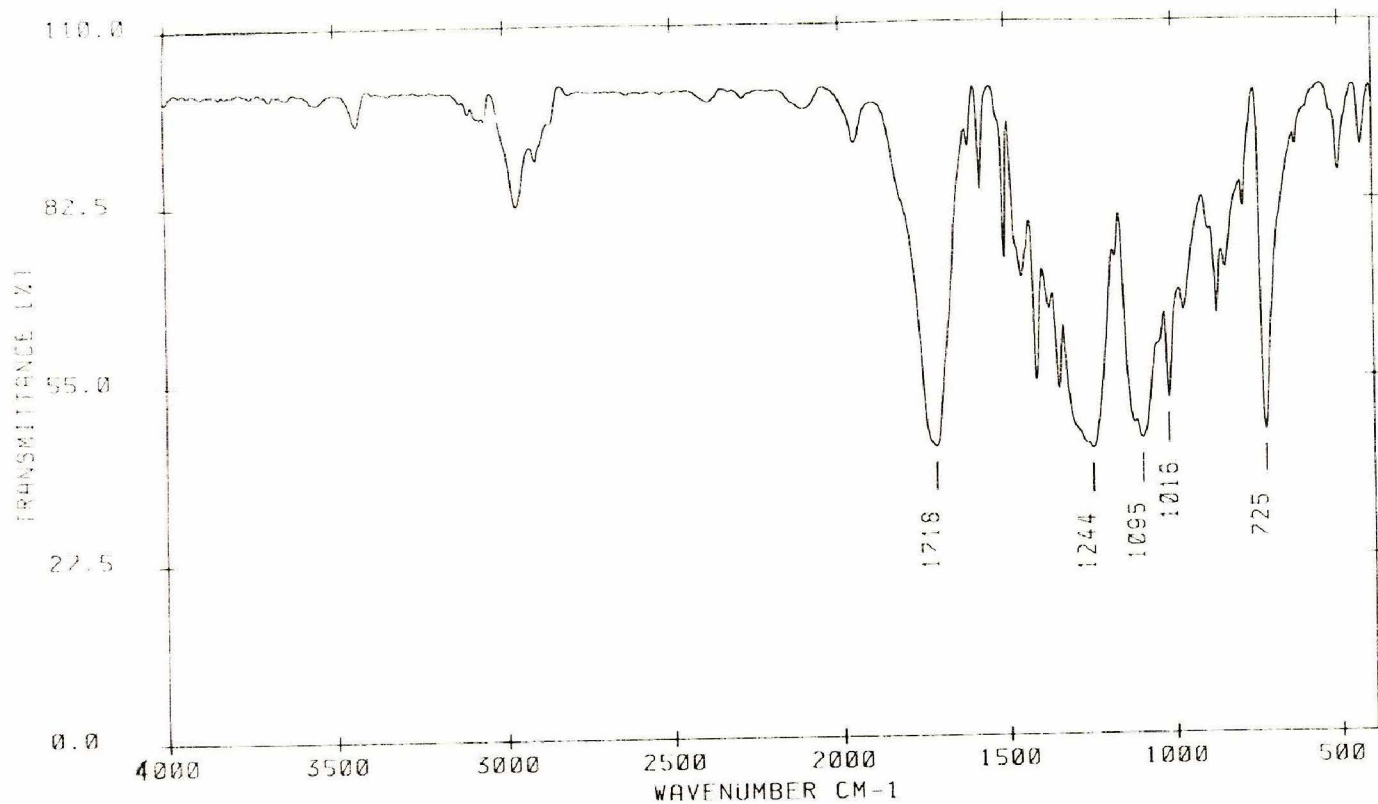


Abbildung 49: gemessenes Infrarot- (oben) und Ramanspektrum (unten) von PET

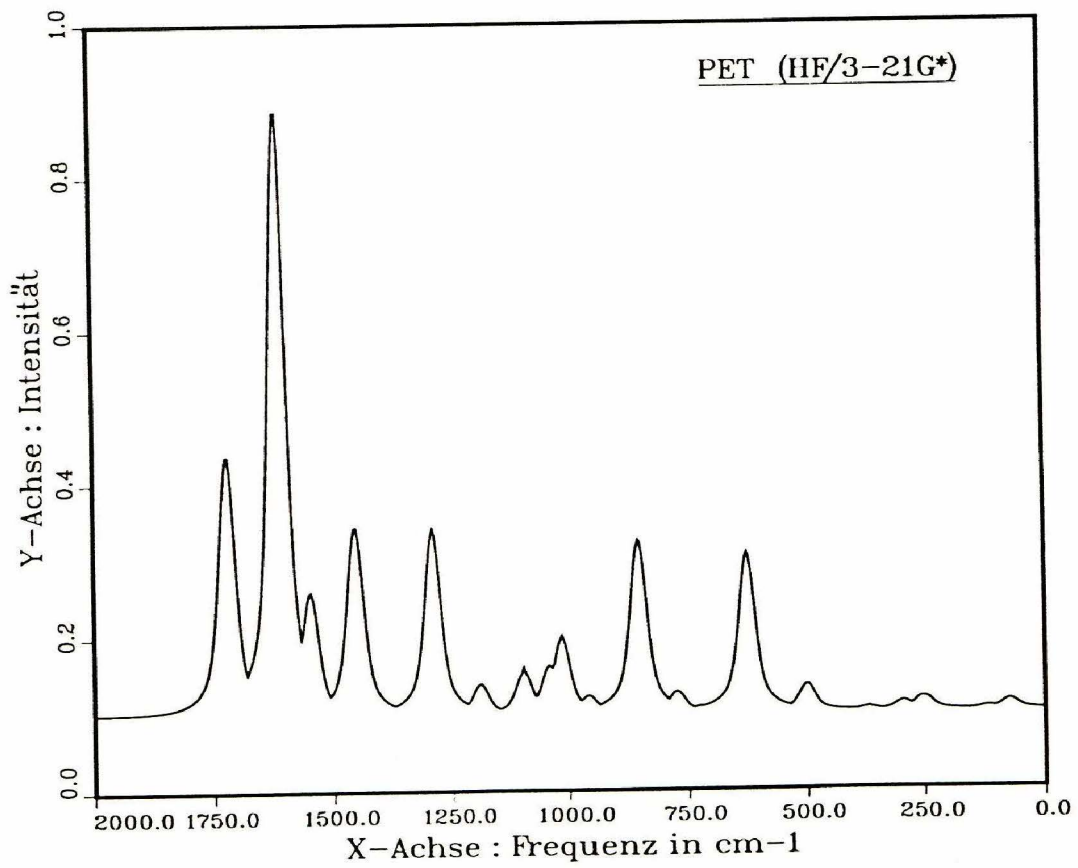
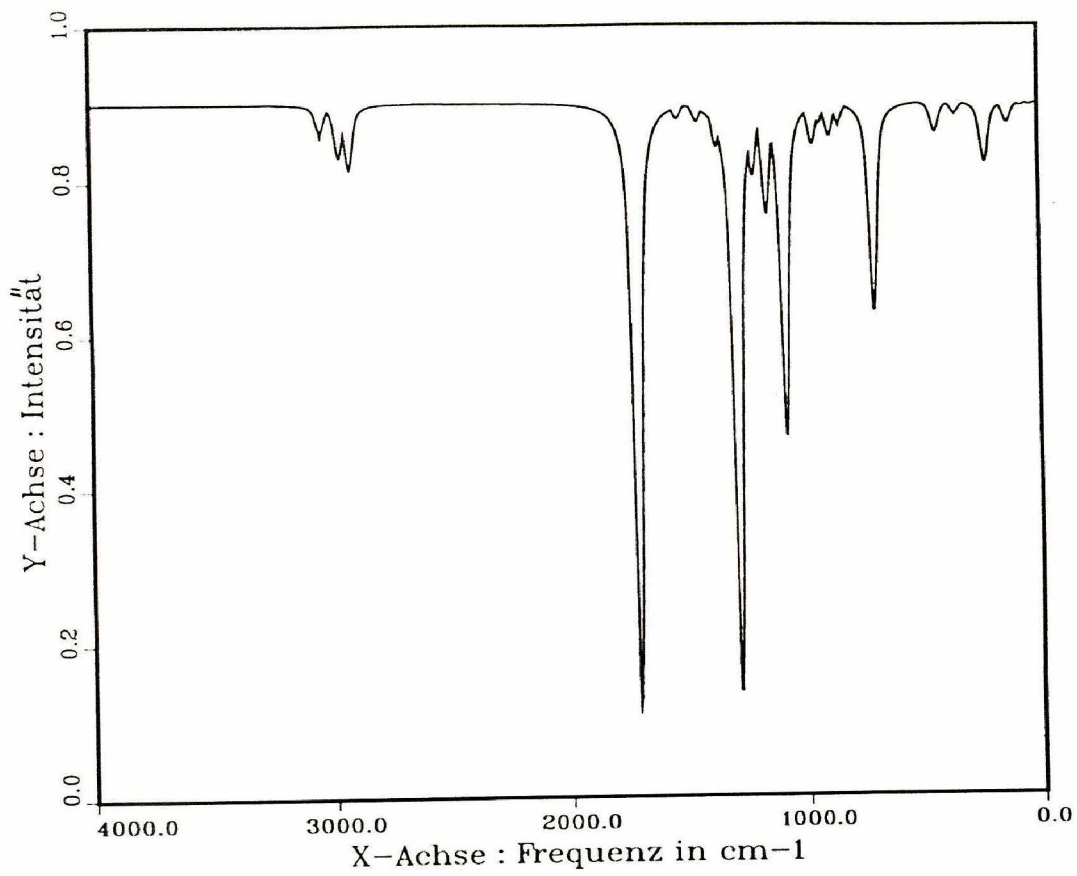


Abbildung 50: berechnetes Infrarot- (oben) und Ramanspektrum (unten) von PET

Spektrum vor allem die polaren Estergruppen stark absorbieren.

Das Raman-Spektrum wird von den intensitätsstarken aromatischen C::C-Ring-Streck-schwingungen dominiert, während die C-O- und Carbonylmoden das IR-Spektrum bestimmen.

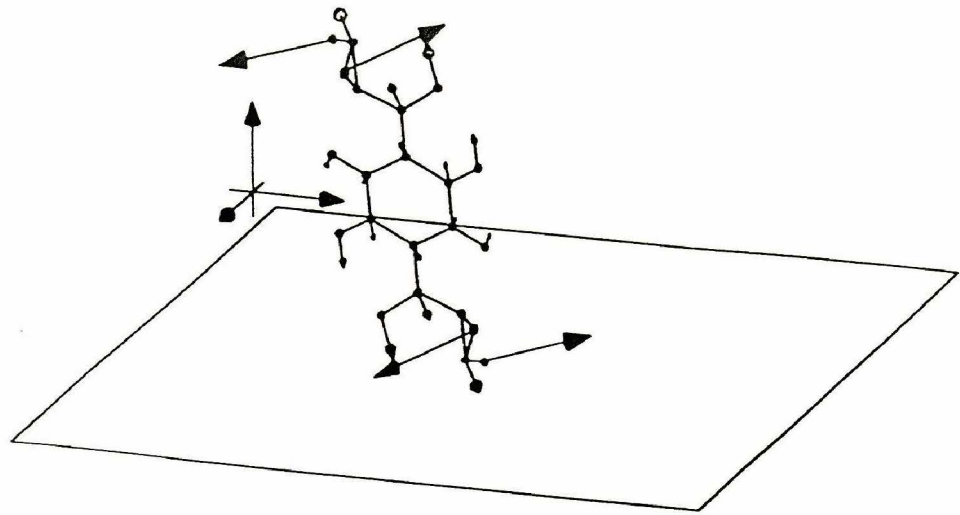
Im FIR-Bereich ist die zunehmende Intensität des Peaks bei 100 cm^{-1} (behinderte Ketentranslationsmode) ein Kriterium für steigende Kristallinität. Im Raman-Spektrum tauchen schwache, wenig charakteristische Banden bei 40 cm^{-1} , 72 cm^{-1} und 130 cm^{-1} auf, welche behinderte Rotationsschwingungen der Monomeren im Strang darstellen.

7.2 Darstellung der Gitterschwingungen des PETs

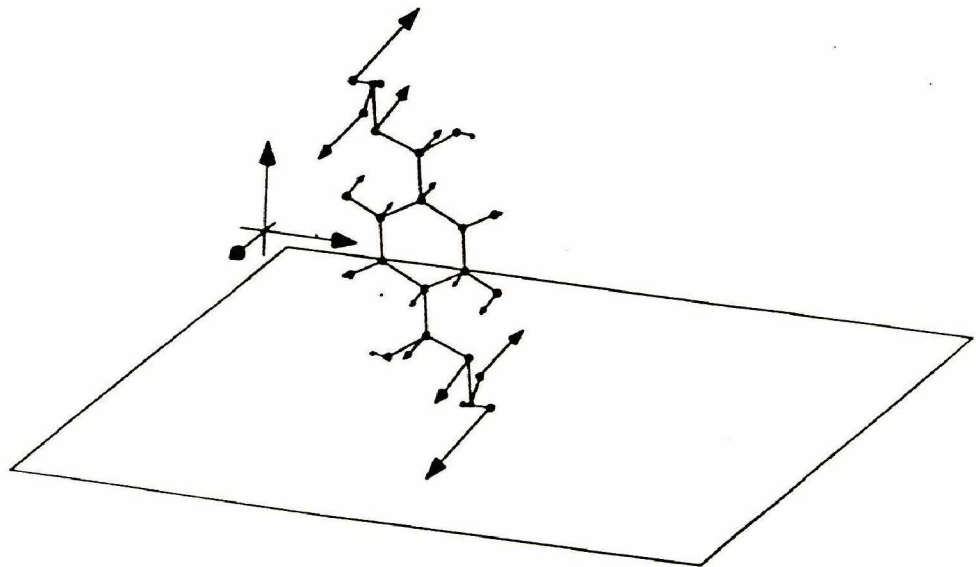
Der Einfluß der nächsten Nachbarn in den angrenzenden Zellen und die Gitterperiodizität wurden in die Rechnungen einbezogen, um sich einen Eindruck von den intermolekularen Kräften zu verschaffen. Das Polyethylenterephthalatmonomer wurde als nichtstarr, schwingungsfähiges Molekül im System der zwischenmolekularen Atom-Atom-Bindungen im Kristallverband behandelt [191]. Die intermolekularen Valenzkraftkonstanten wurden aus der Buckingham-Potentialfunktion (Gleichung 46 ohne den elektrostatischen Anteil) mit den Parametern von Kitaigorodskii [195] und Williams [196] abgeleitet. Die nachfolgenden Berechnungen wurden auf Umgebungsatome mit einem Abstand $\leq 4.0\text{ \AA}$ vom Ausgangsmonomer und mit Kraftkonstantenwerten $\geq 0.005\text{ mdyn/\AA}$ beschränkt.

Jede einzelne Gitterfrequenz wird durch eine Vielzahl von intermolekularen Wechselwirkungen bedingt. Bei den IR-aktiven Schwingungen dominieren die Dipolwechselwirkungen zwischen den Estergruppierungen. π -Elektronenwechselwirkungen zwischen den Phenylringen sind hauptsächlich für das Raman-Streuspektrum verantwortlich. Neben den ramanaktiven Rotationsschwingungen treten im Ferninfrarot Schwingungen auf, die auf Wechselwirkungen zwischen bei kleinen Wellenzahlen absorbierenden Torsionen mit den translatorischen Gitterschwingungen beruhen.

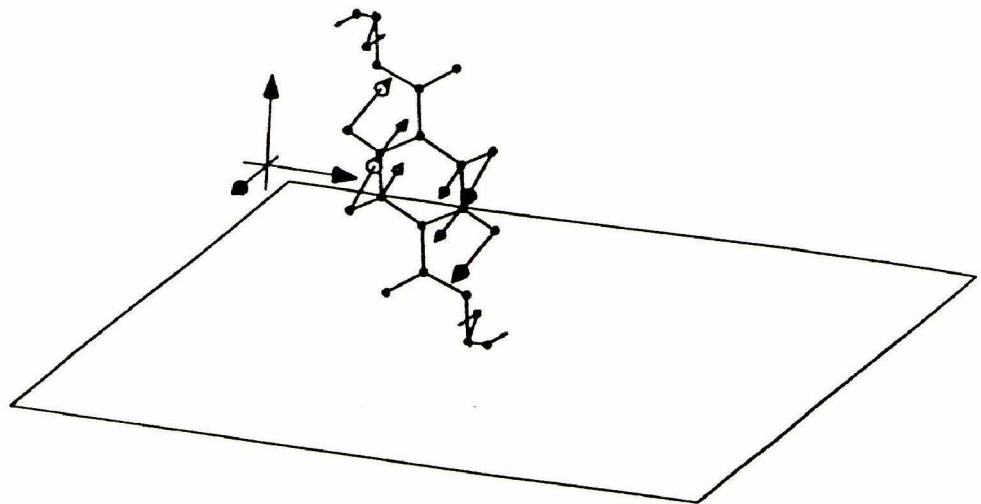
Die Schwingungsformen der niedrigsten 6 Gitter- und Normalschwingungen sind im folgenden (Abb. 51 und 52) grafisch aus den Daten der kartesischen Eigenvektormatrix (LX-Matrix) dargestellt.



Raman-Frequenz $\nu = 32.03 \text{ cm}^{-1}$

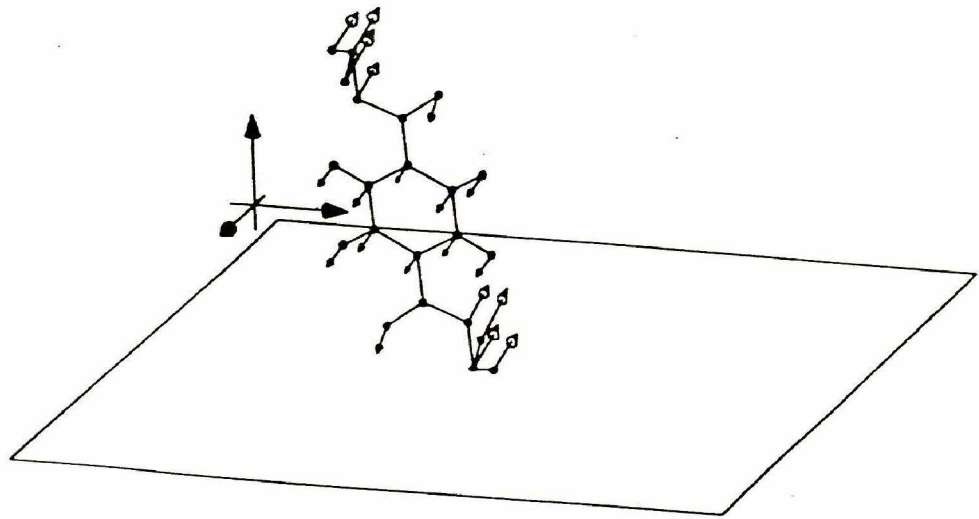


Raman-Frequenz $\nu = 120.29 \text{ cm}^{-1}$

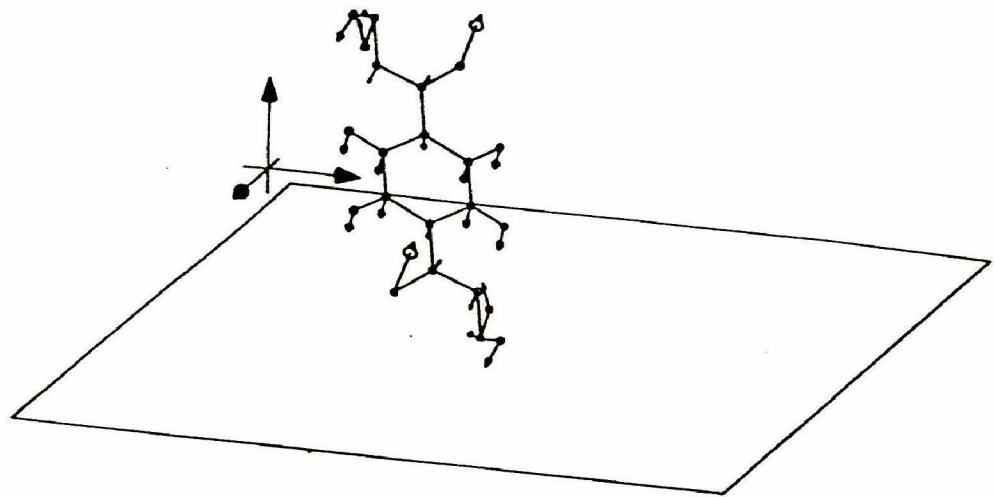


Raman-Frequenz $\nu = 175.49 \text{ cm}^{-1}$

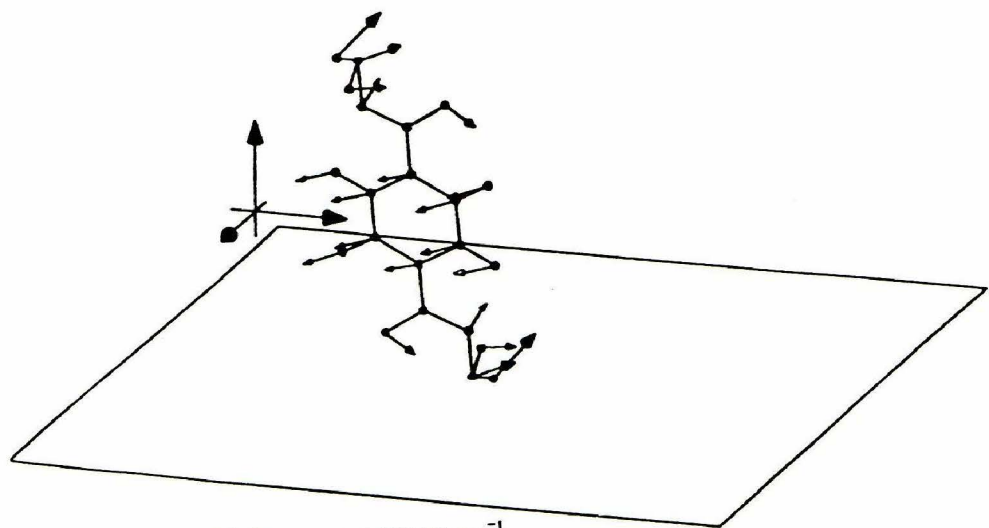
Abbildung 51: Darstellung der Moden im Gitterschwingungsbereich des PETs (1). Die Ramanfrequenzen entsprechen Rotationsbewegungen



IR-Frequenz $\nu = 32.58 \text{ cm}^{-1}$



IR-Frequenz $\nu = 70.49 \text{ cm}^{-1}$



IR-Frequenz $\nu = 107.78 \text{ cm}^{-1}$

Abbildung 52: Darstellung der Moden im Gitterschwingungsbereich des PETs (2). Die Translationen sind mit tiefliegenden Torsionen gekoppelt

8 Anwendung bekannter Kraftfeld- und ab initio-Methoden auf die Bestimmung der Schwingungsspektren und elektronischen Eigenschaften organischer Verbindungen

8.1 Frequenzberechnungen mit Hilfe von Kraftfeldmodellen

Wie in Kapitel 2.4 ausgeführt wurde, war es bisher das zentrale Problem der Schwingungsanalyse, ausgehend von den experimentellen Spektren ein geeignetes Kraftfeld zu bestimmen. In den Molecular- Mechanics- Modellen liegen diese Diagonalkraftfelder bereits vor und werden zur Bestimmung der Molekülgeometrien benutzt.

Eine für die meisten Modelle allgemeingültige Molecular- Mechanics- Energiefunktion E_{MM} für ein beliebiges Molekül hat die Form :

$$E_{MM} = \sum_r E_r + \sum_\alpha E_\alpha + \sum_\tau E_\tau + \sum_\varphi E_\varphi + \sum E_{VDW} + \sum E_{HB} + \sum_q E_{el} \quad (71)$$

- r = Änderung der Bindungslänge
- α = Deformation
- τ = Torsion
- φ = out of plane- Deformation
- VDW = Van- der- Waals- Wechselwirkung
- HB = Wasserstoffbrückenbindung
- el = Coulomb- oder Dipol- Dipol- Wechselwirkung

Die Berechnung der Schwingungsspektren erfordert wieder die Kenntnis der Matrix der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten des Moleküls (die Kraftkonstantenmatrix F), worauf dann die Normalkoordinatenanalyse in der üblichen Weise erfolgen kann [197] [198].

Berechnungen wurden mit vier verschiedenen Kraftfeldern von Andose- Mislow [200] , Allinger (MM2) [199], Engler- Andose- Schleyer [201] und Ermer- Lifson (CFF) [202] durchgeführt. Zum Einsatz kam das von mir für die Frequenzberechnungen umgeänderte Molecular- Mechanics- Programm MM2 von N. L. Allinger und Y. H. Yuh. Die Normalkoordinatenanalyse erfolgte einerseits im Programm MM2 selbst, zum anderen wurden die aus den Ableitungen erhaltenen Werte für die Kraftkonstanten und die Definition der Schwingungstypen in das NORKO- Programm portiert.

Schon bei einfachen Molekülen wie den Alkanen und Cycloalkanen zeichneten sich hinsichtlich der Qualität der berechneten Spektren enttäuschende Ergebnisse mit durchschnittlichen Abweichungen über 900 cm^{-1} für die einzelnen Schwingungen ab (s. Tabelle 25 u. 26 im Anhang 2). Da die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen

Frequenzen nicht einheitlich sind, lassen sich die Fehler nicht mit Hilfe von Skalierungsfaktoren ausgleichen.

Die zur Kontrolle mit dem Programm BIGSTRN-3 von Robert B. Nachbar und K. Mislow [203] berechneten Schwingungsspektren bestätigten, daß es nicht sinnvoll ist, mit den Diagonalkraftfeldern der Molecular-Mechanics-Programme experimentelle Frequenzwerte zu reproduzieren.

Das ist damit zu erklären, daß Energieunterschiede, etwa zwischen zwei verschiedenen Molekülkonformationen, um das 80- bis 100fache größer sind als die Energiedifferenzen zweier Schwingungen im mittleren Infrarot- oder Ramanbereich. Daher benötigen die in der Geometrieoptimierung zum Einsatz kommenden Potentiale nicht dieselbe Genauigkeit wie Kraftfelder in der Normalkoordinatenanalyse.

8.2 Leitfähigkeitsberechnungen an Polypyrrol, Polythiophen und Polybenzothiophen unter Berücksichtigung der Periodizität

Physikalische Überlegungen bezüglich eindimensionaler Leiter (d.h. Periodizität in einer Raumrichtung) gingen schon früh dahin, Polymere mit einem delokalisierten π -System auf ihre Eigenschaft als Selbstleiter zu untersuchen.

Schon 1954 hat Ziegler das Polyacetylen als schwarzes Pulver hergestellt. Dieses leitet den Strom aber erst nach einer partiellen Oxidation (z.B. mit Jod, FeCl_3 oder AsF_5) zum Polymersalz, wodurch die Elektronenbeweglichkeit so hoch wird, daß Leitfähigkeiten von über 100 Siemens/cm erzielt werden [204].

Mit dem technischen Ziel, aus Polyacetylen oder dem stabileren Polypyrrol und Polythiophen wiederaufladbare Batterien herzustellen, sind schon viele Versuche durchgeführt worden. Ein Nebenprodukt dieser Forschungsanstrengungen ist die permanent antistatische Kunststoff-Folie. Die Leiterpolymere sind daher ein Gebiet zunehmender Forschung [206] [207] [208] [209].

Meine eigenen Berechnungen wurden mit dem ab initio-LCAO-Hartree-Fock-Programm CRYSTAL88 durchgeführt [210]. Die Periodizität eines Systems wird berücksichtigt, indem die Kristallorbitale (das Äquivalent zum Molekülorbital) als Linearkombination von Bloch-Funktionen dargestellt werden, welchen lokale Funktionen (Atomorbitale) zugrunde liegen. Die lokalen Funktionen werden durch kontrahierte Gaussfunktionen (GTF) gebildet, deren Exponenten und Expansionskoeffizienten eingegeben werden müssen.

Die Ergebnisse für die heterocyclischen Polymere mit konjugationsfähigem Heteroatom (S oder N) Polypyrrol, Polythiophen und Polybenzothiophen, ergaben, daß der Delokalisierungsgrad der π -Elektronen nicht ausreicht, um ein selbstleitendes System auszubilden. Vielmer handelt es sich eher um Halbleiter im Sinne von Silizium oder Germanium (Abb. 53).

Bei der Auswertung der berechneten Bandstrukturen ist zu berücksichtigen, daß die Bandlücken bei HF-Rechnungen systematisch um etwa 0.4 eV zu hoch bestimmt werden [205].

Die elektronische Bandstrukturberechnung zeigt, daß die Bandlücke zwischen HOMO und LUMO in jedem Falle einen Wert über 1 eV aufweist und somit eine Eigenleitfähigkeit ohne Dotierung nicht erfolgen kann (Abb. 53).

Statt der erwarteten Bindungsdelokalisierung kommt es zu einer „Bindungsalternanz“ (Doppel– Einfachbindung), die speziell an den Brücken– C– Atomen, welche die Monomereinheiten miteinander verbinden, die Beweglichkeit der Elektronen einschränkt.

Abbildung 54 zeigt, daß auch der positive mesomere Effekt des aromatischen Ringsystems beim Polybenzothiophen nur zu einer vergleichsweise geringen Elektronendichtezunahme in der Bindungsebene zwischen den Monomeren führt. Die Einführung weiterer Substituenten mit +I– und +M– Effekt führt wegen der sterischen Hinderung zu einer Verdrillung des Polymerenstranges, was einer sp^2 –Hybridisierung im Wege steht.


```

*
* BAND STRUCTURE
* POLYBENZOTHIOPHENE POLYMER   STO 3-G
* FROM BAND 64 TO BAND 72
*

```

```

LINE 1 ( 0 0 0: 1 0 0) 10 POINTS - SHRINKING FACTOR 18
CARTESIAN COORD. ( 0.000 0.000 0.000):( 0.215 0.000 0.000) STEP 0.0239

```

```

ENERGY RANGE (A.U.) -0.30850 - 0.29448 EFERMI -0.08099

```



```

*
* BAND STRUCTURE
* POLYTHIOPHEN POLYMER   STO 3-G
* FROM BAND 38 TO BAND 46
*

```

```

LINE 1 ( 0 0 0: 1 0 0) 10 POINTS - SHRINKING FACTOR 18
CARTESIAN COORD. ( 0.000 0.000 0.000):( 0.214 0.000 0.000) STEP 0.0238

```

```

ENERGY RANGE (A.U.) -0.38591 - 0.41990 EFERMI -0.11897

```



```

*
* BAND STRUCTURE
* POLYPYRROLE POLYMER   STO 3-G
* FROM BAND 30 TO BAND 38
*

```

```

LINE 1 ( 0 0 0: 1 0 0) 10 POINTS - SHRINKING FACTOR 18
CARTESIAN COORD. ( 0.000 0.000 0.000):( 0.230 0.000 0.000) STEP 0.0256

```

```

ENERGY RANGE (A.U.) -0.38168 - 0.46032 EFERMI -0.05819

```



```

*****
* SILICON BULK 6-21 MODIFIED - TEST 2 -
* BAND STRUCTURE
* SI L-GAMMA-X-L
* FROM BAND 11 TO BAND 18
*

```

```

LINE 1 ( 1 0 0: 0 0 0) 5 POINTS - SHRINKING FACTOR 8
CARTESIAN COORD. (-0.307 0.307 0.307):( 0.000 0.000 0.000) STEP 0.1328

```

```

LINE 2 ( 0 0 0: 1 1 0) 5 POINTS - SHRINKING FACTOR 10
CARTESIAN COORD. ( 0.000 0.000 0.000):( 0.000 0.000 0.613) STEP 0.1227

```

```

LINE 3 ( 1 1 0: 1 0 0) 4 POINTS - SHRINKING FACTOR 8
CARTESIAN COORD. ( 0.000 0.000 0.613):(-0.307 0.307 0.307) STEP 0.1328

```

```

ENERGY RANGE (A.U.) -0.82936 - 0.48334 EFERMI -0.15628

```

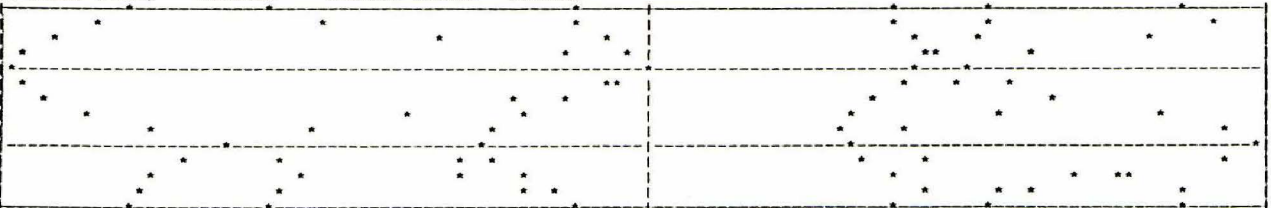


Abbildung 53: Berechnete Bandstrukturen von Polybenzothiophen, Polythiophen, Polypyrrol und Silizium. Energie gegen Wellenvektor \vec{k} . Silizium weist das Verhalten eines typischen Halbleiters auf

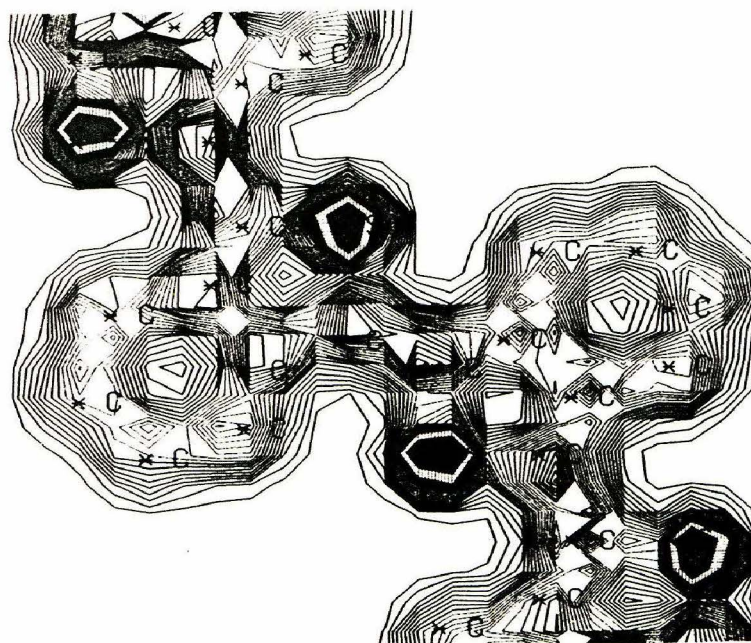
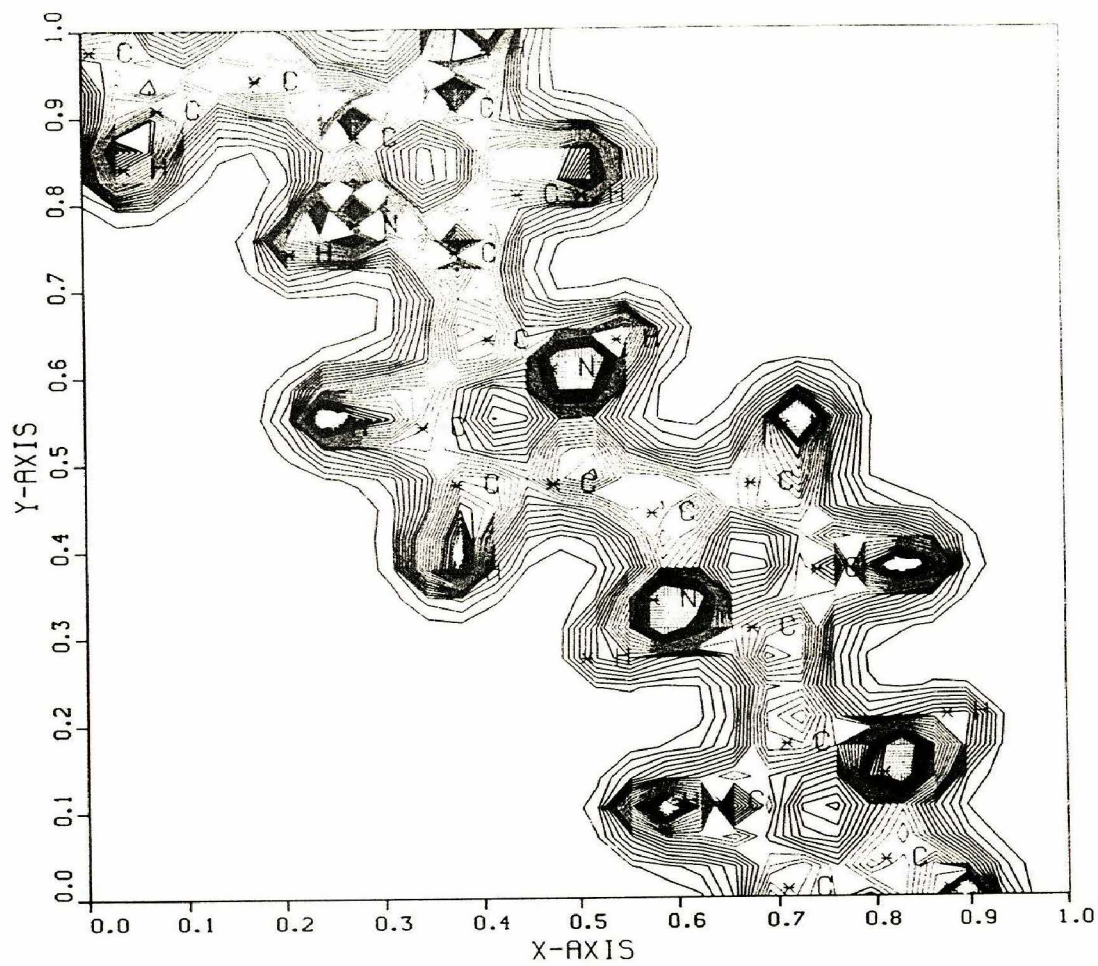


Abbildung 54: Darstellung der Elektronendichten des Polypyrrols (oben) und Polybenzothiophens (unten)

9 Experimenteller Teil

9.1 Spektrenaufnahme und Synthesen

Auf den folgenden Seiten ist eine Auswahl von Raman-, Infrarot- (IR) und Ferninfrarotspektren (FIR) der von mir untersuchten Substanzen abgebildet. Die Messungen im Mittelinfrarot- und Ferninfrarot- Bereich wurden mit dem Bruker IFS 113 V FT-IR Gerät aufgenommen. Es gelang, durch gezielte Veränderungen der Parametersätze (Apodisierfunktionen, Spiegelgeschwindigkeit, Hoch- und Tiefpassfilter, Scanzahl etc.) sowie durch den Bau einer temperierbaren Vakuumküvette für feste Proben Messungen unterhalb von 200 cm^{-1} routinemäßig durchzuführen.

Die Ramanmessungen wurden mit dem CODERG T 800- Gerät vorgenommen (Argonlaser Spectraphysics Modell 171, Leistung : 600 mW ; Spalt $140 \mu\text{m}$; Erregerlinie 514.5 nm; Zeitkonstante 0.5 s; Temperatur 25°C). Der Bau eines Dewar- Gefäßes ermöglichte es, Ramanspektren mikrokristalliner Proben bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu messen, was zu unterschiedlichen Frequenzverschiebungen der inneren und äußeren Moden sowie zu einer besseren Auflösung im Spektrum führt (Abb. 55 und. Abb. 15). Dargestellt sind nur die nicht polarisierten Ramanmessungen.

Die PET- und Nylonproben wurden als Folie, N-Ethylacetamid, N-Methylpropionamid im Verhältnis 1 zu 10 in CCl_4 verdünnt und Diacetyl als flüssige Reinsubstanz in einer vakuumdichten Küvette gemessen. Diacetyl wurde von der Firma Fluka bezogen und nach Destillation vermessen. Die Polycaprolactamproben (Durethan B 30 S) wurden von der Firma Bayer in Leverkusen und Du Pont in Hamm- Uentrop zur Verfügung gestellt. Formamid (purum) der Firma Fluka AG wurde vor seiner Verwendung über eine Vigreux-Kolonnen destilliert (Siedepunkt_{0,2 Torr} : $70\text{--}72^\circ\text{C}$) und anschließend über einem Molekularsieb (3 \AA) der Firma Merck getrocknet.

Die PET-Proben wurden von der Firma Chemische Werke Marl Hüls zur Verfügung gestellt.

Als für die schwingungsspektroskopischen Messungen am besten geeignet haben sich freitragende Filme (Dicke $\sim 10 \mu\text{m}$) der Polymeren erwiesen. Sie wurden im Falle des PETs durch Heißpressen in Aluminiumfolie gewonnen, welche anschließend in HCl aufgelöst wurde. Hierbei entsteht ein dünner Film, der noch 24 Stunden im evakuierten Exsikkator getrocknet werden muß.

Im Falle des Polyamids-6 zeigte sich, daß man ausreichend dünne Filme durch Kristallisation aus einer ungesättigten Ameisensäure- bzw. Essigsäurelösung auf Glasobjektträgern erzielen konnte.

Daneben wurden Dispersionen der Substanzen in KBr und KI vermessen.

Proben unterschiedlicher Kristallinität können durch Strecken der Folien auf die doppelte bis fünffache Länge hergestellt werden, wobei sich die Ausrichtung der Polymerenstränge erhöht.

CH3NO TLN2

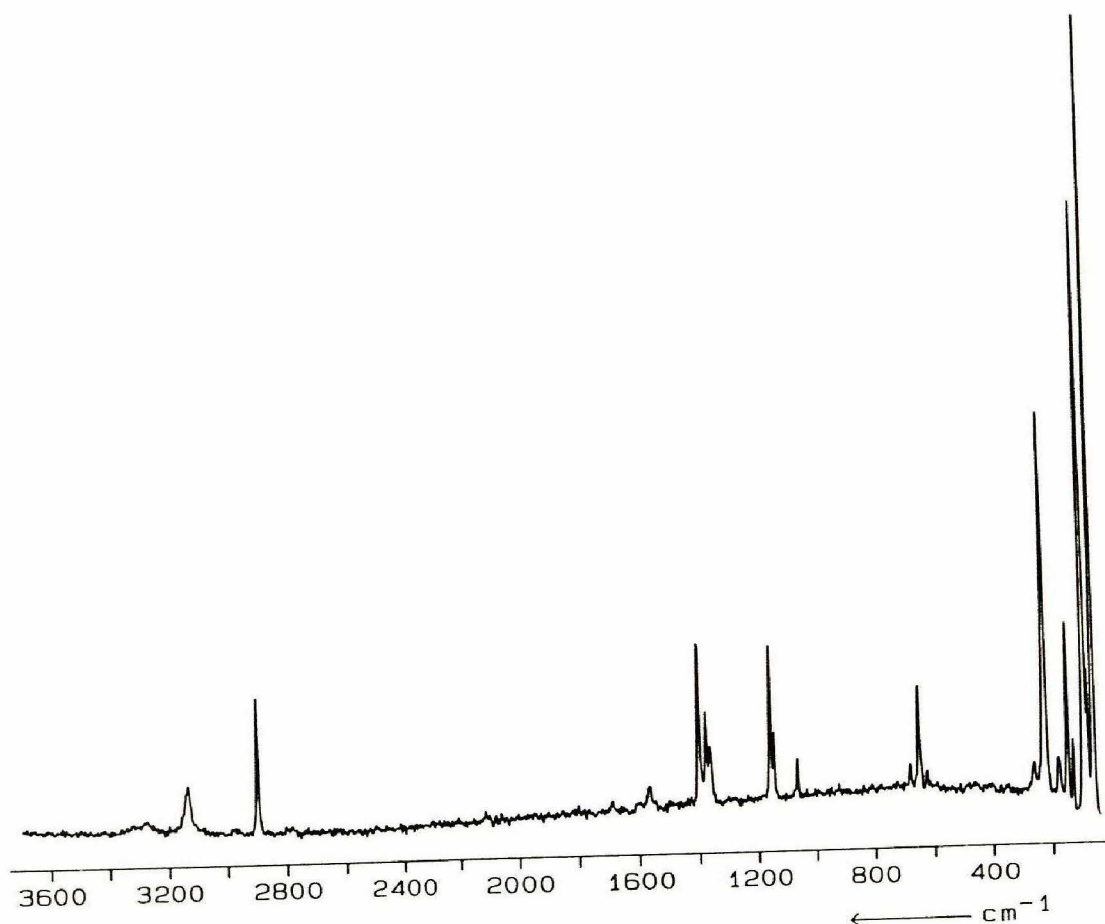


Abbildung 55: Raman- Spektrum des festen Formamids bei -176° C. Aufspaltung des Gitterschwingungsbereichs unterhalb von 250 cm^{-1}

Die Meßdaten wurden nach dem folgenden Versuchsplan erstellt:

- 1. zur experimentelle Bestimmung der Ramanintensitäten werden die Streuquerschnitte von Pulvern, Einkristallen, Folien und gelösten Substanzen mit Hilfe der Laser- Raman- Apparatur vermessen
- 2. temperaturabhängige Messungen wurden durchgeführt, um schon auf experimentellem Wege Unterscheidungen zwischen Gitterschwingungs- und Molekülschwingungsfrequenzen treffen zu können
- 3. die Bestimmung des Kristallinitätsgrades erfolgt durch spektroskopische Messungen anhand der Intensität bestimmter „Kristallinitätsbanden“ sowie durch Dichtemessungen der Proben.

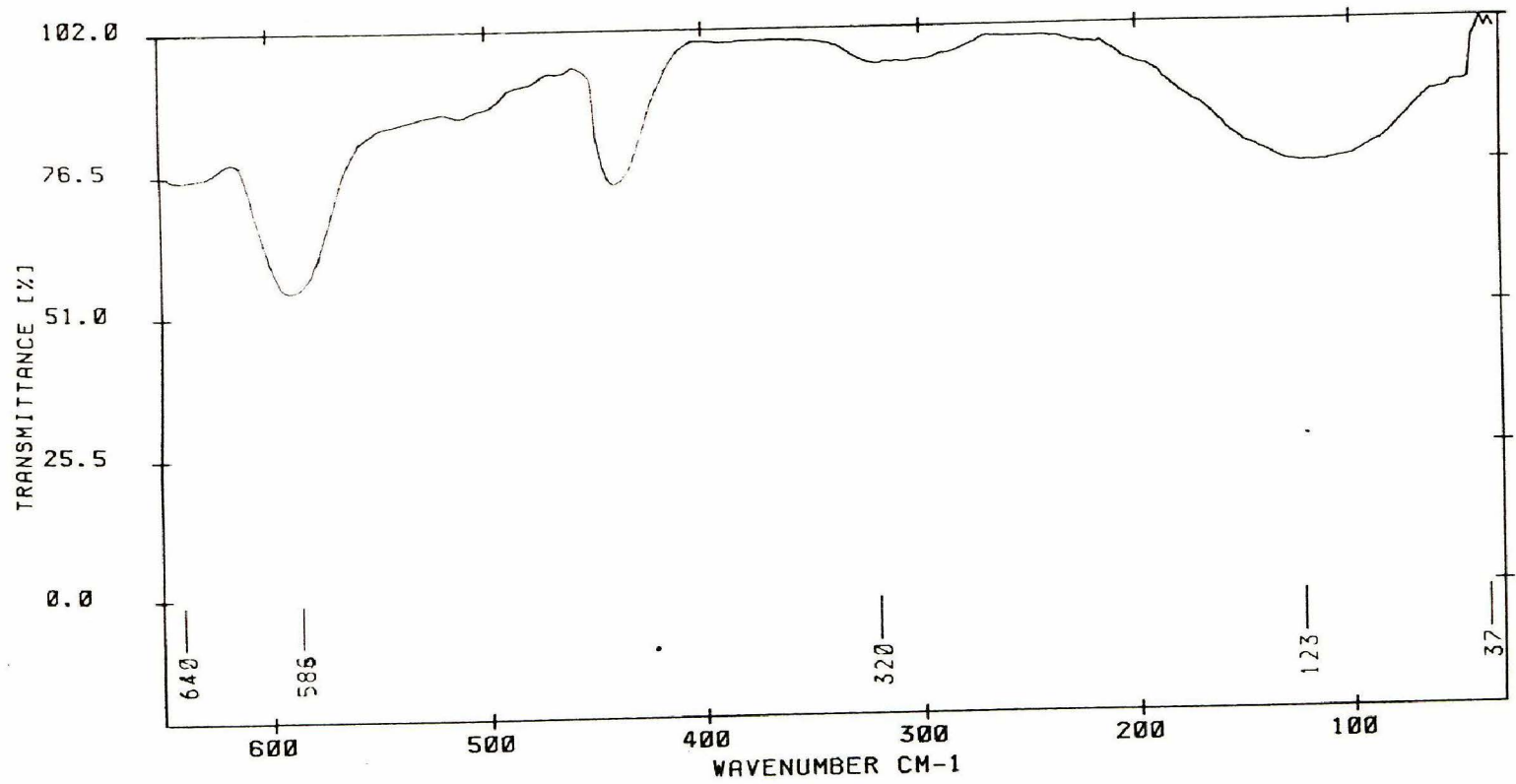
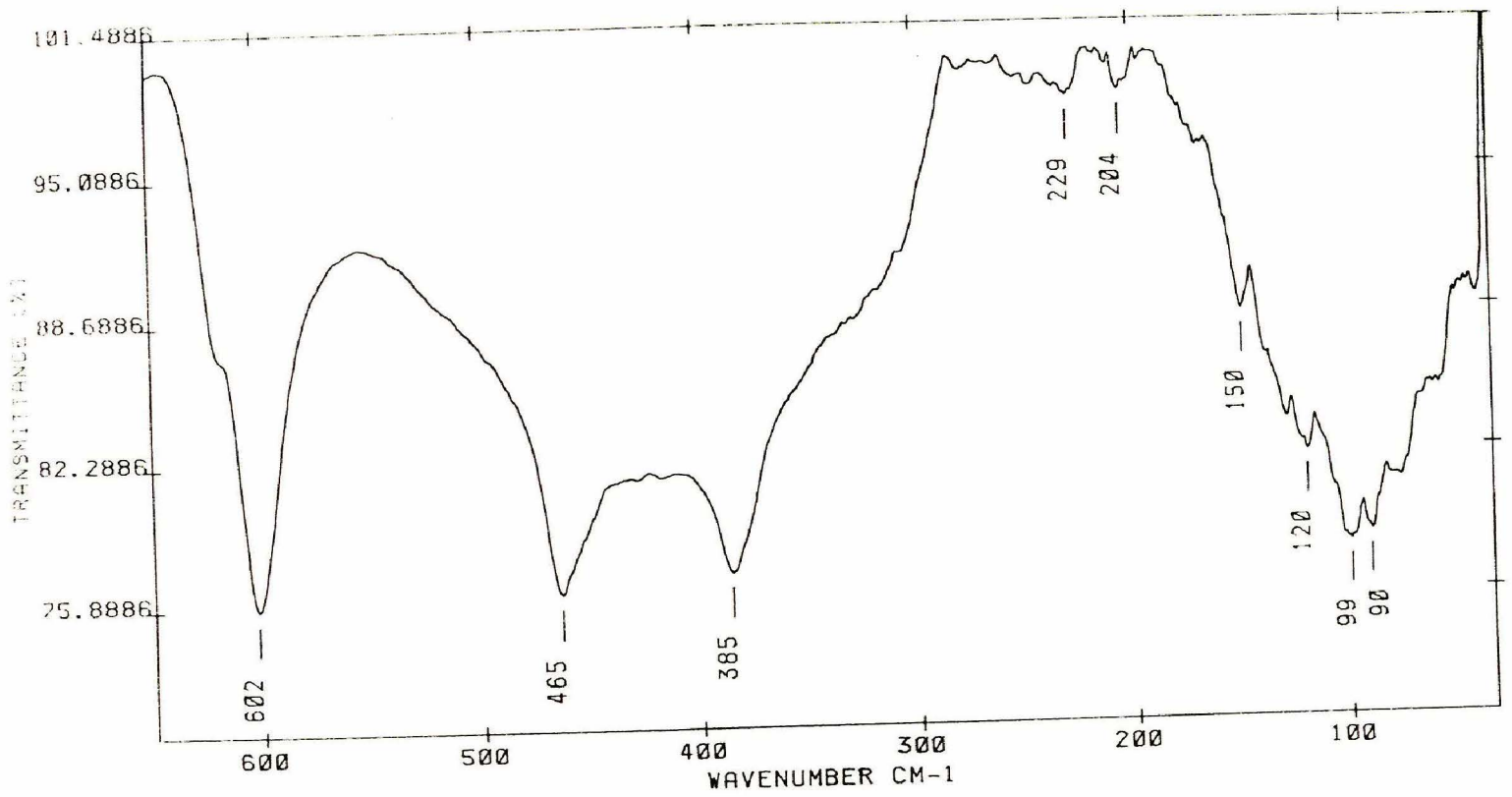
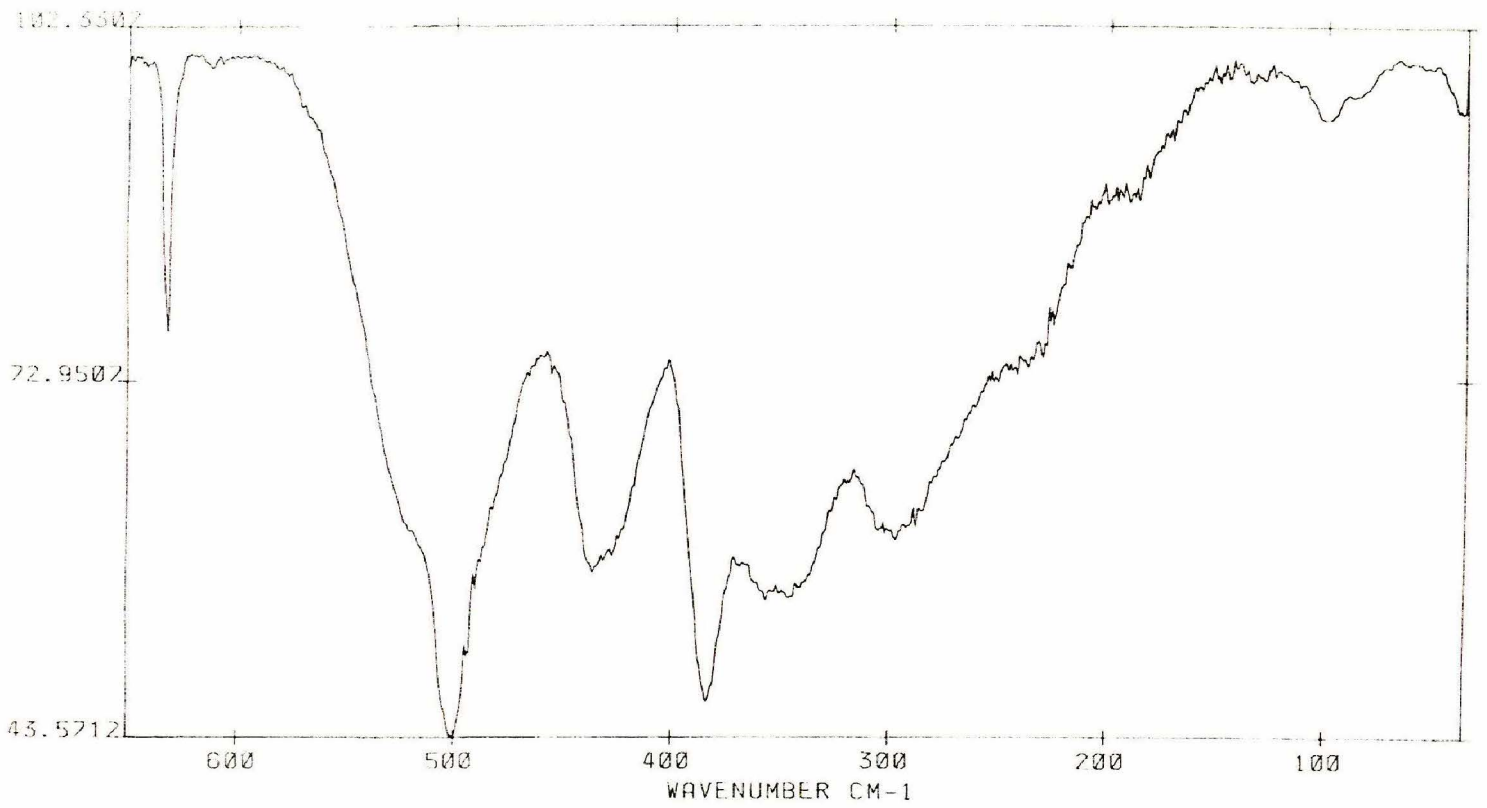


Abbildung 56: FIR- Spektrum von N-Ethylacetamid (oben) und von N-Methylpropionamid (unten)



Nylon-6, 6

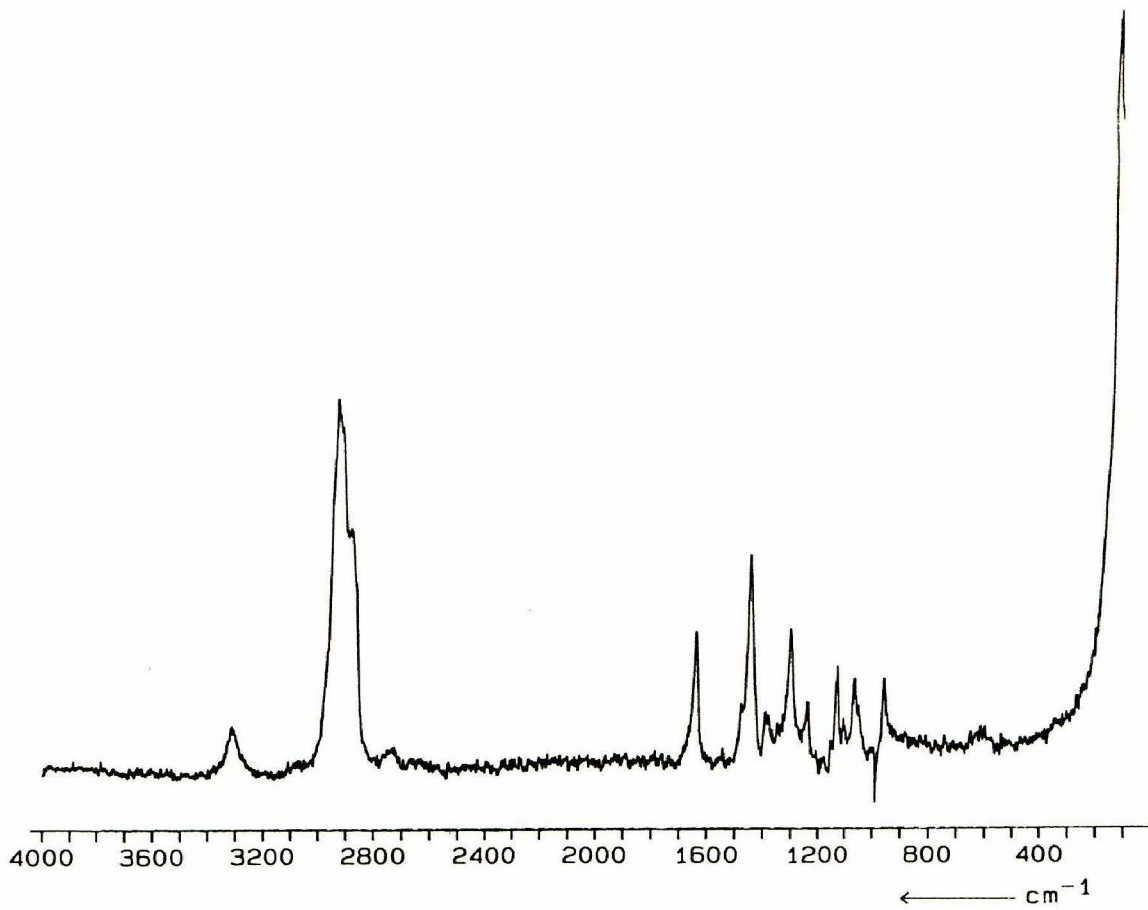


Abbildung 57: FIR- Spektrum von PET (oben) und Raman- Spektrum von Nylon-6,6 (unten)

Darstellung von N-Methylpropionsäureamid und N-Ethylacetamid

1.) Darstellung der Carbonsäurechloride

2 Mol Essigsäure bzw. Propionsäure werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit 0.36 bzw. 0.4 Mol Phosphortrichlorid unter Rühren übergossen. Der Kolbeninhalt wird bei 50 °C (Wasserbad) 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird von der als Bodensatz abgeschiedenen phosphorigen Säure abdekantiert und fraktioniert. Bei 51 °C (Acetylchlorid) bzw. 80 °C (Propionylchlorid) destilliert die Produktfraktion über.

Ausbeute Acetylchlorid : 1.28 mol (64 %) ; n_D^{20} 1.3896

Ausbeute Propionylchlorid : 1.62 mol (81 %) ; n_D^{20} 1.405

2.) Darstellung der Amide durch Aminolyse der Säurechloride

19.5 g des Acetylchlorids bzw. 23.3 g des Propionylchlorids (0.25 mol) werden bei -15°C 2 Stunden unter Rühren zu 120 g einer wäßrigen 70 %igen Ethylamin- bzw. 200 g einer 40 %igen Methylaminlösung getropft. Die Phasentrennung erfolgt nach Zugabe von 10 g KOH in einem Scheidetrichter. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum fraktioniert. N-Ethylacetamid Sdp_(15Torr) : 99 °C
N-Methylpropionsäureamid Sdp_(15Torr) : 103 °C

Ausbeute N-Methylpropionsäureamid : 16.9 g (0.19 mol, 77 %) ; n_D^{20} 1.4355

Ausbeute N-Ethylacetamid : 16 g (0.18 mol, 73 %) ; n_D^{20} 1.4330

9.2 Benutzte Hard- und Software

Die rechenintensivsten Teile der Arbeit wurden mit dem Programmsystemen GAUSSIAN 90 und GAUSSIAN 92 [135] [136] auf dem Landeszentralrechner in Aachen, dem Landesvektorrechner in Gießen sowie mit dem Programmsystem GAMESS [211] in der sequentiellen und parallelen Version auf zwei IBM RS/6000 Workstations durchgeführt.

GAMESS ist ein Ethernet- Parallelsystem unter Benutzung des TCGMSG toolkit 4.02 von Robert Harrison,(Pacific Northwest Laboratory). Die Voraussetzung sind UNIX-Maschinen und Ethernet (d.h. TCP/IP sockets für die Kommunikation). TCGMSG ist der Broadcaster, um die Kommunikation zwischen den verschiedenen Parallelprozessen auszutauschen.

Parallelisiert ist die Ausführung der do- loops in den zeitaufwendigsten Programmroutinen, d.h. die Berechnung der Elemente der Fockmatrix $F_{\mu\nu}$ in Gleichung 5 und deren nachfolgende Diagonalisierung bei der Lösung des Eigenwertproblems (Gl. 26). Als Beispiel soll hier die parallele Bestimmung der Zwei- Elektronen- Integrale $\langle\mu\nu||\lambda\sigma\rangle$ in Gl. 6 dargestellt werden.

Der innerste von vier ineinander verschachtelten Integral- do loops wird aufgespalten, so daß der n' te Prozessor das

$$(n + i * p)' \text{ te} \tag{72}$$

Integral bearbeitet (i=0,1,2... ; p = Gesamtzahl der Prozessoren). Eine do- Schleife hat dann das folgende Aussehen :

```
do 10  i = NODEID+1, ENDWERT, p
      :
      :
10  Continue
```

Bei gleich schnellen Prozessoren ist somit ein optimales load balancing (1:1) verwirklicht.

Als graphisches Benutzerinterface zu Erzeugung von Input Files diente das Programmsystem PCMODEL [212] auf HP/Apollo- Workstations (Apollo DN3000 und HP-Apollo 9000/425t). Die Vorooptimierung der Molekülgeometrien wurde mit den semiempirischen Verfahren AM1 [213] und MNDO [214] auf dem Comparex- Rechner des Hochschulrechenzentrums vorgenommen.

GAUSSIAN 90 bzw. dessen Nachfolger Gaussian 92 ist ein kombiniertes System von Programmen für semiempirische und ab- initio- Molecular Orbital (MO) Berechnungen.

Der Landesvektorrechner in Aachen wurde während der vergangenen 2 Jahre zum System SNI S600/20 ausgebaut. Mit seiner Doppel- Skalarprozessor- Architektur, einer Grenzleistung des Vektorprozessors von 5 GFlops, einem Hauptspeicher mit einer Kapazität von 308 MB sowie einem 1 GByte großen Halbleiter-Systemspeicher stand damit ein modernes und sehr leistungsfähiges Vektorrechnersystem zur Durchführung des Rechenprojektes zur

Verfügung.

Eine durchschnittliche Berechnung, bestehend aus Geometrieoptimierung und Bestimmung der zweiten Ableitungen der Energien nach den Kernkoordinaten und Feldern, benötigt unter Benutzung der direkten SCF- Verfahren (Zweielektronenintegrale werden bei Bedarf neu berechnet [215] [216]) 29 Minuten CPU- Zeit. Davon werden 12 Minuten (42 %) auf der Vektorunit berechnet. Die tatsächliche Ausführungszeit beträgt im Mittel 120 Minuten, was einem Verhältnis Ausführungszeit/ CPU- Zeit von 4 zu 1 entspricht.

Die erforderlichen ab- initio- RHF SCF MO- Rechnungen mit einem 6-31G** Basissatz [137] [138] [139] [140] [141] an Systemen mit 18 – 20 Atomen benötigen, um zu akzeptablen Durchsatzzeiten zu gelangen, nicht nur hohe CPU- Leistungen, sondern auch Arbeitsspeicher in der Größenordnung von etwa 300 MB. Werden an wichtigen Übergangsstrukturen weitergehende MP2- Berechnungen notwendig, so erhöht sich der erforderliche Hauptspeicherbedarf entsprechend.

Der jeweils aktuelle Speicherbedarf kann nach der Formel

$$Mbytes = (1/\sigma * 1/8 * N^4) * X/1024^2 \quad (73)$$

N = Zahl der Basisfunktionen

$1/8$ = Permutationssymmetrie der Integrale

σ = Punktgruppensymmetrie (z.B. $C_1 = 1$, $C_{2v} = 2$)

X = 12 Bytes pro Integral für RHF (20 für UHF)

berechnet werden. Bei MP2- Berechnungen erhöht sich N^4 auf N^5 .

10 Zusammenfassung und Ausblick

Mit den von mir neu entwickelten Programmen kann ausgehend von den bekannten ab initio- und Normalkoordinaten- Programmen das gesamte Kraftfeld eines organischen Moleküls mittlerer Größe bestimmt werden. Damit kann das Raman- und Infrarotspektrum routinemäßig aufgeklärt werden. Der bisher bei weitem zeitaufwendigste Teil der Frequenzberechnungen, die Suche nach einem physikalisch sinnvollen Kraftfeld, ist praktisch vollkommen automatisiert worden.

Die Schwingungen der polymeren Verbindungen Nylon-6 und Polyethylenterephthalat konnten im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} mit großer Sicherheit zugeordnet werden. Dazu wurden erstmalig Berechnungen mit etwa 1000 intramolekularen Kraftkonstanten durchgeführt.

Die Potentialfunktion der N-H...O=C- Wasserstoffbrücke wurde erstmalig mit großer Genauigkeit auf der Grundlage von rechenaufwendigen quantenmechanischen Verfahren berechnet. Dazu wurde zunächst die Potentialoberfläche von 38 bezüglich ihrer räumlichen Orientierungen unterschiedlichen Formamid- Dimeren abgetastet. Die Potentialfunktion der N-H...O=C- Bindung wurde dann durch gleichzeitige Anpassung an Kraftkonstantenwerte, Bindungslängen und Bindungswinkel, Elektronendichten und Änderungen der inneren Energie des Systems erhalten.

Es konnte bewiesen werden, daß die Moleküldynamik ein Fluktuieren der N-H...O=C-Bindungsabstände bedingt und zusammen mit den unterschiedlichen Assoziatbildungen die Verbreiterungen der Banden im Spektrum bewirkt. Die für die Tieffrequenzspektren aller primären und sekundären Amide charakteristische Bande zwischen 100 und 120 cm^{-1} wurde aufgeklärt, und auf molekularer Ebene ein einfaches Modell des flüssigen Formamids erstellt.

Damit konnten schwingungsspektroskopische Probleme der kondensierten Phase wie Bandenverbreiterung, Frequenz- und Intensitätsänderungen genau erklärt werden.

Die Ergebnisse sind auch als ein Erfolg der in letzter Zeit weltweit entwickelten analytischen Ableitungen für die ab initio- Energien sowie der Entwicklung der Computertechnologie anzusehen.

Die Berücksichtigung nur der Elektronen- Grundzustandskonfiguration beim HF-Ansatz führt zu einem Fehler zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen von etwa 5-6 % bei den Schwingungsfrequenzen und bis zu 20 % bei den relativen Ramanintensitäten.

Hier können nur Modelle Abhilfe schaffen, welche explizit Konfigurationswechselwirkungen berücksichtigen (z.B die Møller-Plesset-Theorie [37]). Aufgrund des hierfür notwendigen zusätzlichen Rechenbedarfs werden trotz des absehbaren Leistungszuwachses der Computer (Parallelrechner) erst in etwa 7- 10 Jahren Molekülsysteme von 15- 20 Atomen mit den gegenwärtigen Methoden erfolversprechend zu behandeln sein.

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [217, 218, 219, 220] bietet eine alternative Methode, um Korrelations- und Austauschwechselwirkungen zu modellieren. Sie benutzt Funktionale der Elektronendichte zur Berücksichtigung der elektronischen Energien. Die Imple-

mentierung von zweiten analytischen Ableitungen der Energie in die Dichtefunktionalprogramme wird die Schwingungsberechnungen großer Systeme erheblich vereinfachen.

Entgegen den häufig zu lesenden Schätzungen, wonach die Abweichung des harmonischen Ansatzes von der Anharmonizität der Schwingungen nur ca. 1 % beträgt, ergeben experimentelle Bestimmungen der Schwingungszahldifferenzen einen Unterschied von etwa 2.8 % [4]. Bei einer Frequenz von beispielsweise 3000 cm^{-1} entspricht das einer Abweichung von 84 cm^{-1} .

Damit stellt die Nichtberücksichtigung der Anharmonizitäten in Zukunft das größte Hemmnis bei den schwingungsspektroskopischen Berechnungen dar.

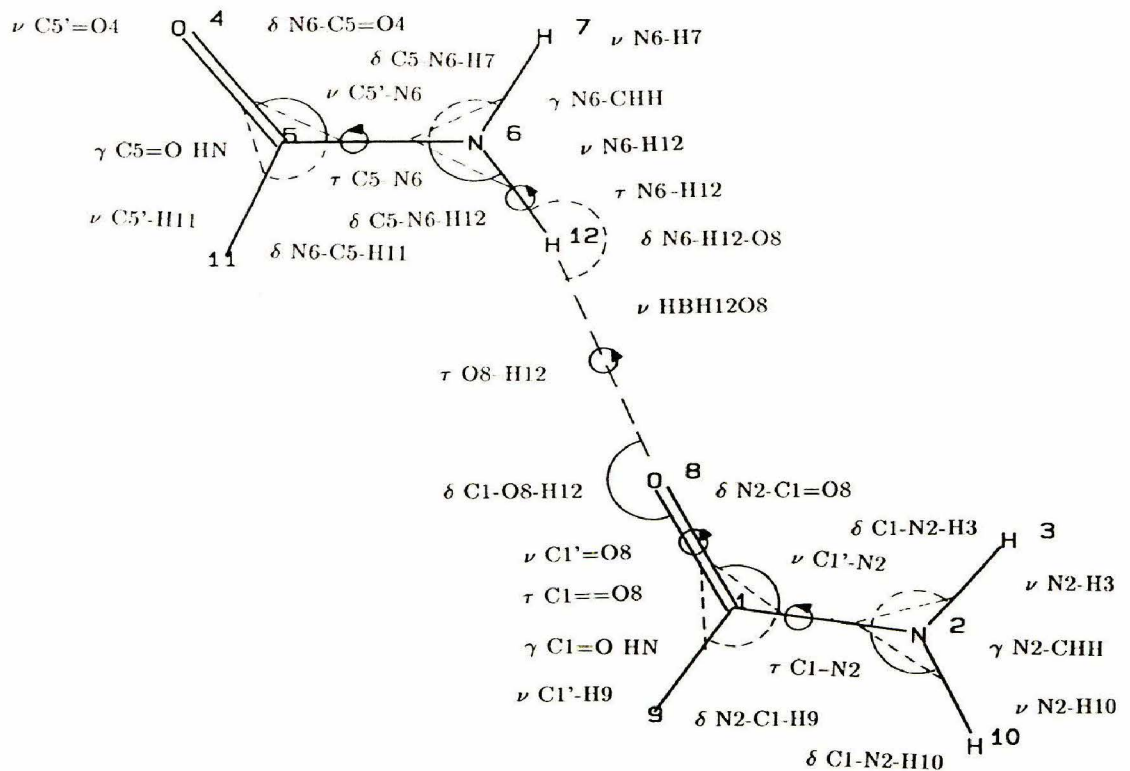
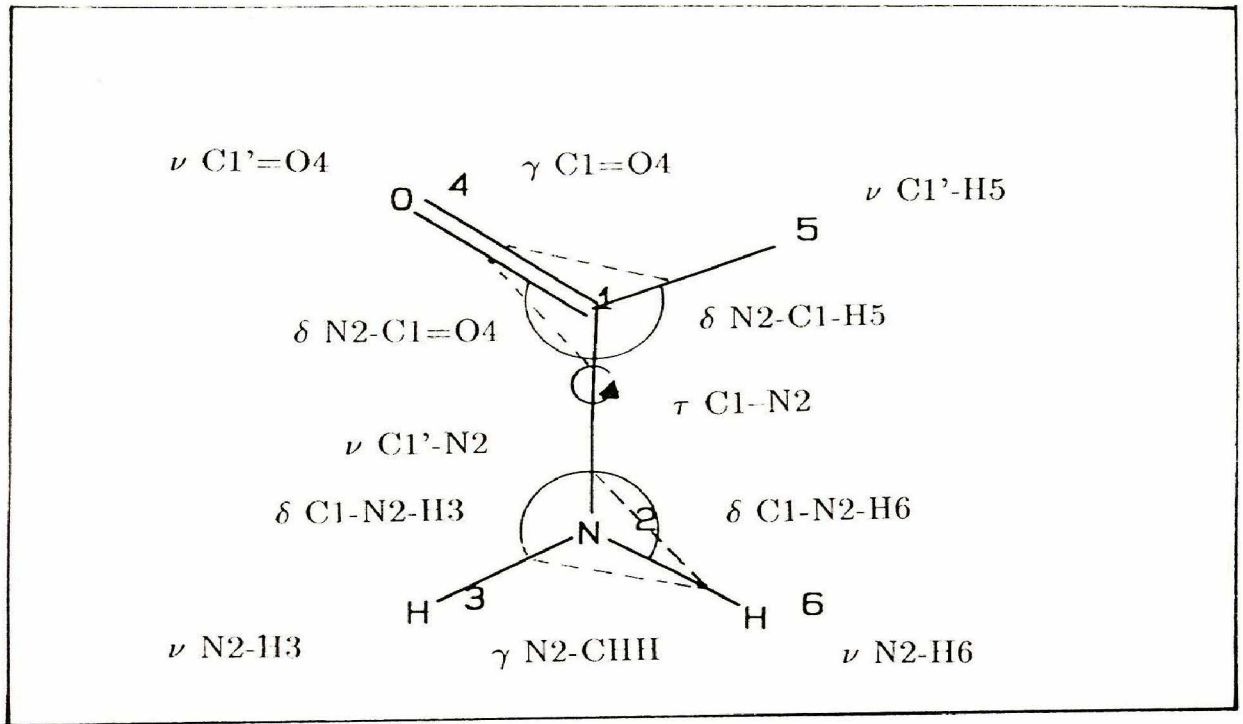


Abbildung 58: Definition der inneren Koordinaten für die Normalkoordinatenanalyse des Formamid- Monomers (oben) und des Formamid- Dimers (unten). ν = Streckschwingung, δ = Deformation, γ = Deformation aus der Ebene, τ = Torsion

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
43	ww 43	0.004	44	ww 44	-0.017	45	ww 45	0.000
46	ww 46	0.017	47	ww 47	0.002	48	ww 48	-0.022
49	ww 49	-0.003	50	ww 50	-0.033	51	ww 51	0.000
52	ww 52	0.020	53	ww 53	0.010	54	ww 54	-0.025
55	ww 55	-0.019	56	ww 56	-0.002	57	ww 57	-0.036
58	ww 58	-0.001	59	ww 59	0.166	60	ww 60	-0.006
61	ww 61	0.383	62	ww 62	0.006	63	ww 63	-0.009
64	ww 64	-0.001	65	ww 65	0.007	66	ww 66	0.004
67	ww 67	-0.004	68	ww 68	0.171	69	ww 69	0.004
70	ww 70	0.404	71	ww 71	0.001	72	ww 72	-0.007
73	ww 73	0.000	74	ww 74	-0.001	75	ww 75	0.001
76	ww 76	-0.034	77	ww 77	-0.032	78	ww 78	0.037
79	ww 79	0.039	80	ww 80	0.003	81	ww 81	-0.001
82	ww 82	0.002	83	ww 83	0.070	84	ww 84	-0.008
85	ww 85	0.002	86	ww 86	0.107	87	ww 87	0.004
88	ww 88	0.030	89	ww 89	-0.004	90	ww 90	0.031
91	ww 91	0.001	92	ww 92	-0.095	93	ww 93	-0.001
94	ww 94	0.038	95	ww 95	0.000	96	ww 96	0.002
97	ww 97	-0.009	98	ww 98	0.115	99	ww 99	0.003
100	ww 100	0.026	101	ww 101	0.002	102	ww 102	0.038
103	ww 103	0.000	104	ww 104	-0.068	105	ww 105	-0.001
106	ww 106	0.040	107	ww 107	-0.023	108	ww 108	0.166
109	ww 109	-0.001	110	ww 110	0.054	111	ww 111	-0.087
112	ww 112	0.000	113	ww 113	-0.011	114	ww 114	0.001
115	ww 115	0.014	116	ww 116	-0.001	117	ww 117	-0.001
118	ww 118	-0.010	119	ww 119	0.184	120	ww 120	0.008
121	ww 121	0.068	122	ww 122	0.001	123	ww 123	-0.097
124	ww 124	0.000	125	ww 125	-0.016	126	ww 126	-0.002
127	ww 127	-0.005	128	ww 128	-0.011	129	ww 129	0.378
130	ww 130	0.004	131	ww 131	0.121	132	ww 132	-0.002
133	ww 133	-0.057	134	ww 134	0.051	135	ww 135	-0.004
136	ww 136	-0.113	137	ww 137	0.001	138	ww 138	0.371
139	ww 139	-0.004	140	ww 140	0.122	141	ww 141	0.001
142	ww 142	-0.061	143	ww 143	-0.001	144	ww 144	0.003
145	ww 145	-0.123	146	ww 146	0.022	147	ww 147	0.290
148	ww 148	0.005	149	ww 149	-0.382	150	ww 150	-0.004
151	ww 151	0.036	152	ww 152	-0.009	153	ww 153	-0.006
154	ww 154	0.070	155	ww 155	0.000	156	ww 156	0.007
157	ww 157	-0.006	158	ww 158	0.278	159	ww 159	0.007
160	ww 160	-0.373	161	ww 161	0.000	162	ww 162	0.040

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
163	ww 163	-0.015	164	ww 164	-0.001	165	ww 165	0.063
166	ww 166	-0.001	167	ww 167	0.002	168	ww 168	0.010
169	ww 169	0.011	170	ww 170	0.001	171	ww 171	0.001
172	ww 172	-0.013	173	ww 173	-0.003	174	ww 174	-0.014
175	ww 175	0.009	176	ww 176	0.005	177	ww 177	0.010
178	ww 178	0.012	179	ww 179	-0.001	180	ww 180	0.009
181	ww 181	0.001	182	ww 182	-0.001	183	ww 183	0.430
184	ww 184	0.000	185	ww 185	-0.001	186	ww 186	0.411
187	ww 187	0.001	188	ww 188	-0.106	189	ww 189	-0.003
190	ww 190	0.107	191	ww 191	-0.007	192	ww 192	-0.002
193	ww 193	-0.118	194	ww 194	0.000	195	ww 195	0.095
196	ww 196	-0.003	197	ww 197	0.078	198	ww 198	0.001
199	ww 199	-0.008	200	ww 200	0.664	201	ww 201	-0.003
202	ww 202	0.081	203	ww 203	-0.024	204	ww 204	-0.001
205	ww 205	0.664	206	ww 206	0.000	207	ww 207	0.000
208	ww 208	-0.007	209	ww 209	0.003	210	ww 210	-0.035
211	ww 211	-0.001	212	ww 212	-0.012	213	ww 213	0.000
214	ww 214	-0.013	215	ww 215	0.004	216	ww 216	-0.005
217	ww 217	-0.006	218	ww 218	-0.001	219	ww 219	0.023
220	ww 220	-0.006	221	ww 221	0.008	222	ww 222	0.001
223	ww 223	0.002	224	ww 224	0.001	225	ww 225	0.048
226	ww 226	0.000	227	ww 227	0.002	228	ww 228	0.043
229	ww 229	0.002	230	ww 230	-0.050	231	ww 231	-0.001
232	ww 232	0.025	233	ww 233	0.000	234	ww 234	0.001
235	ww 235	-0.050	236	ww 236	0.001	237	ww 237	0.044
238	ww 238	-0.001	239	ww 239	0.004	240	ww 240	0.000
241	ww 241	0.002	242	ww 242	-0.003	243	ww 243	-0.002
244	ww 244	0.001	245	ww 245	0.001	246	ww 246	-0.001
247	ww 247	0.002	248	ww 248	-0.001	249	ww 249	0.003
250	ww 250	0.000	251	ww 251	0.002			

SKALIERUNGSFAKTOREN			
Iteration 200		$\Delta\text{Freq}_{\text{obs.}-\text{ber.}}: 347 \text{ cm}^{-1}$	
bonding ν	bending δ	out of plane γ	torsion τ
0.751	0.825	0.846	0.747

Tabelle 18 : Skalierungsfaktoren für die Kraftkonstantenmatrix des Formamid Dimers (Ergebnis der Optimierung mit dem Simplex- Verfahren)

Tabelle 19 : Zuordnung der Schwingungsbanden für das Formamid– Dimer

irreduzible Darstellung : A'				
Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
3330.0	ν N2-H10 53	ν N2-H3 46		
3324.4	ν N6-H7 58	ν N6-H12 41		
3211.5	ν N2-H3 52	ν N2-H10 46		
3199.6	ν N6-H12 58	ν N6-H7 40		
2884.4	ν C1'-H9 100			
2879.3	ν C5'-H11 100			
1690.7	ν C5'=O4 34	ν C1'=O8 33	δ N2-C1-H9 13	δ N6-C5-H11 12
1682.7	ν C1'=O8 32	ν C5'=O4 31	δ N2-C1-H9 13	δ N6-C5-H11 13
1616.6	δ C5-N6-H12 42	ww 186 22	δ C5-N6-H7 13	ν C5'=O4 12
1604.9	δ C1-N2-H10 42	ww 183 24	δ C1-N2-H3 16	ν C1'=O8 12
1400.6	δ N2-C1-H9 63	ν C1'=O8 16	ww 200 10	
1392.0	δ N6-C5-H11 62	ν C5'=O4 16	ww 205 11	
1234.5	ν C5'-N6 43	δ C5-N6-H7 36	δ N6-C5=O4 19	δ C5-N6-H12 14
1229.4	ν C1'-N2 48	δ C1-N2-H3 32	δ N2-C1=O8 19	δ C1-N2-H10 14
1099.8	ν C5'-N6 36	δ C5-N6-H12 36	δ C5-N6-H7 35	
1097.1	δ C1-N2-H10 48	δ C1-N2-H3 36	ν C1'-N2 32	
574.2	δ N6-C5=O4 101	δ C5-N6-H7 27	δ N6-C5-H11 26	δ C5-N6-H12 16
563.2	δ N2-C1=O8 102	δ C1-N2-H3 30	δ N2-C1-H9 26	δ C1-N2-H10 23
118.8	ν HBH12O8 100			
39.2	δ N6-H12-O8 43	δ C1-O8-H12 42	δ C5-N6-H12 16	ww 223 15
15.2	δ N6-H12-O8 88	δ C1-O8-H12 68	δ C5-N6-H12 22	

Tabelle 20 : Zuordnung der Schwingungsbanden für das Formamid– Dimer

irreduzible Darstellung : A''				
Frequenz $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	PED in %			
	1	2	3	4
1053.5	γ C1=O HN 96	τ C1-N2 10		
1037.6	γ C5=O HN 96	τ C5-N6 10		
770	τ C5-N6 70	τ N6-H12 18		
711.7	τ C1-N2 85			
535.9	γ N6-CHH 51	τ N6-H12 24	ww 239 22	
360.1	γ N2-CHH 111	τ C1-N2 11		
90.4	τ C1=O8 56	γ N6-CHH 33	τ N6-H12 20	τ C5-N6 12
71	γ N6-CHH 51	τ N6-H12 28	τ C5-N6 23	τ O8-H12 22
7.4	τ O8-H12 85			

11.2 Anhang B: Kraftkonstanten und Z- Matrix für die Normalkoordinatenanalyse des Nylon-6

Tabelle 21 : Kraftkonstanten für die Schwingungsberechnung des Polymers Nylon-6. Die Numerierung bezieht sich auf die nach der Tabelle folgende Z- Matrix.

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
1	ν C1-C2	4.292	2	ν C2 -C3	5.476	3	ν C3- C4'	4.536
4	ν C4'-N5	8.327	5	ν N5-C6	6.706	6	ν C6-C7	4.565
7	ν CH1	4.854	8	ν CH7	4.645	9	ν CH2	4.671
10	ν CH3	4.652	11	ν CH6	4.448	12	ν C'=O	10.484
13	ν N-H	6.074	14	δ C1C2C3	5.582	15	δ C2C3C4'	4.426
16	δ C3C4'N5	8.170	17	δ C4'N5C	4.662	18	δ N5C6C7	6.033
19	δ C-C1-H	0.921	20	δ C-C7-H2	0.908	21	δ C1C2-H	1.315
22	δ C7C6-H	1.284	23	δ C2C3-H	1.407	24	δ C3C2-H	1.388
25	δ C4'C3-H	1.296	26	δ N5C6-H	1.513	27	δ H-C1-H	0.699
28	δ H-C7-H	0.693	29	δ C-C=O	2.037	30	δ C-N-H	1.112
31	γ C=O	1.697	32	γ N-H	1.011	33	τ C1-C2	1.179
34	τ C2-C3	0.653	35	τ C3-C4	1.268	36	τ C4'-N5	1.084
37	τ N5-C6	0.525	38	τ C6-C7	1.243	39	ww 39	1.140
40	ww 40	0.853	41	ww 41	1.405	42	ww 42	0.758
43	ww 43	1.329	44	ww 44	1.380	45	ww 45	0.766
46	ww 46	1.541	47	ww 47	1.297	48	ww 48	1.762
49	ww 49	0.332	50	ww 50	0.682	51	ww 51	0.769
52	ww 52	0.998	53	ww 53	1.131	54	ww 54	0.146
55	ww 55	0.097	56	ww 56	0.058	57	ww 57	0.024
58	ww 58	0.015	59	ww 59	0.077	60	ww 60	0.008
61	ww 61	0.028	62	ww 62	0.067	63	ww 63	0.103
64	ww 64	0.145	65	ww 65	-0.009	66	ww 66	0.069
67	ww 67	0.019	68	ww 68	-0.021	69	ww 69	-0.082
70	ww 70	-0.029	71	ww 71	-0.040	72	ww 72	-0.022
73	ww 73	0.013	74	ww 74	-0.040	75	ww 75	0.061
76	ww 76	0.050	77	ww 77	0.137	78	ww 78	0.102
79	ww 79	0.047	80	ww 80	0.047	81	ww 81	0.009
82	ww 82	0.012	83	ww 83	-0.025	84	ww 84	0.055
85	ww 85	-0.036	86	ww 86	-0.031	87	ww 87	-0.110
88	ww 88	0.064	89	ww 89	0.014	90	ww 90	0.011
91	ww 91	-0.022	92	ww 92	-0.008	93	ww 93	0.071
94	ww 94	-0.057	95	ww 95	-0.114	96	ww 96	0.311

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
97	ww 97	1.128	98	ww 98	-0.159	99	ww 99	-0.055
100	ww 100	0.030	101	ww 101	0.038	102	ww 102	0.024
103	ww 103	0.083	104	ww 104	0.066	105	ww 105	0.118
106	ww 106	0.102	107	ww 107	0.082	108	ww 108	-0.016
109	ww 109	-0.032	110	ww 110	1.387	111	ww 111	2.546
112	ww 112	1.679	113	ww 113	1.315	114	ww 114	1.684
115	ww 115	0.600	116	ww 116	0.113	117	ww 117	-0.041
118	ww 118	-0.343	119	ww 119	0.136	120	ww 120	-0.032
121	ww 121	-0.182	122	ww 122	0.114	123	ww 123	-0.324
124	ww 124	-0.837	125	ww 125	-0.316	126	ww 126	-0.615
127	ww 127	-1.085	128	ww 128	-0.237	129	ww 129	-0.034
130	ww 130	0.027	131	ww 131	0.085	132	ww 132	-0.266
133	ww 133	0.054	134	ww 134	0.148	135	ww 135	-0.117
136	ww 136	1.119	137	ww 137	2.666	138	ww 138	2.526
139	ww 139	1.960	140	ww 140	2.860	141	ww 141	1.092
142	ww 142	0.054	143	ww 143	0.053	144	ww 144	-0.148
145	ww 145	0.137	146	ww 146	-0.132	147	ww 147	-0.883
148	ww 148	0.158	149	ww 149	-0.485	150	ww 150	-1.394
151	ww 151	-0.936	152	ww 152	-1.030	153	ww 153	-1.210
154	ww 154	-0.476	155	ww 155	-0.029	156	ww 156	0.083
157	ww 157	-0.095	158	ww 158	0.102	159	ww 159	0.115
160	ww 160	-0.333	161	ww 161	0.735	162	ww 162	1.987
163	ww 163	1.414	164	ww 164	1.910	165	ww 165	2.782
166	ww 166	1.325	167	ww 167	-0.028	168	ww 168	0.108
169	ww 169	-0.044	170	ww 170	0.074	171	ww 171	-0.344
172	ww 172	-0.192	173	ww 173	0.208	174	ww 174	0.046
175	ww 175	-0.092	176	ww 176	-0.013	177	ww 177	0.034
178	ww 178	0.124	179	ww 179	0.075	180	ww 180	0.046
181	ww 181	-0.052	182	ww 182	0.022	183	ww 183	0.011
184	ww 184	0.029	185	ww 185	-0.013	186	ww 186	-0.014
187	ww 187	-0.021	188	ww 188	0.018	189	ww 189	0.073
190	ww 190	0.115	191	ww 191	-0.028	192	ww 192	-0.086
193	ww 193	0.051	194	ww 194	0.019	195	ww 195	-0.051
196	ww 196	-0.011	197	ww 197	-0.013	198	ww 198	0.016
199	ww 199	-0.030	200	ww 200	0.026	201	ww 201	0.222
202	ww 202	-0.089	203	ww 203	-0.072	204	ww 204	-0.028
205	ww 205	-0.082	206	ww 206	-0.025	207	ww 207	-0.035
208	ww 208	0.039	209	ww 209	-0.014	210	ww 210	0.027
211	ww 211	0.012	212	ww 212	-0.159	213	ww 213	-0.029
214	ww 214	-0.012	215	ww 215	-0.010	216	ww 216	-0.089
217	ww 217	-0.019	218	ww 218	-0.068	219	ww 219	-0.035

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
220	ww 220	-0.042	221	ww 221	-0.083	222	ww 222	0.233
223	ww 223	0.028	224	ww 224	-0.012	225	ww 225	0.040
226	ww 226	-0.037	227	ww 227	-0.012	228	ww 228	0.013
229	ww 229	-0.169	230	ww 230	-0.014	231	ww 231	0.084
232	ww 232	0.390	233	ww 233	0.085	234	ww 234	-0.012
235	ww 235	0.025	236	ww 236	-0.032	237	ww 237	0.040
238	ww 238	-0.043	239	ww 239	0.015	240	ww 240	0.015
241	ww 241	-0.030	242	ww 242	-0.166	243	ww 243	0.021
244	ww 244	-0.097	245	ww 245	0.164	246	ww 246	-0.082
247	ww 247	-0.016	248	ww 248	-0.024	249	ww 249	0.030
250	ww 250	-0.036	251	ww 251	0.035	252	ww 252	0.027
253	ww 253	-0.164	254	ww 254	-0.010	255	ww 255	0.018
256	ww 256	0.016	257	ww 257	0.052	258	ww 258	0.287
259	ww 259	0.102	260	ww 260	0.110	261	ww 261	0.067
262	ww 262	-0.030	263	ww 263	0.019	264	ww 264	-0.018
265	ww 265	0.031	266	ww 266	0.015	267	ww 267	-0.022
268	ww 268	0.022	269	ww 269	-0.168	270	ww 270	0.008
271	ww 271	-0.026	272	ww 272	0.039	273	ww 273	0.017
274	ww 274	0.026	275	ww 275	-0.026	276	ww 276	-0.151
277	ww 277	0.301	278	ww 278	-0.093	279	ww 279	-0.010
280	ww 280	0.034	281	ww 281	-0.034	282	ww 282	0.011
283	ww 283	-0.011	284	ww 284	-0.159	285	ww 285	0.043
286	ww 286	-0.241	287	ww 287	-0.169	288	ww 288	-0.092
289	ww 289	-0.021	290	ww 290	0.040	291	ww 291	0.047
292	ww 292	0.074	293	ww 293	0.014	294	ww 294	0.010
295	ww 295	-0.016	296	ww 296	-0.008	297	ww 297	0.015
298	ww 298	0.049	299	ww 299	0.051	300	ww 300	-0.044
301	ww 301	-0.118	302	ww 302	-0.157	303	ww 303	-0.231
304	ww 304	0.012	305	ww 305	0.081	306	ww 306	-0.016
307	ww 307	0.011	308	ww 308	0.008	309	ww 309	-0.015
310	ww 310	0.046	311	ww 311	-0.030	312	ww 312	0.407
313	ww 313	-0.582	314	ww 314	0.062	315	ww 315	-0.058
316	ww 316	-0.026	317	ww 317	0.035	318	ww 318	-0.170
319	ww 319	-0.041	320	ww 320	-0.071	321	ww 321	-0.051
322	ww 322	-0.035	323	ww 323	-0.171	324	ww 324	0.311
325	ww 325	0.074	326	ww 326	-0.016	327	ww 327	0.029
328	ww 328	0.015	329	ww 329	-0.015	330	ww 330	-0.060
331	ww 331	-0.028	332	ww 332	-3.022	333	ww 333	4.572
334	ww 334	-3.536	335	ww 335	-2.796	336	ww 336	2.648
337	ww 337	-3.984	338	ww 338	2.961	339	ww 339	-2.434
340	ww 340	5.141	341	ww 341	-3.416	342	ww 342	0.159

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
343	ww 343	-0.309	344	ww 344	0.295	345	ww 345	-0.266
346	ww 346	0.272	347	ww 347	0.264	348	ww 348	0.257
349	ww 349	-0.269	350	ww 350	0.302	351	ww 351	-0.328
352	ww 352	0.147	353	ww 353	-0.009	354	ww 354	-0.045
355	ww 355	0.256	356	ww 356	0.305	357	ww 357	0.229
358	ww 358	-0.247	359	ww 359	0.124	360	ww 360	-0.080
361	ww 361	0.019	362	ww 362	0.044	363	ww 363	-0.042
364	ww 364	0.454	365	ww 365	-0.052	366	ww 366	0.094
367	ww 367	-0.268	368	ww 368	0.260	369	ww 369	0.260
370	ww 390	-0.045	371	ww 371	0.042	372	ww 372	-0.108
373	ww 373	0.087	374	ww 374	0.458	375	ww 375	0.261
376	ww 376	0.404	377	ww 377	0.163	378	ww 378	-0.095
379	ww 379	0.031	380	ww 380	0.094	381	ww 381	-0.104
382	ww 382	0.102	383	ww 383	-0.033	384	ww 384	0.174
385	ww 385	-0.207	386	ww 386	-0.133	387	ww 387	0.141
388	ww 388	-0.133	389	ww 389	0.321	390	ww 390	0.313
391	ww 391	0.200	392	ww 392	-0.207	393	ww 393	0.120
394	ww 394	-0.040	395	ww 395	0.094	396	ww 396	-0.071
397	ww 397	-0.069	398	ww 398	0.789	399	ww 399	0.437
400	ww 400	-0.095	401	ww 401	0.087	402	ww 402	0.147
403	ww 403	-0.140	404	ww 404	0.430	405	ww 405	0.131
406	ww 406	0.428	407	ww 407	0.203	408	ww 408	-0.160
409	ww 409	0.205	410	ww 410	0.109	411	ww 411	-0.047
412	ww 412	0.063	413	ww 413	-0.066	414	ww 414	0.152
415	ww 415	-0.169	416	ww 416	-0.140	417	ww 417	0.119
418	ww 418	0.806	419	ww 419	0.332	420	ww 420	0.161
421	ww 421	-0.166	422	ww 422	0.340	423	ww 423	-0.039
424	ww 424	0.083	425	ww 425	-0.216	426	ww 426	0.186
427	ww 427	0.304	428	ww 428	-0.068	429	ww 429	0.077
430	ww 430	-0.068	431	ww 431	0.085	432	ww 432	-0.086
433	ww 433	0.398	434	ww 434	0.723	435	ww 435	0.143
436	ww 436	-0.109	437	ww 437	0.055	438	ww 438	-0.085
439	ww 439	0.115	440	ww 440	-0.143	441	ww 441	0.400
442	ww 442	-0.046	443	ww 443	-0.142	444	ww 444	0.102
445	ww 445	-0.159	446	ww 446	0.186	447	ww 447	0.295
448	ww 448	-0.025	449	ww 449	-0.011	450	ww 450	-0.030
451	ww 451	0.030	452	ww 452	0.017	453	ww 453	-0.036
454	ww 454	0.211	455	ww 455	-0.197	456	ww 456	0.130
457	ww 457	-0.154	458	ww 458	-0.030	459	ww 459	-0.028
460	ww 460	0.272	461	ww 461	-0.009	462	ww 462	0.038
463	ww 463	-0.036	464	ww 464	-0.008	465	ww 465	0.023

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
466	ww 466	-0.031	467	ww 467	-0.060	468	ww 468	0.148
469	ww 469	1.143	470	ww 470	0.100	471	ww 471	-0.025
472	ww 472	0.021	473	ww 473	0.023	474	ww 474	-0.040
475	ww 475	0.021	476	ww 476	0.067	477	ww 477	-0.022
478	ww 478	0.023	479	ww 479	-0.115	480	ww 480	0.047
481	ww 481	0.126	482	ww 482	0.425	483	ww 483	0.140
484	ww 484	0.034	485	ww 485	-0.018	486	ww 486	0.010
487	ww 487	-0.011	488	ww 488	-0.018	489	ww 489	0.031
490	ww 490	0.007	491	ww 491	0.019	492	ww 492	0.042
493	ww 493	-0.029	494	ww 494	0.088	495	ww 495	0.052
496	ww 496	-0.052	497	ww 497	0.047	498	ww 498	-0.049
499	ww 499	-0.043	500	ww 500	0.043	501	ww 501	-0.025
502	ww 502	0.024	503	ww 503	-0.052	504	ww 504	0.049
505	ww 505	0.050	506	ww 506	-0.050	507	ww 507	0.030
508	ww 508	-0.031	509	ww 509	-0.030	510	ww 510	0.029
511	ww 511	-0.041	512	ww 512	0.039	513	ww 513	-0.084
514	ww 514	0.088	515	ww 515	-0.157	516	ww 516	0.149
517	ww 517	-0.163	518	ww 518	0.155	519	ww 519	-0.332
520	ww 520	0.332	521	ww 521	0.330	522	ww 522	-0.330
523	ww 523	-0.465	524	ww 524	0.465	525	ww 525	-0.324
526	ww 526	0.341	527	ww 527	-0.341	528	ww 528	0.341
529	ww 529	-0.314	530	ww 530	0.330	531	ww 531	-0.122
532	ww 532	0.128	533	ww 533	-0.168	534	ww 534	0.177
535	ww 535	-0.264	536	ww 536	0.251	537	ww 537	0.320
538	ww 538	-0.320	539	ww 539	-0.381	540	ww 540	0.401
541	ww 541	-0.257	542	ww 542	0.257	543	ww 543	-0.357
544	ww 544	0.376	545	ww 545	-0.346	546	ww 546	0.329
547	ww 547	0.858	548	ww 548	0.025	549	ww 549	-0.024
550	ww 550	0.056	551	ww 551	-0.056	552	ww 552	-0.103
553	ww 553	0.103	554	ww 554	-0.063	555	ww 555	0.063
556	ww 556	0.025	557	ww 557	-0.025	558	ww 558	-0.042
559	ww 559	0.045	560	ww 560	-0.040	561	ww 561	0.042
562	ww 562	0.031	563	ww 563	-0.029	564	ww 564	0.044
565	ww 565	-0.047	566	ww 566	0.029	567	ww 567	-0.029
568	ww 568	0.049	569	ww 569	-0.049	570	ww 570	0.062
571	ww 571	-0.062	572	ww 572	-0.101	573	ww 573	0.096
574	ww 574	-0.055	575	ww 575	0.055	576	ww 576	-0.026
577	ww 577	0.025	578	ww 578	-0.049	579	ww 579	0.049
580	ww 580	-0.027	581	ww 581	0.025	582	ww 582	0.087
583	ww 583	-0.087	584	ww 584	0.039	585	ww 585	-0.041
586	ww 586	0.047	587	ww 587	-0.050	588	ww 588	-0.036

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
589	ww 589	0.036	590	ww 590	-0.037	591	ww 591	0.037
592	ww 592	-0.054	593	ww 593	0.051	594	ww 594	-0.014
595	ww 595	0.013	596	ww 596	-0.028	597	ww 597	0.026
598	ww 598	0.111	599	ww 599	-0.106	600	ww 600	-0.212
601	ww 601	0.212	602	ww 602	-0.042	603	ww 603	0.042
604	ww 604	-0.363	605	ww 605	0.382	606	ww 606	0.148
607	ww 607	-0.141	608	ww 608	-0.458	609	ww 609	0.458
610	ww 610	-0.417	611	ww 611	0.439	612	ww 612	-0.361
613	ww 613	0.361	614	ww 614	-0.073	615	ww 615	0.073
616	ww 616	0.127	617	ww 617	-0.121	618	ww 618	0.115
619	ww 619	-0.109	620	ww 620	0.301	621	ww 621	-0.286
622	ww 622	-0.225	623	ww 623	0.225	624	ww 624	0.396
625	ww 625	-0.376	626	ww 626	0.294	627	ww 627	-0.279
628	ww 628	0.348	629	ww 629	-0.330	630	ww 630	0.205
631	ww 631	-0.216	632	ww 632	-0.214	633	ww 633	0.203
634	ww 634	-0.136	635	ww 635	0.130	636	ww 636	-0.400
637	ww 637	0.421	638	ww 638	0.314	639	ww 639	-0.298
640	ww 640	-0.582	641	ww 641	0.613	642	ww 642	-0.447
643	ww 643	0.447	644	ww 644	-0.505	645	ww 645	0.531
646	ww 646	-0.264	647	ww 647	0.264	648	ww 648	0.086
649	ww 649	-0.086	650	ww 650	0.173	651	ww 651	-0.173
652	ww 652	0.215	653	ww 653	-0.204	654	ww 654	-0.298
655	ww 655	0.298	656	ww 656	0.336	657	ww 657	-0.320
658	ww 658	0.186	659	ww 659	-0.177	660	ww 660	0.297
661	ww 661	-0.282	662	ww 662	0.326	663	ww 663	-0.326
664	ww 664	-0.117	665	ww 665	0.124	666	ww 666	-0.114
667	ww 667	0.120	668	ww 668	-0.245	669	ww 669	0.245
670	ww 690	0.268	671	ww 671	-0.255	672	ww 672	-0.349
673	ww 673	0.349	674	ww 674	-0.247	675	ww 675	0.247
676	ww 676	-0.315	677	ww 677	0.315	678	ww 678	-0.200
679	ww 679	0.210	680	ww 680	0.037	681	ww 681	-0.035
682	ww 682	0.198	683	ww 683	-0.198	684	ww 684	0.129
685	ww 685	-0.129	686	ww 686	-0.343	687	ww 687	0.361
688	ww 688	0.071	689	ww 689	-0.075	690	ww 690	0.246
691	ww 691	-0.246	692	ww 692	0.418	693	ww 693	-0.418
694	ww 694	0.661	695	ww 695	0.443	696	ww 696	-0.692
697	ww 697	-0.596	698	ww 698	1.021	699	ww 699	0.817
700	ww 700	-0.704	701	ww 701	-0.795	702	ww 702	0.706
703	ww 703	0.647	704	ww 704	-0.707	705	ww 705	-0.783
706	ww 706	-0.612	707	ww 707	0.993	708	ww 708	-0.793
709	ww 709	-0.233	710	ww 710	0.479	711	ww 711	-0.664

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
712	ww 712	0.473	713	ww 713	-0.511	714	ww 714	0.724
715	ww 715	-0.563	716	ww 716	0.108	717	ww 717	0.407
718	ww 718	-0.437	719	ww 719	0.847	720	ww 720	-0.545

SKALIERUNGSFAKTOREN			
Iteration 200		$\Delta\text{Freq}_{\text{obs.}-\text{ber.}}: 379 \text{ cm}^{-1}$	
bonding ν	bending δ	out of plane γ	torsion τ
0.806	0.725	0.904	0.859

Tabelle 22 : Skalierungsfaktoren für die Kraftkonstantenmatrix des Nylon-6- Polymers (Ergebnis der Optimierung mit dem Simplex- Verfahren)

11.3 Anhang C: Kraftkonstanten und Z- Matrix für die Normalkoordinatenanalyse des Polyethylenterephthalats

Tabelle 23 : Kraftkonstanten für die Schwingungsberechnung des Polymers PET. Die Numerierung bezieht sich auf die nach der Tabelle folgende Z- Matrix.

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
1	ν C-O	4.717	2	ν C'-O	5.808	3	ν C'-CA	4.352
4	ν CA-CA1	6.366	5	ν CA-CA2	6.470	6	ν CA-CA3	6.804
7	ν CA-CA4	6.501	8	ν CA-CA5	6.402	9	ν CA-CA6	6.603
10	ν C'=O	11.728	11	ν C-H Me	4.793	12	ν C-CM	4.809
13	ν C-H AR	5.114	14	ν C-H AR2	5.103	15	δ CM-O-C'	1.100
16	δ O-C'-CA	2.307	17	δ O-C'=O	2.448	18	δ C'CACA	2.176
19	δ CA-CA-H	1.132	20	δ CACA-H2	1.117	21	δ CACACA1	3.834
22	δ CACACA2	3.572	23	δ CACACA3	3.621	24	δ O-C-HM	1.467
25	δ O-CM-CE	1.367	26	δ H-CM-CE	1.216	27	γ C'=O	0.636
28	γ CA=CA1	0.701	29	γ CA=CA2	0.614	30	τ O-CM	0.014
31	τ O-C'	0.074	32	τ C'-CA	0.127	33	τ CA=CA	0.621
34	τ CA=CA 2	0.644	35	τ CA=CA 3	0.610	36	ww 36	0.195
37	ww 37	-0.005	38	ww 38	0.015	39	ww 39	-0.066
40	ww 40	0.332	41	ww 41	-0.012	42	ww 42	0.332
43	ww 43	0.022	44	ww 44	0.010	45	ww 45	0.006
46	ww 46	-0.031	47	ww 47	0.218	48	ww 48	-0.185
49	ww 49	0.011	50	ww 50	-0.033	51	ww 51	-0.021
52	ww 52	0.240	53	ww 53	-0.192	54	ww 54	1.159
55	ww 55	0.009	56	ww 56	-0.005	57	ww 57	0.010
58	ww 58	0.008	59	ww 59	0.429	60	ww 60	-0.848
61	ww 61	0.066	62	ww 62	-0.011	63	ww 63	-0.009
64	ww 64	0.027	65	ww 65	0.008	66	ww 66	0.423
67	ww 67	0.109	68	ww 68	-0.687	69	ww 69	0.843
70	ww 70	0.012	71	ww 71	-0.012	72	ww 72	0.015
73	ww 73	0.024	74	ww 74	-0.022	75	ww 75	0.742
76	ww 76	-0.592	77	ww 77	1.150	78	ww 78	-0.595
79	ww 79	-0.020	80	ww 80	0.004	81	ww 81	0.005
82	ww 82	-0.028	83	ww 83	-0.008	84	ww 84	-0.703
85	ww 85	0.688	86	ww 86	-0.696	87	ww 87	1.040
88	ww 88	0.204	89	ww 89	-0.118	90	ww 90	-0.007
91	ww 91	1.059	92	ww 92	0.022	93	ww 93	0.511
94	ww 94	-0.012	95	ww 95	-0.048	96	ww 96	-0.033
97	ww 97	0.004	98	ww 98	0.018	99	ww 99	0.033

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
100	ww 100	0.012	101	ww 101	1.059	102	ww 102	-0.023
103	ww 103	-0.032	104	ww 104	-0.007	105	ww 105	0.007
106	ww 106	0.037	107	ww 107	0.014	108	ww 108	0.147
109	ww 109	-0.045	110	ww 110	0.003	111	ww 111	0.029
112	ww 112	0.075	113	ww 113	-0.036	114	ww 114	0.010
115	ww 115	0.007	116	ww 116	-0.008	117	ww 117	0.005
118	ww 118	-0.010	119	ww 119	0.013	120	ww 120	0.048
121	ww 121	0.051	122	ww 122	0.075	123	ww 123	-0.012
124	ww 124	0.011	125	ww 125	0.006	126	ww 126	0.009
127	ww 127	-0.007	128	ww 128	0.011	129	ww 129	0.004
130	ww 130	-0.054	131	ww 131	0.078	132	ww 132	-0.011
133	ww 133	-0.047	134	ww 134	0.090	135	ww 135	-0.046
136	ww 136	-0.004	137	ww 137	-0.003	138	ww 138	-0.039
139	ww 139	0.097	140	ww 140	-0.054	141	ww 141	-0.007
142	ww 142	-0.046	143	ww 143	0.088	144	ww 144	0.017
145	ww 145	0.003	146	ww 146	0.035	147	ww 147	0.039
148	ww 148	0.009	149	ww 149	-0.042	150	ww 150	0.007
151	ww 151	0.009	152	ww 152	-0.004	153	ww 153	-0.006
154	ww 154	0.011	155	ww 155	0.035	156	ww 156	0.409
157	ww 157	0.007	158	ww 158	0.529	159	ww 159	0.009
160	ww 160	0.012	161	ww 161	0.014	162	ww 162	-0.004
163	ww 163	-0.003	164	ww 164	-0.034	165	ww 165	0.058
166	ww 166	-0.005	167	ww 167	0.013	168	ww 168	-0.007
169	ww 169	-0.004	170	ww 170	0.021	171	ww 171	0.016
172	ww 172	-0.034	173	ww 173	0.023	174	ww 174	-0.008
175	ww 175	0.708	176	ww 176	0.132	177	ww 177	0.004
178	ww 178	0.060	179	ww 179	0.030	180	ww 180	0.065
181	ww 181	-0.084	182	ww 182	0.061	183	ww 183	-0.048
184	ww 184	-0.536	185	ww 185	-0.005	186	ww 186	-0.028
187	ww 187	0.008	188	ww 188	-0.104	189	ww 189	0.066
190	ww 190	-0.025	191	ww 191	0.017	192	ww 192	0.082
193	ww 193	0.062	194	ww 194	-0.049	195	ww 195	-0.536
196	ww 196	-0.028	197	ww 197	-0.169	198	ww 198	0.008
199	ww 199	0.621	200	ww 200	-0.018	201	ww 201	-0.511
202	ww 202	0.008	203	ww 203	-0.021	204	ww 204	0.004
205	ww 205	0.030	206	ww 206	-0.041	207	ww 207	-0.025
208	ww 208	0.151	209	ww 209	-0.021	210	ww 210	-0.021
211	ww 211	0.009	212	ww 212	-0.007	213	ww 213	0.052
214	ww 214	-0.005	215	ww 215	0.621	216	ww 216	0.039
217	ww 217	0.068	218	ww 218	-0.033	219	ww 219	-0.101
220	ww 220	-0.045	221	ww 221	0.151	222	ww 222	0.026

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
223	ww 223	-0.016	224	ww 224	0.019	225	ww 225	0.009
226	ww 226	0.022	227	ww 227	0.332	228	ww 228	-0.346
229	ww 229	0.034	230	ww 230	0.048	231	ww 231	-0.034
232	ww 232	0.021	233	ww 233	-0.005	234	ww 234	-0.011
235	ww 235	-0.032	236	ww 236	0.004	237	ww 237	0.015
238	ww 238	-0.120	239	ww 239	0.080	240	ww 240	0.013
241	ww 241	-0.012	242	ww 242	-0.016	243	ww 243	0.423
244	ww 244	0.423	245	ww 245	-0.793	246	ww 246	-0.060
247	ww 247	-0.071	248	ww 248	0.088	249	ww 249	0.022
250	ww 250	-0.010	251	ww 251	-0.043	252	ww 252	0.008
253	ww 253	-0.012	254	ww 254	0.005	255	ww 255	-0.503
256	ww 256	-0.060	257	ww 257	0.056	258	ww 258	0.236
259	ww 259	0.034	260	ww 260	0.234	261	ww 261	0.017
262	ww 262	0.004	263	ww 263	-0.008	264	ww 264	-0.009
265	ww 265	0.007	266	ww 266	-0.025	267	ww 267	-0.006
268	ww 268	-0.010	269	ww 269	0.038	270	ww 270	0.057
271	ww 271	0.217	272	ww 272	-0.039	273	ww 273	-0.219
274	ww 274	-0.050	275	ww 275	-0.008	276	ww 276	0.042
277	ww 277	0.012	278	ww 278	0.009	279	ww 279	0.059
280	ww 280	0.032	281	ww 281	0.221	282	ww 282	-0.057
283	ww 283	0.236	284	ww 284	-0.493	285	ww 285	-0.048
286	ww 286	-0.033	287	ww 287	0.030	288	ww 288	-0.231
289	ww 289	0.050	290	ww 290	0.225	291	ww 291	0.018
292	ww 292	-0.062	293	ww 293	-0.027	294	ww 294	-0.516
295	ww 295	-0.137	296	ww 296	1.152	297	ww 297	0.536
298	ww 298	-0.699	299	ww 299	-0.533	300	ww 300	-0.371
301	ww 301	-0.291	302	ww 302	-0.095	303	ww 303	-0.034
304	ww 304	-0.006	305	ww 305	-0.018	306	ww 306	0.101
307	ww 307	0.193	308	ww 308	0.017	309	ww 309	-0.029
310	ww 310	-0.004	311	ww 311	0.017	312	ww 312	-0.017
313	ww 313	0.343	314	ww 314	-0.356	315	ww 315	-0.533
316	ww 316	1.323	317	ww 317	-0.281	318	ww 318	0.635
319	ww 319	-0.589	320	ww 320	-0.005	321	ww 321	0.053
322	ww 322	-0.009	323	ww 323	0.003	324	ww 324	0.009
325	ww 325	0.115	326	ww 326	-0.030	327	ww 327	-0.216
328	ww 328	-0.015	329	ww 329	-0.006	330	ww 330	-0.024
331	ww 331	-0.007	332	ww 332	0.026	333	ww 333	0.328
334	ww 334	-0.692	335	ww 335	-0.514	336	ww 336	-0.047
337	ww 337	0.727	338	ww 338	-0.446	339	ww 339	1.087
340	ww 340	0.009	341	ww 341	0.066	342	ww 342	0.005
343	ww 343	0.019	344	ww 344	-0.024	345	ww 345	0.100

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
346	ww 346	-0.081	347	ww 347	-0.160	348	ww 348	0.472
349	ww 349	-0.072	350	ww 350	0.008	351	ww 351	0.005
352	ww 352	0.038	353	ww 353	0.399	354	ww 354	0.013
355	ww 355	0.014	356	ww 356	0.004	357	ww 357	-0.136
358	ww 358	0.044	359	ww 359	-0.033	360	ww 360	-0.004
361	ww 361	-0.007	362	ww 362	0.008	363	ww 363	0.005
364	ww 364	0.006	365	ww 365	0.039	366	ww 366	-0.006
367	ww 367	-0.005	368	ww 368	0.007	369	ww 369	-0.023
370	ww 390	-0.016	371	ww 371	0.166	372	ww 372	-0.171
373	ww 373	0.006	374	ww 374	-0.007	375	ww 375	0.005
376	ww 376	0.069	377	ww 377	0.008	378	ww 378	0.032
379	ww 379	1.043	380	ww 380	0.005	381	ww 381	0.032
382	ww 382	0.024	383	ww 383	-0.036	384	ww 384	0.229
385	ww 385	-0.006	386	ww 386	0.006	387	ww 387	-0.005
388	ww 388	-0.036	389	ww 389	0.006	390	ww 390	-0.023
391	ww 391	-0.007	392	ww 392	-0.027	393	ww 393	0.011
394	ww 394	0.013	395	ww 395	-0.025	396	ww 396	-0.020
397	ww 397	0.012	398	ww 398	0.019	399	ww 399	0.009
400	ww 400	0.009	401	ww 401	-0.018	402	ww 402	0.015
403	ww 403	0.012	404	ww 404	-0.025	405	ww 405	-0.025
406	ww 406	-0.015	407	ww 407	0.020	408	ww 408	-0.007
409	ww 409	0.146	410	ww 410	0.058	411	ww 411	1.077
412	ww 412	0.361	413	ww 413	-0.482	414	ww 414	0.100
415	ww 415	-0.239	416	ww 416	-0.121	417	ww 417	0.015
418	ww 418	0.148	419	ww 419	0.114	420	ww 420	0.046
421	ww 421	-0.035	422	ww 422	-0.038	423	ww 423	-0.771
424	ww 424	-0.258	425	ww 425	0.550	426	ww 426	0.217
427	ww 427	0.103	428	ww 428	-0.084	429	ww 429	-0.005
430	ww 430	0.008	431	ww 431	-0.128	432	ww 432	-0.155
433	ww 433	-0.062	434	ww 434	-0.145	435	ww 435	0.055
436	ww 436	-0.675	437	ww 437	0.200	438	ww 438	-0.139
439	ww 439	-0.483	440	ww 440	0.533	441	ww 441	-0.134
442	ww 442	0.151	443	ww 443	0.029	444	ww 444	0.022
445	ww 445	-0.010	446	ww 446	0.004	447	ww 447	-0.007
448	ww 448	0.071	449	ww 449	0.024	450	ww 450	-0.013
451	ww 451	-0.014	452	ww 452	0.004	453	ww 453	-0.015
454	ww 454	0.610	455	ww 455	0.561	456	ww 456	0.004
457	ww 457	0.006	458	ww 458	0.011	459	ww 459	0.010
460	ww 460	0.043	461	ww 461	-0.027	462	ww 462	0.005
463	ww 463	0.032	464	ww 464	-0.017	465	ww 465	0.009
466	ww 466	-0.008	467	ww 467	0.603	468	ww 468	0.624

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
469	ww 469	0.564	470	ww 470	0.608	471	ww 471	0.008
472	ww 472	-0.003	473	ww 473	0.003	474	ww 474	-0.013
475	ww 475	0.013	476	ww 476	-0.007	477	ww 477	0.007
478	ww 478	-0.013	479	ww 479	0.013	480	ww 480	0.015
481	ww 481	-0.016	482	ww 482	-0.011	483	ww 483	0.010
484	ww 484	-0.010	485	ww 485	0.010	486	ww 486	-0.005
487	ww 487	0.005	488	ww 488	0.010	489	ww 489	-0.044
490	ww 490	0.016	491	ww 491	-0.030	492	ww 492	-0.106
493	ww 493	-0.008	494	ww 494	-0.005	495	ww 495	0.005
496	ww 496	-0.016	497	ww 497	-0.112	498	ww 498	-0.098
499	ww 499	0.006	500	ww 500	-0.018	501	ww 501	-0.106
502	ww 502	-0.018	503	ww 503	0.007	504	ww 504	-0.007
505	ww 505	0.025	506	ww 506	-0.026	507	ww 507	-0.007
508	ww 508	0.007	509	ww 509	-0.006	510	ww 510	0.006
511	ww 511	0.006	512	ww 512	-0.006	513	ww 513	0.009
514	ww 514	-0.008	515	ww 515	-0.013	516	ww 516	0.014
517	ww 517	-0.008	518	ww 518	0.007	519	ww 519	-0.010
520	ww 520	0.010	521	ww 521	0.008	522	ww 522	-0.007
523	ww 523	0.010	524	ww 524	0.005	525	ww 525	-0.005
526	ww 526	-0.006	527	ww 527	0.006	528	ww 528	-0.005
529	ww 529	0.005	530	ww 530	0.005	531	ww 531	-0.005
532	ww 532	0.006	533	ww 533	-0.006	534	ww 534	0.025
535	ww 535	0.010	536	ww 536	0.049	537	ww 537	0.025
538	ww 538	0.036	539	ww 539	0.010	540	ww 540	0.005
541	ww 541	-0.009	542	ww 542	0.022	543	ww 543	0.014
544	ww 544	0.065	545	ww 545	0.026	546	ww 546	-0.021
547	ww 547	0.017	548	ww 548	-0.003	549	ww 549	-0.026
550	ww 550	0.003	551	ww 551	0.294	552	ww 552	0.029
553	ww 553	-0.304	554	ww 554	0.112	555	ww 555	-0.142
556	ww 556	-0.041	557	ww 557	-0.010	558	ww 558	0.019
559	ww 559	-0.045	560	ww 560	-0.324	561	ww 561	-0.124
562	ww 562	0.305	563	ww 563	0.048	564	ww 564	0.133
565	ww 565	-0.009	566	ww 566	0.020	567	ww 567	0.148
568	ww 568	-0.126	569	ww 569	0.035	570	ww 570	-0.035
571	ww 571	-0.296	572	ww 572	0.283	573	ww 573	-0.039
574	ww 574	-0.010	575	ww 575	-0.005	576	ww 576	0.004
577	ww 577	-0.048	578	ww 578	-0.013	579	ww 579	-0.048
580	ww 580	0.008	581	ww 581	0.028	582	ww 582	0.024
583	ww 583	0.027	584	ww 584	0.014	585	ww 585	0.044
586	ww 586	0.034	587	ww 587	-0.024	588	ww 588	-0.029
589	ww 589	-0.009	590	ww 590	-0.021	591	ww 591	-0.013

Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert	Nr.	Bezeichnung	Wert
592	ww 592	-0.023	593	ww 593	0.032	594	ww 594	0.003
595	ww 595	-0.012	596	ww 596	-0.018	597	ww 597	0.047
598	ww 598	0.024						

SKALIERUNGSFAKTOREN			
Iteration 200		$\Delta\text{Freq}_{\text{obs.}-\text{ber.}}: 613 \text{ cm}^{-1}$	
bonding ν	bending δ	out of plane γ	torsion τ
0.7999	0.860	0.744	0.720

Tabelle 24 : Skalierungsfaktoren für die Kraftkonstantenmatrix des PET- Polymers (Ergebnis der Optimierung mit dem Simplex- Verfahren)

11.4 Anhang D: Schwingungsfrequenzen aus Kraftfeldberechnungen

Tabelle 25 u. 26 : Ethan (Punktgruppe D_{3d}). Vergleich der Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen in cm^{-1} . Eingesetzte Kraftfelder : Ermer–Lifson (CFF) [202], Engler–Andose–Schleyer (EAS) [201], Allinger 1977 (MM2) [199], Andose–Mislow (AM) [200].

Tabelle 25 :

Nr.	Frequenz $\bar{\nu}$ experimentell	Zuordnung	Symmetrie	berechnet CFF	Differenz exp./ber.	berechnet EAS	Differenz exp./ber.
1	2974.0	CH ₃ asym. Stretch	Eu	1892.10	1081.90	1903.10	1070.90
2	2974.0	"	Eu	1892.10	1081.90	1714.80	1259.20
3	2950.0	"	Eg	1739.10	1210.90	1714.80	1235.20
4	2950.0	"	Eg	1589.30	1360.70	1593.70	1356.30
5	2915.0	CH ₃ sym. Stretch	A _{1g}	1589.30	1325.70	1593.70	1321.30
6	2915.0	"	A _{2u}	1114.30	1800.70	1001.80	1913.20
7	1469.0	CH ₃ Deformation	Eu	483.40	985.60	533.86	935.14
8	1469.0	"	Eu	329.93	1139.07	237.06	1231.94
9	1460.0	"	Eg	258.54	1201.46	146.84	1313.16
10	1460.0	"	Eg	258.54	1201.46	146.84	1313.16
11	1388.0	"	A _{1g}	203.48	1184.52	130.18	1257.82
12	1370.0	"	A _{2u}	203.48	1166.52	130.18	1239.82
13	1190.0	CH ₃ sym. Rocking	Eg	172.89	1017.11	95.388	1094.61
14	1190.0	"	Eg	172.89	1017.11	94.209	1095.79
15	995.0	C-C Stretch	A _{1g}	139.16	855.84	94.209	900.79
16	822.0	CH ₃ asym. Rocking	Eu	79.199	742.80	69.259	752.74
17	822.0	"	Eu	79.199	742.80	69.259	752.74
18	279.0	τ CH ₃ -CH ₃	A _{2u}	-8.863	287.86	-7.730	286.73

Tabelle 26 :

Nr.	Frequenz $\bar{\nu}$ experimentell	Zuordnung	Symmetrie	berechnet MM2	Differenz exp./ber.	berechnet AM	Differenz exp./ber.
1	2974.0	CH ₃ asym. Stretch	Eu	1701.70	1272.30	1912.50	1061.500
2	2974.0	"	Eu	1693.10	1280.90	1631.70	1342.300
3	2950.0	"	Eg	1693.10	1256.90	1631.70	1318.300
4	2950.0	"	Eg	1569.40	1380.60	1564.50	1385.500
5	2915.0	CH ₃ sym. Stretch	A1g	1569.40	1345.60	1564.50	1350.500
6	2915.0	"	A2u	997.57	1917.43	990.59	1924.410
7	1469.0	CH ₃ Deformation	Eu	500.53	968.47	528.66	940.340
8	1469.0	"	Eu	227.65	1241.35	166.05	1302.950
9	1460.0	"	Eg	146.52	1313.48	97.475	1362.525
10	1460.0	"	Eg	146.52	1313.48	97.475	1362.525
11	1388.0	"	A1g	123.89	1264.11	93.534	1294.466
12	1370.0	"	A2u	123.89	1246.11	92.514	1277.486
13	1190.0	CH ₃ sym. Rocking	Eg	100.23	1089.77	92.514	1097.486
14	1190.0	"	Eg	91.834	1098.16	69.924	1120.076
15	995.0	C-C Stretch	A1g	91.836	903.164	69.924	925.076
16	822.0	CH ₃ asym. Rocking	Eu	65.722	756.278	61.695	760.305
17	822.0	"	Eu	65.722	756.278	61.695	760.305
18	279.0	τ CH ₃ -CH ₃	A2u	-7.593	286.593	-7.303	286.303

11.5 Anhang E : Basissatz für HF/6-31G** –Rechnungen

Standard Basis: 6-31G(D,P) (S, S=P, 6D)

```

*****
*          ATOM ORBITAL *          GAUSS- FUNKTIONEN *
*****
* FUNKTIONS- SHELL- SKALIERUNGS* * * * *
* ATOM ZAHL TYPE -FAKTOR * EXPONENT S-KOEF P-KOEF D-KOEF *
*****
* C
* 1 S 1.00
* 0.304752d+040.183474d-02
* 0.457370d+030.140373d-01
* 0.103949d+030.688426d-01
* 0.292102d+020.232184d+00
* 0.928666d+010.467941d+00
* 0.316393d+010.362312d+00
* 2- 5 SP 1.00
* 0.786827d+01-.119332d+000.689991d-01
* 0.188129d+01-.160854d+000.316424d+00
* 0.544249d+000.114346d+010.744308d+00
* 6- 9 SP 1.00
* 0.168714d+000.100000d+010.100000d+01
* 10- 15 6D 1.00
* 0.800000d+000.000000d+000.000000d+000.100000d+01
* -----
* N
* 16 S 1.00
* 0.417351d+040.183477d-02
* 0.627458d+030.139946d-01
* 0.142902d+030.685866d-01
* 0.402343d+020.232241d+00
* 0.128202d+020.469070d+00
* 0.439044d+010.360455d+00
* 17- 20 SP 1.00
* 0.116264d+02-.114961d+000.675797d-01
* 0.271628d+01-.169117d+000.323907d+00
* 0.772218d+000.114585d+010.740895d+00
* 21- 24 SP 1.00
* 0.212031d+000.100000d+010.100000d+01
* 25- 30 6D 1.00
* 0.800000d+000.000000d+000.000000d+000.100000d+01
* -----
* H
* 31 S 1.00
* 0.187311d+020.334946d-01
* 0.282539d+010.234727d+00
* 0.640122d+000.813757d+00
* 32 S 1.00
* 0.161278d+000.100000d+01
* 33- 35 P 1.00
* 0.110000d+010.000000d+000.100000d+010.000000d+00
* -----
* O
* 36 S 1.00
* 0.548467d+040.183107d-02
* 0.825235d+030.139502d-01
* 0.188047d+030.684451d-01
* 0.529645d+020.232714d+00
* 0.168976d+020.470193d+00
* 0.579964d+010.358521d+00
* 37- 40 SP 1.00
* 0.155396d+02-.110778d+000.708743d-01
* 0.359993d+01-.148026d+000.339753d+00
* 0.101376d+010.113077d+010.727159d+00
* 41- 44 SP 1.00
* 0.270006d+000.100000d+010.100000d+01
* 45- 50 6D 1.00
* 0.800000d+000.000000d+000.000000d+000.100000d+01
*****

```

Tabelle 27 : Basissatz für HF/6-31G** –Rechnungen (Koeffizienten und Exponenten)

Ist die Zahl der Basisfunktionen gleich der Zahl der Orbitale, so spricht man von einer Minimalbasis (für die zweite Reihe der Elemente des Periodensystems also 5: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z). Ein Beispiel hierfür ist der Standard- Basissatz STO-3G, der jedoch unflexibel ist. Eine Verbesserung stellt die Split- Valence- Basis da, hier am Beispiel 6-31G dargestellt (Abb. 56).

Der Buchstabe G deutet an, daß die Basisfunktion aus Gauß- Funktionen aufgebaut sind. Die Zahl 6 vor dem Bindestrich gibt die Zahl der Gauß- Funktionen zur Beschreibung der beiden Rumpfelektronen an, das Zahlenpaar 3 1 die Zahl der Funktionen für die Valenz-

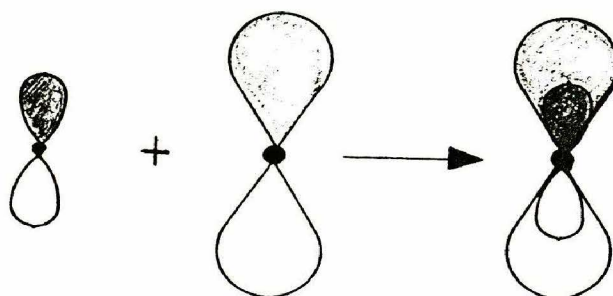


Abbildung 60: Innerer und äußerer Valenzbereich einer 2p- Funktion

elektronen. Im letzteren Fall dienen drei davon der Beschreibung des inneren räumlichen Bereichs und eine dem diffusen Außenbereich.

Durch die Einführung von Polarisationsfunktionen (s-,p- und d- Orbitale) wird eine zusätzliche Flexibilität erreicht (z.B. 6-31G**).

Das Formamid-Dimer hat mit 24 α Elektronen und 24 β - Elektronen 120 symmetrie-adaptierte Basisfunktionen (= Funktionsnummern in Tab. 27), welche aus 210 primitiven Gaussfunktionen gebildet werden.

Jedes der 6 C-, N- oder O-Atome hat 15 Basisfunktionen (1 1s; 4 2sp; 4 2sp'; 6 d) und jedes der 6 H-Atome 5 Basisfunktionen (1 1s; 1 1s'; 3 p). S' bzw. p' stehen für den äußeren Valenzbereich der Orbitale.

$$\Rightarrow 6 \cdot 5 + 6 \cdot 15 = 120$$

Die Zahl der Gauss-Funktionen ergibt sich wie folgt :

pro C,N u. O :

1. 6 Gauss-Funktionen für das 1 s- Orbital ($1 \cdot 6 = 6$)
2. 3 Gauss-Funktionen für die 2s- und 2p- Orbitale ($4 \cdot 3 = 12$)
3. eine zusätzliche Gauss-Funktion für die äußeren 2s- und 2p- Orbitale ($4 \cdot 1 = 4$)
4. jeweils eine Gauss-Funktion für die 6 d-Orbitale (Polarisationsfunktionen) ($1 \cdot 6 = 6$)

$$\Rightarrow 6 + 4 \cdot 3 + 4 \cdot 1 + 6 \cdot 1 = 28$$

pro H- Atom :

1. 3 Gauss- Funktionen für den inneren Bereich des 1 s- Orbitals ($1 \cdot 3 = 3$)
2. eine zusätzliche Gauss-Funktion zur Beschreibung des äußeren s- Orbitals (=1)
3. jeweils eine Gauss-Funktion für drei 2p- Polarisationsfunktionen ($3 \cdot 1 = 3$)

$$\Rightarrow 3 + 1 + 3 = 7$$

$$\text{d.h. : } 6 \cdot 28 + 6 \cdot 7 = 210$$

Entsprechend wird das Ameisensäureamid- Trimer (36 α - und 36 β - Elektronen) aus 180 symmetrieadaptierten Basisfunktionen (zusammengesetzt aus 315 Gaussfunktionen) gebildet.

11.6 Anhang F : Einheiten und Konvertierungsfaktoren

Es ist bis jetzt in der Literatur immer noch üblich, die quadratischen Kraftkonstanten in den Einheiten des cgs-Systems anzugeben :

Kraftkonstante Bedeutung	cgs-System	SI-Einheit	Umrechnung
Streckschwingung K_r, K_{rr}	mdyn/Å	N/m	100 N/m = 1 mdyn/Å
Deformation $K_\alpha, K_{\alpha\alpha}$	mdyn/rad	nN/ rad	10 nN/rad = 1 mdyn/rad
Wechselwirkung 1 u. 2: $K_{r,\alpha}$	mdyn * Å/ rad ²	aJ/ rad ²	1 aJ/ rad ² = 1 mdyn * Å/ rad ²

Alle quantenmechanische Programme führen die Berechnungen in atomic units (au) durch. Es ergeben sich die folgenden Umrechnungsfaktoren .

1.) für IR- und Raman- Intensitäten :

- 1 AMU (Atomic Mass Unit) = $1.6605402 \text{ E}^{-27} \text{ kg}$
- 1 Bohr-Elektron = 2.541765 Debye
- IR-Intensität = $1 \text{ Debye}^2 * \text{Å}^{-2} * \text{AMU}^{-1}$
- Raman- Streuaktivität = $\text{Å}^4 / \text{AMU}$
- 1 esu = $\text{sqrt}(\text{g-cm}^3) / \text{sec}$
- elektrisches Feld = - 1 a.u. = $1.715270\text{E}+07 \text{ esu/cm}^2$; 1 a.u. * 51.4257 = 1 Volt/Meter

IR- Intensitäten werden nach Wilson, Decius, und Cross (Gl. 7.9.25) durch Multiplikation mit dem Faktor 42.255 erhalten [221].

2.) Bei den zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentialen wurden als Konversionsfaktoren verwendet :

- 332.051 = Umrechnungsfaktor auf kcal/mol für den elektrostatischen Anteil
- 4.6136 = Umrechnungsfaktor auf mdyne/Å für den elektrostatischen Anteil
- $6.95024E^{-3}$ = Umrechnungsfaktor auf mdyne/Å für das Buckinghampotential

3.) Rohkonstanten und Konversionsfaktoren [222] [223] [224]:

- Lichtgeschwindigkeit $c = 2.99792458 \cdot 10^{10}$ cm/s (Definition)
- Boltzmann-Konstante $k = R/N_A$
 $= 1.380658 \cdot 10^{-23}$ J/K
 $= 1.380658 \cdot 10^{-16}$ erg/K
- Planck-Konstante $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J s
 $= 6.6260755 \cdot 10^{-27}$ erg s
- Gaskonstante $R = 8.314510$ J/mol/K
 $= 1.987216$ cal/mol/K
- Avogadrozahl $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$ /mol
- Volumen 1 Mol Gas $V_0 = 22.41410$ l/mol (at 1 atm, 25 C)
- 1 Hartree = $4.3597482 \cdot 10^{-18}$ Joules
- 1 J = $1.0 \cdot 10^7$ erg
- 1 kcal = 4.184 kJ (Definition)
- 1 eV = 23.0606 kcal/mol
- 1 a.u. = 27.21135 eV/mol = 627.5096 kcal/mol
- 1 Elektron = $1.602188 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
- $1 \text{ cm}^{-1} = 2.859144$ cal/mol (= $N_A h c / 4.184E^7$)
- 1 atm = $1.01325 \cdot 10^5$ Pa = $1.01325 \cdot 10^6$ dyn/cm² (Definition)
- 1 Bohr = 0.5291772 Å
- Trägheitsmoment I :
 $1 \text{ AMU angstrom}^2 = 1.660540 \cdot 10^{-40}$ g cm²
- Rotationskonstante: A, B, and C (e.g. $A = h/(8\pi^2 I)$) A (in MHz) = $5.053791 \cdot 10^5 / I(\text{in AMU Å}^2)$
A (in cm⁻¹) = $5.053791 \cdot 10^5 / c / I(\text{in AMU Å}^2)$
 $= 16.85763 / I(\text{in AMU Å}^2)$

Literatur

- [1] Glockler G., Wall F.T., J. Chem. Phys. 5, S.813 (1937)
- [2] Wilson E.B. Jr., J. Chem. Phys. 7, S.1047 (1939)
- [3] Crawford B.L. Jr., J. Chem. Phys. 7, S.223 (1939)
- [4] Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. v. R., Pople J. A., Ab initio Molecular Orbital Theory , Wiley : New York (1986)
- [5] Gerratt J., Mills I. M., J. Chem. Phys. 49, 1719 (1968)
- [6] Pulay P., in : Modern Theoretical Chemistry Vol. 4 , Applications of Electronic Structure Theorie. Hrsg. H. F. Schaefer . Plenum New York, S. 153 (1977)
- [7] Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., Binkley J. S., Int. J. Quantum. Chem. Symp. S13 S. 225 (1979)
- [8] Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys. 23, S.69 (1951)
- [9] Weissermel K., Arpe H.-J., Industrielle Organische Chemie, VCH Weinheim, S.254 S.423 (1988)
- [10] Atkins, Peter W., Physikalische Chemie, Weinheim : VCH, (1988)
- [11] Moore, Walter J., Hummel Dieter O., Physikalische Chemie, Berlin (u.a.) : de Gruyter, (1983)
- [12] Barrow, Gordon M., Physikalische Chemie, Wien : Bohmann (u.a.), (1984)
- [13] Pople J.A., Beveridge D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill New York,(1970)
- [14] Weidlein J., Müller U., Dehnicke W., Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart S.44 (1982)
- [15] Herzberg G., Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand, Princeton, (1945)
- [16] Gans P., Vibrating Molecules, Chapman and Hall (Science Paperbacks), London (1975)
- [17] Woodward L.A., Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy. Oxford University Press, Oxford (1972)
- [18] Gans P., in : Clark R.J., Hester R.E. (Ed). Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 3, Heyden, London (1977)
- [19] Böhlig H., Geiseler G., Molekülschwingungen und Kraftkonstanten. Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldiana, Halle (1988)
- [20] Steele D., Theorie of Vibrational Spectroscopy. W.B. Saunders, Philadelphia (1971)

- [21] Weizel W., Lehrbuch der theoretischen Physik I. Springer- Verlag Berlin- Göttingen Heidelberg (1963)
- [22] Bleckmann, P., Keller, D., Breitenbach, P., Walter F.H., Software- Entwicklung in der Chemie 5, Springer- Verlag, Heidelberg, S.169-183 (1991)
- [23] Keller D., Posterpräsentation auf der GDCh-Tagung FTS'91 am 5.9.91 in Lübeck-Travemünde
- [24] Bleckmann, P., Keller, D., Breitenbach, P., GDCh- Mitteilungsblatt Nr. 17, S.5-12 (1990)
- [25] Levine I.N., Quantum Chemistry, 3rd ed., Allyn and Bacon, Boston S.172-192 (1983)
- [26] Slater J.C., Phys. Rev., 34, S.1223 (1929); 35, S.509 (1930)
- [27] Hall G.G., Proc. Roy. Soc. (London), A205, S.541 (1951)
- [28] Pople J.A., Hehre W.J. J. Comput. Phys. 27, S.161-168 (1978)
- [29] Boys S.F., Proc. Roy. Soc. (London), A200, S.542 (1950)
- [30] Komornicki A., Ishida K., Morokuma K., Ditchfield R., Conrad M., Chem. Phys. Lett. 45, S.595-602 (1977)
- [31] Dupuis M., Rys J., King H.F., J. Chem. Phys., 65, S.111 (1976)
- [32] King H.F., Dupuis M., J. Comput. Phys. 21, S.144 (1976)
- [33] Rys J., Dupuis M., King H.F., J. Comput. Chem. 4, S.154-157 (1983)
- [34] Dupuis M., King H.F., Int. J. Quantum Chem. 11, S.613 (1977)
- [35] Salem L., Electrons in Chemical Reactions, Wiley-Interscience, New York, (1982)
- [36] Szabo A., Ostlund N.L., Modern Quantum Chemistry, Macmillan, New York, (1982)
- [37] Møller C., Plesset M.S., Phys. Rev., 46 S.618 (1934)
- [38] Carsky P., Hess B.A. Jr., Schaad L.J., J. Comput. Chem. 5, S.280-287 (1984)
- [39] Pople J.A., Binkley J.S., Seeger R., Int. J. Quant. Chem., 10, S.1 (1976)
- [40] Pople J.A., Seeger R., Krishnan R., Int. J. Quant. Chem., 11, S.165 (1977)
- [41] Clark T., A Handbook of computational Chemistry, J. Wiley & Sons, New York etc., S.241 (1985)
- [42] Mulliken R.S., J. Chem. Phys., 23, S.1833, S.1841, S.2338, S.2343 (1955)
- [43] Löwdin P.O., J. Chem. Phys. 18 S.365 (1950)
- [44] Löwdin P.O., Phys. Rev. 97, S.1474- 1520 (1955)

- [45] Singh U.C., Kollman P.A., *J. Comput. Chem.* 5 S.129 (1984)
- [46] Merz K.M.Jr., *J. Comput. Chem.* 13 S.749(1992)
- [47] Huzinaga S. (Ed.), *Gaussian basis sets for molecular calculations, physical sciences data 16*, ELSEVIER, S.9 (1984)
- [48] Kolos W., *Theoret. Chim. Acta* 51 S.219 (1979)
- [49] Boys S.F., Bernadi F., *Mol. Phys.* 19, S.553 (1970)
- [50] Schlegel H.B., in : *Computational Theoretical Organic Chemistry*, Czismadia I.G. u. Daudel R. (Eds.), Reidel, Holland S.129 (1981)
- [51] Dupuis M., King H.F., *J. Chem. Phys.* 68, S.3998 (1978)
- [52] Takada T., Dupuis M., King H.F. *J. Chem. Phys.* 75, S.332-336 (1981)
- [53] Pulay P. *J. Chem. Phys.* 78, S.5043 (1983)
- [54] Osamura Y., Yamaguchi Y., Saxe P., Fox D.J., Vincent M.A., Schaefer III H.F., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 103, S.183 (1983)
- [55] King H.F., Komornicki A. in "Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties" Pp.Jorgensen J.Simons, Ed. D.Reidel, Dordrecht, S.207-214 (1986)
- [56] Duran M., Yamaguchi Y., Schaefer H.F., *J. Phys. Chem.* 92, S.3070-3075 (1988)
- [57] O' Reilly E. J. Multiplicity of force constants in the vibrational analysis of molecules *J. Chem. Phys.* 48, S. 1086 (1968)
- [58] Bleckmann P. *Z. Naturforsch. Teil A* 29, S.1485 (1974)
- [59] Wiberg, K. B., Walters, V. A., Dailey, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 4860-4867 (1985)
- [60] Pulay P., *Mol. Phys.* 17, S.197 (1969)
- [61] Pulay P., *Mol. Phys.* 18, S.473 (1970)
- [62] Pulay P., *Mol. Phys.* 21, S.329 (1971)
- [63] Pulay P., Meyer W., *Mol. Phys.* 27, S.473 (1974)
- [64] Dewar M.J.S., E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, S.3902-3909 (1985)
- [65] Stewart J.J.P., *J. Comp. Chem.* 10, S.221 (1989)
- [66] Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill New York (1955)
- [67] Schachtschneider J., *Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules. III : Vibrational secular equation programs. Techn. Report 263*, Shell Development Company, Emeryville (1962)

- [68] Bleckmann P. , Wiegeler, W. J. Mol. Struct. 42, S.277 (1977)
- [69] Bleckmann P. , Wiegeler, W. J. Mol. Struct. 61, S.165 (1980)
- [70] Bleckmann P., Thibud M. J. Raman Spectroscopy Vol.12, S.105 (1982)
- [71] Spiekermann M., Bougeard D., Oelichmann H.-J., Schrader B., Theoret. Chim. Acta 54, S.301 (1980)
- [72] Fischer P., Grunenberg A., Bougeard D., Schrader B., J. Mol. Struct. 146, S.51 (1986)
- [73] Schrader B., Spiekermann M., Hecht L., Bougeard D., J. Mol. Struct. 113, S.49 (1984)
- [74] Bleckmann P., Schrader B., Meier W., Takahashi H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, S.1279 (1971)
- [75] Bougeard D., Dissertation, Dortmund (1972)
- [76] Schneider J.R., Dissertation, Dortmund (1974)
- [77] Keller D., Diplomarbeit, Dortmund (1990)
- [78] Breitenbach P., Diplomarbeit, Dortmund (1990)
- [79] Shimanouchi T., Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules, University of Tokyo, Faculty of Science, Tokyo (1968)
- [80] Shimanouchi T., Tsuboi M., Miyazawa T., J. Chem. Phys. 35 S.1597 (1961)
- [81] McQuarrie D.A., Statistical Thermodynamics, Harper and Row, New York (1973)
- [82] Benson S.W., Thermochemical Kinetics, Wiley and Sons, New York (1968)
- [83] Jeffrey G.A., Saenger W., Hydrogen Bonding in biological Structures, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (1991)
- [84] Kutzelnigg W., Einführung in die theoretische Chemie, Bd. 2. Die chemische Bindung, VCH Weinheim S.364 (1993)
- [85] Vinogradov S.N, Linnell R.H., Hydrogen Bonding, van Nostrand, New York (1971)
- [86] Geiseler G., Seidel H., Die Wasserstoffbrückenbindung, Verlag Vieweg, Braunschweig (1977)
- [87] Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. (Eds.), Molecular Vibrations, John Wiley & Sons, Chichester (1980)
- [88] Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., (Eds.), The Hydrogen Bond Vol. 1-3, Elsevier, Amsterdam (1976)
- [89] Pimentel, G.C., Mc Clellan A.L., The Hydrogen Bond, W.H. Freeman & Co., New York (1960)

- [90] Joesten M.D., Schaad, L.J., Hydrogen Bonding, Marcel Dekker Inc., New York (1974)
- [91] Hadzi D., (Ed.), Hydrogen Bonding, Pergamon Press (1959)
- [92] Ohta Y., Nishimoto K., Tanaka H., Baba Y., Kagemoto A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62(8), S.2441-9 (1989)
- [93] Kyogoku Y., Lord R.C., Rich A., Biochim. Biophys. Acta, 179, S.10 (1969)
- [94] Sukhodub L.F., Yanson I.K., Nature(London), 264 S.245 (1976)
- [95] Ohta Y. Tanaka H., Baba Y., Kagemoto A., Nishimoto K., J. Phys. Chem., 90(18), S.4438-42 (1986)
- [96] Kyogoku Y., Lord R.C., Rich A., J. Am. Chem. Soc. 89, S.496 (1967)
- [97] Binford J.S.Jr., Holloway D.M., J. Mol. Biol. 31, S.91 (1968)
- [98] Kuechler E., Derkosch J., Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem., 21B, S.209 (1966)
- [99] Yanson I.K., Teplitsky A.B., Sukhodub L.F., Biopolymers, 18, S.1149 (1979)
- [100] Vanquickenborne L.G., Quantum Chemistry of the Hydrogen Bond, in : Intermolecular Forces, Springer Verl. Heidelberg (1991)
- [101] Ferguson D.M., Kollman P.A., J. Comp. Chem. V. 12, No. 5 S.620-626 (1991)
- [102] Bougeard D., Bleckmann P., Schrader B., Ber. Bunsen Ges., 77 S.1059 (1973)
- [103] Moelwin-Hughes E.A., Physikalische Chemie, Georg Thieme Stuttgart S.182 (1970)
- [104] Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I., The atom atom potential method, Springer Verlag (1987)
- [105] Brooks B.R., Karplus M. et al., J. Comp. Chem.,4, S.187 (1983)
- [106] Weiner S. J., Kollmann P.A. et al., J. Am. Chem. Soc., 106, S.765 (1984)
- [107] Schröder R., Lippincott E.R., J. Phys. Chem. 61, S. 921 (1957)
- [108] Reid C., J. Chem. Phys., 30 S.182 (1959)
- [109] Venkatachalam C.M., Ramachandran G.N., in: Conformation of Biopolymers, (G.N. Ramachandran Ed.) Academic Press, New York, S.83 (1967)
- [110] Barnes A.J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, S. 411 (1978)
- [111] Speckle W., Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Substituenteneffekte auf Wasserstoffbrückenbindungen, Diss. Tübingen (1985)
- [112] Schrem G., Untersuchungen zum Einfluss der Ringgröße auf die Wasserstoffbrückenbindung, Diss. Tübingen (1983)

- [113] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A12, S.1, VCH Weinheim (1989)
- [114] Ohtaki H., Funaki A., Rode B.M., Reibnegger G.J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, S. 2116 (1983)
- [115] Kalman E., Serke I., Palinkas G. et. al., Z. Naturforsch., 38 S. 231 (1983)
- [116] Wiesmann F.J., Neutronenstreuexperimente an flüssigem Formamid zur Bestimmung der Molekülpaarkorrelationsfunktion, Diss. Aachen (1984)
- [117] Siegbahn H., Asplund L., Hamrin K., Karlsson L., Siegbahn K., J. Electron Spectr. Relat. Phenom., 5, S.1059 (1974)
- [118] Dreyfuß M., Pullman A., Theor. Chim. Acta 19, S.20 (1970)
- [119] Dreyfuß M., Maignet B., Pullman A., Theor. Chim. Acta 17, S.109 (1970)
- [120] Jeffrey G.A., Ruble J.R., Mc Mullan R.K., De Frees D.J., Pople J.A., Acta Cryst. B37 S.1885 (1981)
- [121] Stevens, E.D., Acta Cryst. B 34, S.544 (1978)
- [122] Ladell J., Post B., Acta Cryst. 7, S.559 (1954)
- [123] Ottersen T., Acta Chem. Scand. A 29, S.939 (1975)
- [124] Mitchell J.B.O., Price S.L., J. Comp. Chem. V11, No. 10, S.1217–1233 (1990)
- [125] Holms D.R., Bunn C.W., Smith D.J., J. Polym. Sci. 17 S.159 (1955)
- [126] Bunn C.W., Garner E.V., Proc. Roy. Soc. London Ser. A 189, S.39 (1947)
- [127] Hall I.H., Structure of Crystalline Polymers, Elsevier Applied Science Publishers, UK, S.39 (1984)
- [128] Tse John S., Mak Thomas C.W., J. Cryst. Mol. Struct. S.75–80 (1975)
- [129] Daubeny R.de P., Bunn C.W., Brown C.J., Proc. Roy. Soc. (London) A226 S.531 (1954)
- [130] Painter P.C., Coleman M.M., The theorie of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials J. Wiley and Sons S.505 (1982)
- [131] Ward I.M., Chem. Ind. (London) S.905 (1956); Ibid. S.1102 (1957)
- [132] Boerio F.J., Bahl S.K., Mc Graw G.E., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 14, S.1029 (1976)
- [133] Liang C. Y., Krimm S., J. Mol. Spect. 3, S.554 (1959)
- [134] Stach W., Holland– Moritz K., J. Mol.Struct. 60, S.49 (1980)

- [135] Gaussian 92, Revision I, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1992)
- [136] Frisch M, Gaussian 90 User's Guide and Programmer's Reference, Rev. 1, Gaussian Inc. (1991)
- [137] Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A., J. Chem. Phys., 56, S.2257 (1972)
- [138] Hariharan P.C., Pople J.A., Theor. Chim. Acta., 28, S.213 (1973)
- [139] Gordon M.S., Chem. Phys. Lett., 76, S.163 (1980)
- [140] Chandrasekhar J., Clark T., Spitznagel G.W., Schleyer P.v.R., J. Comp. Chem., 4, S.294 (1983)
- [141] Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S., J. Chem. Phys., 80(7), S.3265–3269 (1984)
- [142] Nelder J.A., Mead R., Computer Journal Vol.7 S.308 (1965)
- [143] Press W.H., Flannery B.P. et al. Numerical Recipes Cambridge University Press, Cambridge S.292 (1986)
- [144] Dantzig G.B., Linear Programming and Extensions Princeton N.J.: Princeton University Press (1963)
- [145] Schwefel H.P., Numerische Optimierung von Computer-Modellen mittels der Evolutionsstrategie, Birkhäuser Verlag, Basel (1977)
- [146] Allouche A., Pourcin J., Spectrochimica Acta Vol. 49 A, No. 4 S.571 (1993)
- [147] Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory. Second Edition, Kapitel 6, John Wiley and Sons, New York (1971)
- [148] Salthouse J.A., Ware M.J., Point Group Character Tables and Related Data. Cambridge University Press S.11–24 (1972)
- [149] Martin R.S., Reinsch J.H., Wilkinson J.H., Num. Math. 11, S.181 (1968)
- [150] Smith C.H., Thompson R.H., J. Mol. Spectrosc., 42, S.227 (1972)
- [151] Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Jpn., 33, S.1359 (1960)
- [152] Tanaka Y., Machida K., J. Mol. Spectrosc., 63, S.306 (1976)
- [153] Itoh K., Shimanouchi T., J. Mol. Spectrosc., 42, S.86 (1972)
- [154] Evans J.C., J. Chem. Phys., 22 S.1228 (1958)
- [155] King S.T., J. Phys. Chem., 75, S.405 (1971)
- [156] Hansen E.L., Larsen N.W., Nicolaisen F.M., Chem. Phys. Lett., 69, S.327 (1980)

- [157] Räsänen M., *J. Mol. Struct.*, 101, S.275 (1983)
- [158] Fogarasi G., Balazs A., *J. Mol. Struct. (Theo.)* 133, S.105 (1985)
- [159] Taylor R., Kennard O., Versichel W., *Acta Cryst. B*40 S.280 (1984)
- [160] Clementi E., Habitz P., *J. Phys. Chem.* 87, S. 2815 (1983)
- [161] Singh U. C., Kollmann P. A., *J. Chem. Phys.* 83, S.4033 (1985)
- [162] Ghostscript 2.2 Copyright (C) Aladdin Enterprises, Menlo Park, CA (1991)
- [163] Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.*, 23, S.1997 (1955)
- [164] Kitaigorodsky A.I., *Tetrahedron*, 14, S.230 (1961)
- [165] Hagler A.T., Huler E., Lifson S., *J. Am. Chem. Soc.*, 96:17, S.5319 (1974)
- [166] Bondi A., *J. Phys. Chem.*, 68, S.441 (1964)
- [167] Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 S.939 (1980)
- [168] Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, S.2797 (1982)
- [169] Pietro W.J., Francl M.M., Hehre W.J., Defrees D.J., Pople J.A., Binkley J.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, S.5039 (1982)
- [170] Breitenbach Petra, Dissertation Dortmund (1994)
- [171] Nielsen F.O., Christensen D.H., Rasmussen O.H., *J. Mol. Struct.*, 242, S.273 (1991)
- [172] Kowall Th., *Molekulardynamische Simulation der Hydratation des Kronenethers 18-Krone-6 und der Komplexierung des Kalium-Kations*, Diss. Uni. Dortmund (1992)
- [173] Essmann U., *Molekulardynamische Simulation des aufgedampften amorphen Eises*, Diss. Uni. Dortmund (1991)
- [174] Slater J.C., *Phys. Rev.* 36 S.57 (1930)
- [175] Allinger N.L., Kok R.A., Imam M.R., *J. Comp. Chem.*, 9, S.591 (1988)
- [176] Clark M., Cramer R.D., Opdenbusch N.v., *J. Comp. Chem.*, 10, S.982 (1989)
- [177] Vedani A., *J. Comp. Chem.*, 9, S.269 (1988)
- [178] Burkert U., Allinger N.L., *Molecular mechanics*, Washington DC, American Chemical Society (1982)
- [179] Allerhand A., Schleyer P.v.R., *J. Am. Chem. Soc.* 85, S.1715 (1963)
- [180] Green D., *Hydrogen Bonding by C-H- Groups*, Wiley Interscience, New York (1974)
- [181] Jakes J., Krimm S., *Spectrochim. Acta* 27A, S.19 (1971)

- [182] Hendra P.J., Maddams W.F., Royaud I.A.M., Willis H.A., Zichy V., *Spectrochim. Acta* 46A, No.5 S.747 (1990)
- [183] Jakes J., Krimm S., *Spectrochim. Acta* 27A, S.19 (1971)
- [184] Hendra P.J., Maddams W.F., Royaud I.A.M., Willis H.A., Zichy V., *Spectrochim. Acta* 46A, No.5 S.747 (1990)
- [185] Cobbs W.H., Burton R.L., *J. Polymer Sci.*, 10, S.275 (1953)
- [186] Miller R.G.J., Willis H.A., *J. Polymer Sci.*, 19, S.485 (1956)
- [187] Thompson A.B., Woods D.W., *Nature*, 176, S.78 (1955)
- [188] Sedlacek P., Stokr J., Schneider B., *J. Collect. Czech. Chem. Commun.* 46, S.1646 (1981)
- [189] Schneider B., Sedlacek P., Stokr J. et al. *J. Collect. Czech. Chem. Commun.* 46, S.1658 (1981)
- [190] Krimm S., *Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.* 2 S.52 (1960)
- [191] Bleckmann P., *Habilitationsschrift, Dortmund* (1975)
- [192] Manley T.R., Williams D.A., *J. Polymer Sci.: Polymer Symposia* S.1009 (1969)
- [193] Danz R., Dechant J., Ruscher C., *Faserforschung u. Textiltechnik*, 21 S.503 (1970)
- [194] Miyake A., *J. Polymer Sci.*, 38 S.497 (1959)
- [195] Kitaigorodskii A.I. *Molekularni Kristali* (Nauka, Moskva)(1971)
- [196] Williams D.E., *J. Chem. Phys.* 45, S.3770 (1966)
- [197] Lifson S., Stern P. S., *J. Chem. Phys.* 77 S. 4542 (1982)
- [198] Rasmussen Kjeld, *Potential Energy Functions in Conformational Analysis, Lecture Notes in Chemistry* 37, Springer Verlag (1985)
- [199] Allinger N. L., Yuh Y. H., *QCPE* 13 S. 395 (1981)
- [200] Andose J. D., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.* 96 S. 2168 (1974)
- [201] Engler E. M., Andose J. D., Schleyer P. v. R., *J. Am. Chem. Soc.* 95 S. 8005 (1973)
- [202] Ermer O., Lifson S., *J. Am. Chem. Soc.* 95 S. 4121 (1973)
- [203] Nachbar R.B., Mislow K., Princeton University N.J., *BIGSTRN-3* (1988)
- [204] Rudolph W., Bayer AG. *Vorlesung: Synthetische makromolekulare Verbindungen* (1992)
- [205] Pisani C., Dovesi R., Roetti C., *Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, Lecture Notes in Chemistry, Vol 48, Springer Verlag Heidelberg* (1988)

- [206] Ettliger, E., Regensburg, Univ., Diss., (1987)
- [207] Jotter, R., Kaiserslautern, Univ., Diss., (1984)
- [208] Lindenberger, H., Tübingen, Univ., Diss., (1988)
- [209] Kalischko J., Stabilität und Reaktivität von ortho– chinoiden Schwefel–Heterocyclen mit spezifischem Substitutionsmuster, Dortmund Univ., Diss., (1992)
- [210] Dovesi C., Pisani R., Roetti C., Causa M., Saunders V.R., QCPE Program Nr. 577 CRYSTAL 88 (1989)
- [211] GAMESS US (Version 93), Schmidt M.W, Baldrige K.K., Boatz J.A., Jensen J.H., Koseki S., Gordon M.S., Nguyen K.A., Windus T.L., Elbert S.T., QCPE Bulletin, 10, S.52-54 (1990)
- [212] PC–MODEL, Serena Software Bloomington, PO Box 3076, IN 47402–3076, USA (1989)
- [213] Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P., J. Am. Chem. Soc., 107, S.3902-3909 (1985)
- [214] Dewar M.J.S., Thiel W., J. Am. Chem. Soc., 99, S.4899, (1977)
- [215] Almlof J., Faegri K., Korsell K., J. Comput. Chem. 3, S.385-399 (1982)
- [216] Haser M., Ahlrichs R., J. Comput. Chem. 10, S.104-111 (1989)
- [217] Parr R.G., Yang W., Density– Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, New York (1989)
- [218] Johnson B.G., Gill P.M.W., Pople J.A., J. Chem. Phys. 97(10), S.7846-7848 (1992)
- [219] Ziegler T., Chem. Rev. 91, S.651 (1991)
- [220] Gill P.M.W., Pople J.A., J. Chem. Phys. 98(7) S.5612 (1993)
- [221] Komornicki A., Jaffe R.L., J. Chem. Phys. 71, S.2150-2155 (1979)
- [222] Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Blackwell Scientific Publications Ltd, Oxford, UK, (1987)
- [223] Cohen E.R., Taylor B.N., The 1986 Adjustment of Fundamental Physical Constants, Pergamon Press, Elmsford NY., Vol. 63, (1986)
- [224] Weast R.C., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Company, Boca Raton (1980)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geboren am : 18.02.62
in : Hagen
Eltern : Peter Keller, Chemotechniker (selbst.)
und Annemarie Keller, geb. Brambrink
Geschwister: Peter Keller , Chemotechniker
Familienstand : ledig

Ausbildungsdaten

- 07.69 – 05.73 Grundschule in Hilstrup
- 07.73 – 10.77 städt. Gymnasium in Haltern
- 10.77 – 06.82 Gymnasium Canisianum in Lüdinghausen mit Abiturprüfung
- 07.82 – 10.83 Wehrdienst in Roth und Rheine als Sanitäter
- 10.83 Chemiestudium in Dortmund mit Nebenfach Chemietechnik
- 02.89 Mündliche Diplomprüfung
- 03.89 – 02.90 Diplomarbeit im Fach Organische Chemie
- 03.90 – 05.94 Doktorarbeit im Bereich Organische Chemie der Universität Dortmund

2

Universitätsbibliothek Dortmund

HBZ



1

01425815MM