



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Schwingungsspektroskopie

**Programmsammlung für
Programmrechner Texas Instruments SR 52**

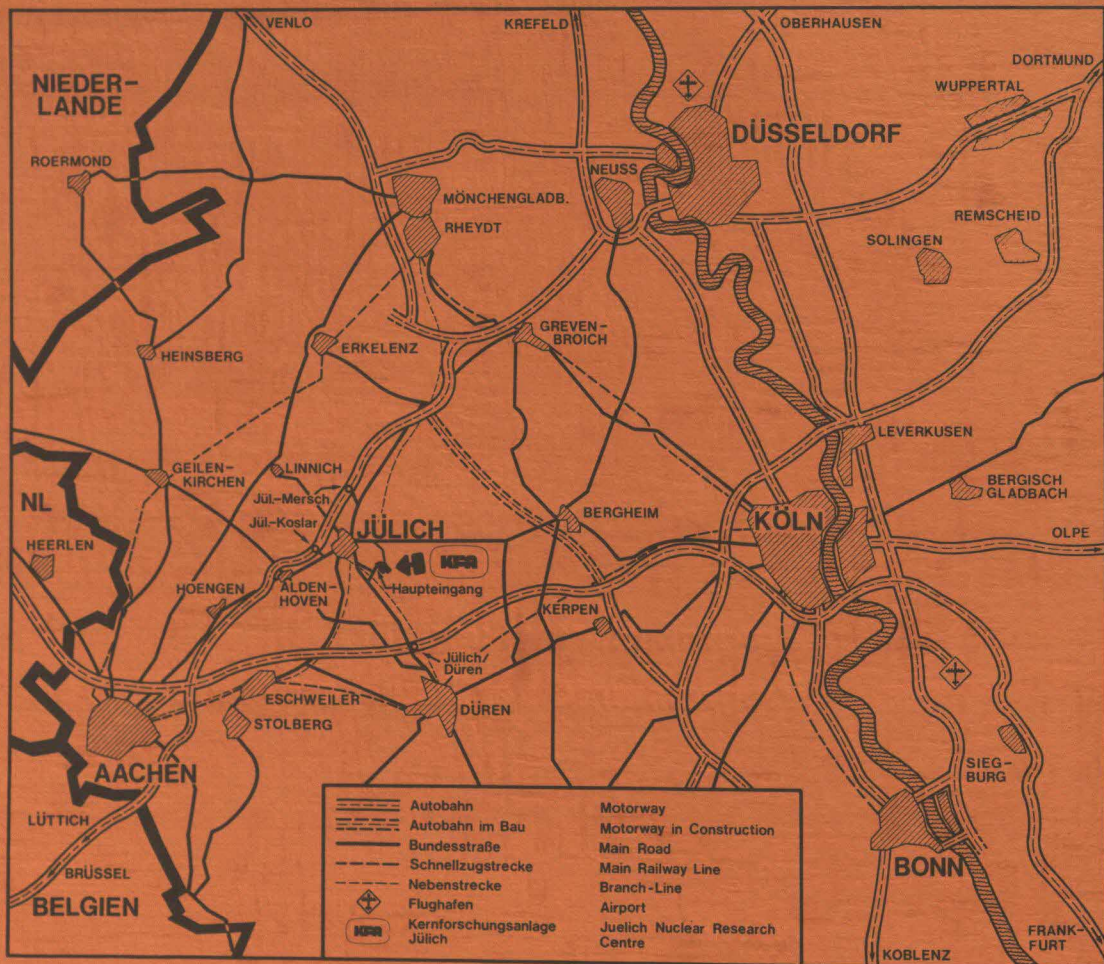
von

A. Fadini

Jül - Spez - 67

Januar 1980

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 67

Institut für Festkörperforschung Jül - Spez - 67

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

Schwingungsspektroskopie

**Programmsammlung für
Programmrechner Texas Instruments SR 52**

von

A. Fadini

Abstract

We present 13 programs for the calculation of vibrational spectroscopic problems applied to small molecules with high symmetry. The programs are compiled for the well known programmable pocket calculator Texas Instruments SR-52. To the special problems, the mathematical formulas, input and output instructions, several numerical examples, literature and the programs with comments are given.

Order $n = 1$: The force constants, isotopic vibrational frequencies and the vibrational amplitudes are calculated for the two mass system XY ($C_{\infty v}$). For the three mass system XY₂ ($D_{\infty h}$) only the force constants and isotopic frequencies are calculated.

Order $n = 2$: For the three mass systems XYZ ($C_{\infty v}$) and XY₂ (C_{2v}) the inverse matrices \underline{G} of the kinetic energy are presented.

For complete sets of data (with isotopic frequencies, Coriolis coupling constants etc.) the complete force constant matrices are calculated.

For non complete sets of data one starts in most cases with diagonal force constant matrices. The complete force constant matrix \underline{F} is calculated with a minimalisation approximation. The eigenvector matrices \underline{L} result from the \underline{G} - \underline{F} - and \underline{N} -matrices. The \underline{N} -matrices are calculated from the \underline{G} - and \underline{F} -matrices or from the \underline{F} - and \underline{L} -matrices respectively.

Order $n = 3$: The matrix \underline{G} of the system XYZ (C_s) is calculated.

For higher orders n , the "isotopic reduction method" for the calculation of single force constants of proper systems is described.

Zusammenfassung

Es werden 13 Programme zur Berechnung schwingungsspektroskopischer Probleme für die Auswertung von Schwingungsspektren von kleinen Molekülsystemen mit hoher Symmetrie zusammengestellt. Die Programme sind für den weit verbreiteten Programmrechner Texas Instruments SR-52 ausgearbeitet. Zu den Problemstellungen sind die Formelsätze, die Eingabe- und Ausgabeanweisungen, verschiedene Zahlenbeispiele, Literatur und die Programme mit Kommentaren angeführt.

Ordnung $n = 1$: Für das Zweimassenmodell XY (C_{2v}) werden die Kraftkonstanten, isotope Frequenzen und Schwingungsamplituden berechnet. Für das Dreimassenmodell XY₂ (D_{3h}) werden nur die Kraftkonstanten und die isotopen Schwingungsfrequenzen angegeben.

Ordnung $n = 2$: Für die Dreimassenmodelle XYZ (C_{2v}) und XY₂ (C_{2v}) werden die inversen Matrizen der kinetischen Energie angegeben.

Für vollständige Datensätze (mit Isotopenfrequenzen, Coriolis-Kopplungen usw.) werden die vollständigen Kraftkonstantenmatrizen berechnet.

Für unvollständige Datensätze geht man vorwiegend von diagonalen Kraftkonstantenmatrizen aus und berechnet nach dem "Verfahren der nächsten Lösung" minimalisierte Kraftkonstantenmatrizen. Die Eigenvektormatrizen L werden aus den G -, F - und N -Matrizen bestimmt. Die Frequenzmatrizen N werden aus den G - und F -Matrizen bzw. aus den F - und L -Matrizen berechnet.

Ordnung $n = 3$: Für das System XYZ (C_s) wird die G -Matrixberechnung durchgeführt.

Für beliebige Ordnung n ist das Isotopenreduktionsverfahren zur Berechnung einzelner Kraftkonstanten isotopenreduktionsfähiger Systeme angegeben.

Vorwort

Diese Programmsammlung zur praktischen Schwingungsspektroskopie entstand in den Jahren 1976 bis 1978 an den Universitäten Marburg, Tübingen und Dortmund. Sie ist für Unterrichtszwecke und zur raschen Erledigung kleinerer Rechenprobleme bei der Auswertung von Schwingungsspektren gedacht.

Anerkennungen

Herzlich danke ich Prof. Dr. Achim Müller, Bielefeld, für den Monat August 1977 zur Zusammenarbeit, wo ich diese Fassung des Programmbuches niederschrieb.

Bestens danke ich auch Privatdozent Dr. J. Müller, Marburg, für die Erstbesorgung eines Texas-Rechners SR 52 und für zahlreiche Gespräche.

Herrn Prof. Stiller danke ich für die Aufnahme dieser Schrift in die Schriftenreihe der KFA Jülich. Ebenso danke ich freundlich Herrn Dr. Mika und Herrn Dr. W. Krasser für ihre Bemühungen zur Drucklegung.

Anmerkungen

Zur Steigerung der Rechengenauigkeit bei Rückrechnungen sind meist mehr Ziffern als notwendig bei den Ergebnissen angegeben; die gültigen Ziffern ergeben sich aus der jeweiligen Meßgenauigkeit.

Nebst den hier dargestellten Verfahren sind noch eine Reihe weiterer auf dem Programmrechner SR 52 programmiert worden, deren Programme handschriftlich vorliegen.

Die Übertragung fast aller Programme auf den Rechner BI 59 geht problemlos.

Weiterhin wird die Übertragung dieser Programme mit der BASIC-Variante des Texas-Rechners SR 52 auf BASIC-Variante entsprechender Programmrechner leicht zu bewältigen sein.

Inhaltsverzeichnis

1. <u>Probleme der Ordnung $n = 1$</u>	1
1.1. <u>Kraftkonstanten oder Schwingungsfrequenzen</u>	
1.1.1. Zweiatomiges System XY bzw. XX	2
1.1.2. Dreiatomiges System $XY_2(\underline{D}_{\infty h})$	5
1.2. <u>Schwingungsamplituden</u>	
1.2.1. Zweiatomiges System XY	12
2. <u>Probleme der Ordnung $n = 2$</u>	17
2.1. <u>G-Matrizen von Einzelsystemen</u>	
2.1.1. Dreiatomiges System XYZ($\underline{C}_{\infty v}$)	18
2.1.2. Dreiatomiges System $XY_2(\underline{C}_{2v})$	23
2.2. <u>Kraftkonstantenberechnungen</u>	28
2.2.1. Vollständige Kraftkonstantenmatrix $\underline{F}_{\text{sym}}$ aus Zusatzdaten	
2.2.2. Näherungslösung von $\underline{F}_{\text{sym}}$ aus Minimalvorschriften nach dem Verfahren der nächsten Lösung	45
2.2.3. Diagonale Kraftkonstantenmatrix $\underline{F}_{\text{diag}}$	57
2.3. <u>Frequenzberechnungen</u>	
2.3.1. Frequenzmatrix \underline{K} aus $\det(\underline{G} \cdot \underline{F} - \lambda \underline{E}) = 0$	63
2.4. <u>Eigenvektormatrixberechnungen - Hauptachsentransformation</u>	
2.4.1. Eigenvektormatrixberechnung	67
2.4.2. Hauptachsentransformation (Frequenzberechnungen)	71
3. <u>Probleme der Ordnung $n = 3$</u>	77
3.1. <u>G-Matrizen von Einzelsystemen</u>	
3.1.1. Dreiatomiges System XYZ(\underline{C}_s)	78
4. <u>Probleme beliebiger Ordnung n</u>	83
4.1. <u>Einzelne Kraftkonstanten</u>	
4.1.1. Einzelne Kraftkonstanten isotopenreduktionsfähiger Systeme	84

1. Probleme der Ordnung $n = 1$

Das Zweimassenmodell führt bei der Lösung des Eigenwertproblems zur Berechnung der Kraftkonstante oder Schwingungsfrequenz oder Schwingungsamplituden auf lineare Gleichungen, die hier programmiert sind. Weiterhin können die hochsymmetrischen Systeme $XY_2(\underline{D}_{\infty h})$, $X_3(\underline{D}_{3h})$, $X_4(\underline{D}_{4h})$, $X_4(\underline{T}_d)$ und $X_6(\underline{O}_h)$ in ihren Eigenwertproblemen auf die Ordnung $n = 1$ reduziert werden. Für das besonders häufig vorkommende System $XY_2(\underline{D}_{\infty h})$ ist deshalb ein Programm erstellt worden.

Kraftkonstante oder Schwingungsfrequenz des Zweimassenmodells

1. Problem

- a.) Die Kraftkonstante f_{XY} des zweiatomigen Molekülsystems X-Y soll aus den Massen m_X und m_Y der Atome X und Y und aus der Schwingungsfrequenz ν_{XY} gemäß der Theorie der kleinen Schwingungen berechnet werden.
- b.) Die Schwingungsfrequenz ν_{XY} des zweiatomigen Molekülsystems X-Y soll aus den Massen m_X und m_Y der Atome X und Y und aus der Kraftkonstanten f_{XY} berechnet werden.

2. Formeln

a.)
$$f_{XY} = 5,89146 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_{XY}^2 \cdot (m_X^{-1} + m_Y^{-1}).$$

Kraftkonstante f_{XY} in $\text{mdyn}/\text{\AA}$,
Massen m_X und m_Y in atomaren Masseneinheiten,
Schwingungsfrequenz als Schwingungswellenzahl in cm^{-1} .

b.)
$$\nu_{XY} = (f_{XY}(m_X^{-1} + m_Y^{-1}) : (5,89146 \cdot 10^{-7}))^{-1/2}.$$

c.)
$$f_{XY}(\text{Molekül}) = f_{XY}(\text{isotopes Molekül}).$$

3. Ein- und Ausgabe

Tastenfolge: Clr, 2nd, read nach Einlegen der Seite A.
(Seite B wird nicht benötigt!)

a.) Dateneingabe für Kraftkonstantenberechnung

$m_X \rightarrow$ A (im Speicher 01 aufrufbar),

$m_Y \rightarrow$ B (im Speicher 02 aufrufbar),

$\nu_{XY} \rightarrow$ C (im Speicher 03 aufrufbar).

Start: Taste E.

Rechenzeit: Etwa 1 Sekunde.

Datenausgabe: Kraftkonstante f_{XY} in der Anzeige und im Speicher 04.

b.) Dateneingabe für Schwingungswellenzahlberechnung

m_X und m_Y wie unter 3.a.

$f_{XY} \rightarrow$ D (im Speicher 04 aufrufbar).

Start: Tasten 2nd, E'.

Rechenzeit: Etwa eine Sekunde.

Datenausgabe: Schwingungswellenzahl ν_{XY} in der Anzeige und im Speicher 05.

Hinweis: Ist die Kraftkonstante f_{XY} für ein zweiatomiges Molekül bereits berechnet und soll aus f_{XY} die Schwingungswellenzahl $\nu_{X,Y}$ des dazu isotopen Moleküls $X'Y$ bestimmt werden, so braucht f_{XY} nicht mehr eingegeben zu werden. Eingegeben werden muß die veränderte Masse $m_{X'}$ des isotopen Atoms X' (Taste A).

4. Zahlenbeispiele

a.) Kraftkonstante f_{CO} von CO

Daten: $m_C = 12,01115 \rightarrow A$; $m_O = 15,9994 \rightarrow B$;

$\nu_{CO} = 2143,16 \text{ cm}^{-1} \rightarrow C$. Start: E.

Ergebnis: $f_{CO} = 18,57 \text{ mdyn/\AA}$.

b.) Schwingungswellenzahl ν_{CO} von ^{13}CO

Daten: $m_{^{13}C} = 13,0033543 \rightarrow A$; $m_O = 15,9994 \rightarrow B$ (wenn die Rechnung nach 4.a. bereits durchgeführt war, braucht es nicht mehr eingegeben zu werden).

$f_{CO} = 18,5651 \text{ mdyn/\AA}$ (Übernahme von 4.a.). Start: E'.

Ergebnis: $\nu_{^{13}CO} = 2095,94 \text{ cm}^{-1}$.

(Experimentell ist $\nu_{^{13}CO} = 2096,07 \text{ cm}^{-1}$.)

Literatur: Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (Wiley, New York 1970), S. 78.)

TITLE Kraftkonstante o. Schwingungs-PAGE _____ OF _____
 PROGRAMMER wellenzahl d. 2-Massen- DATE _____
modell

SR-52
Coding Form 

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS	
000 112	46	LBL	} $m_x \rightarrow 01$		43	RCL			05	5		A m_x	
	11	A				00	0			93	.		B m_y
	42	STO			040 152	01	1						C v_{xy}
	00	0				20	1/x	m_x^{-1}		08	8		D f_{xy}
	01	1				85	+			09	9		E Start
005 117	81	HLT	} $m_y \rightarrow 02$		53	(80	01	1		A'	
	46	LBL				43	RCL			04	4		B'
	12	B			045 157	00	0			06	6		C'
	42	STO				02	2			52	EE		D'
	00	0				20	1/x	m_y^{-1}		94	+/-		E' Start
010 122	02	2	} $v_{xy} \rightarrow 03$		54)		85	07	7		REGISTERS	
	81	HLT				54)			95	=		00
	46	LBL			050 162	95	=	f_{xy}		30	\sqrt{x}	v_{xy}	01 m_x
	13	C				46	LBL	} zusätzliche		42	STO		02 m_y
	42	STO				14	D		liche		00	0	
015 127	00	0	} Start		42	STO	} Eingabe von	90	05	5		04 f_{xy}	
	03	3				00		0	f_{xy}		81	HLT	Anzeige
	81	HLT			055 167	04	4						06
	46	LBL				81	HLT	Anzeige					07
	15	E				46	LBL	Start	095 207				08
020 132	43	RCL	} v_{xy}^2		10	E'						09	
	00	0				43	RCL						10
	03	3			060 172	00	0						11
	40	x^2				01	1						12
	65	x				20	1/x	m_x^{-1}	100 212				13
025 137	05	5	} $m_x^{-1} + m_y^{-1}$		85	+						14	
	93	.				53	(15
	08	8			065 177	43	RCL						16
	09	9				00	0						17
	01	1				02	2		105 217				18
030 142	04	4	} mal		20	1/x	m_y^{-1}					19	
	06	6				54)						FLAGS
	52	EE			070 182	95	=	$m_x^{-1} + m_y^{-1}$					0
	94	+/-				65	x						1
	07	7				43	RCL		110 222				2
035 147	95	=	} $5, 8 \cdot v_{xy}^2$		00	0	f_{xy}					3	
	55	:				04	4						4
	53	(075 187	55	:			TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED			

Kraftkonstanten oder Schwingungsfrequenzen des dreiatomigen Systems $XY_2(D_{\infty h})$

1. Problem

- a.) Die 3 Kraftkonstanten f_{XY} , $f_{XY/XY}$ und f_{YXY} des dreiatomigen Molekülsystems XY_2 der Symmetrie $D_{\infty h}$ werden aus den Massen m_X und m_Y der Atome X und Y und aus den 3 zugeordneten Schwingungsfrequenzen ν_s , ν_{YXY} und ν_{as} gemäß der Theorie der kleinen Schwingungen berechnet.
- b.) Die 3 Schwingungsfrequenzen sollen aus den genannten Massen und Kraftkonstanten berechnet werden.

2. Formeln

$$a.) (f_{XY} + f_{XY/XY}) \cdot \mu_Y = 5,89146 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_s^2 \cdot m_Y = F_{11},$$

$$f_{YXY} = 5,89146 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_{YXY}^2 : (2(\mu_Y + 2\mu_X)) = F_{22},$$

$$f_{XY} - f_{XY/XY} = F_{33} = c \cdot \nu_{as}^2 : (\mu_Y + 2\mu_X),$$

$$f_{XY} = c \cdot 0,5 \cdot (\nu_s^2 \cdot \mu_Y + \nu_{as}^2 : (2(\mu_Y + 2\mu_X))),$$

$$f_{XY/XY} = 0,5 \cdot c \cdot (\nu_s^2 \cdot m_Y - \nu_{as}^2 : (2(\mu_Y + 2\mu_X))).$$

$$b.) \nu_s = c^{-1/2} \cdot (f_{XY} + f_{XY/XY}) \cdot \mu_Y = c^{-1/2} F_{11} G_{11},$$

$$\nu_{as} = c^{-1/2} \cdot (f_{XY} - f_{XY/XY}) \cdot (\mu_Y + 2\mu_X) = c^{-1/2} F_{33} G_{33},$$

$$\nu_{YXY} = c^{-1/2} \cdot f_{YXY} \cdot 2(\mu_Y + 2\mu_X) = c^{-1/2} F_{22} G_{22}.$$

- c.) $f(\text{Molekül}) = f(\text{dazu isotopes Molekül})$
für alle Indizierungen

d.) Einheiten

Kraftkonstanten f in mdyn/\AA ,

Massen m in atomaren Masseneinheiten, μ reziproke Massen,
Schwingungsfrequenzen ν als Schwingungswellenzahlen
in cm^{-1} ,

$$c = 5,89146 \cdot 10^{-7}.$$

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A: Tastenfolge

Clr, 2nd, read;

Magnetkarte, Seite B: Tastenfolge 2nd, read.

a.) Kraftkonstantenberechnungen mit Rückrechnung der Frequenzen

Dateneingabe

$m_X \rightarrow$ STO 19 (im Speicher 19 aufrufbar),

$m_Y \rightarrow$ STO 18 (im Speicher 18 aufrufbar),

$r \rightarrow$ STO 99 (im Speicher 99 aufrufbar),

$v_1 = v_s \rightarrow$ STO 04 (im Speicher 04 aufrufbar),

$v_2 = v_{YXY} \rightarrow$ STO 05 (im Speicher 05 aufrufbar),

$v_3 = v_{as} \rightarrow$ STO 06 (im Speicher 06 aufrufbar).

Start

Taste E'.

Rechenzeit

Etwa 12 Sekunden.

Ergebnis

Zwischenstart

Anzeige (Speicher)

RUN	F_{11} (11)
RUN	F_{22} (12) = f_{YXY}
RUN	F_{33} (13)
RUN	f_{XY} (08)
RUN	$f_{XY/XY}$ (10).

Rückrechnung der Frequenzen

RUN	v_1 (04)
RUN	v_2 (05)
RUN	v_3 (06)

Hinweis

G_{11} (01); G_{22} (02); G_{33} (03).

Eigenwerte $\lambda = c \cdot v^2$: λ_1 (14); λ_2 (15); λ_3 (16).

b.) Frequenzberechnungen aus Kraftkonstanten

Dateneingabe (Speicher)

$m_X \rightarrow$ STO 19,
 $m_Y \rightarrow$ STO 18,
 $r \rightarrow$ STO 99,
 $F_{11} \rightarrow$ STO 11,
 $F_{22} \rightarrow$ STO 12,
 $F_{33} \rightarrow$ STO 13.

(Bei Isotopenrechnungen bleiben die Symmetriekraftkonstanten F_{11} , F_{22} und F_{33} von der vorhergehenden Rechnung in den genannten Speichern stehen und brauchen deshalb nicht eingegeben zu werden.)

Start

Taste D'.

Rechenzeit

Insgesamt etwa 6 Sekunden.

Ergebnis

Zwischenstart

Anzeige (Speicher)

	v_1 (04)
RUN	v_2 (05)
RUN	v_3 (06)

c.) Rechnen mit dem Radius r

Allgemein wird man den Abstand (Radius) $r = 1$ setzen, da r in der Schwingungsgleichung für f_{YXY} herausfällt. Wird r aber für Sonderzwecke benötigt, so ist seine Eingabe in Speicher 99 möglich. Es wird dann der Wert

$$F_{22} = r^2 f_{YXY} = v_{YXY}^2 : (2 r^{-2} (\mu_Y + 2\mu_X))$$

ausgegeben.

4. Zahlenbeispiele

a.) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - Kraftkonstanten und Frequenzrückrechnung

Dateneingabe

$m_X = m_C = 12,000\ 000, \rightarrow$ STO 19,
 $m_Y = m_O = 15,9949149 \rightarrow$ STO 18,
 $r = 1 \rightarrow$ STO 99,
 $\nu_1 = 1354,91\ \text{cm}^{-1} \rightarrow$ STO 04,
 $\nu_2 = 673,00\ \text{cm}^{-1} \rightarrow$ STO 05,
 $\nu_3 = 2396,49\ \text{cm}^{-1} \rightarrow$ STO 06

Ergebnis

E' $F_{11} = 17,29918979\ \text{mdyn/\AA},$
RUN $F_{22} = 0,5821487434\ "$
RUN $F_{33} = 14,76335537\ "$
RUN $f_{XY} = 16,03127258\ "$
RUN $f_{XY/XY} = 1,267917211\ "$

Rückrechnung

RUN $\nu_1 = 1354,91\ \text{cm}^{-1},$
RUN $\nu_2 = 673,00\ \text{cm}^{-1},$
RUN $\nu_3 = 2396,49\ \text{cm}^{-1}.$

b.) $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - Frequenzberechnung aus den Kraftkonstanten von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - Vergleich mit den Experimentalwerten

Dateneingabe

$m_X = m_C = 13,0033543 \rightarrow$ STO 19,

Ergebnis (im Klammern experimentelle Werte)

D' $\nu_1 = 1354,91\ (\text{exakter Wert})\ \text{cm}^{-1},$
RUN $\nu_2 = 653,8456\ (\text{statt } 653,83)\ \text{cm}^{-1},$
RUN $\nu_3 = 2328,283\ (\text{statt } 2328,22)\ \text{cm}^{-1}.$

5. Literatur

Fadini, A., Molekülkraftkonstanten, Verlag: Steinkopff, Darmstadt 1976, S. 248 (Formeln).

Pinchas, S. u. I. Laulicht, Infrared Spectra of Labelled Compounds, Verlag: Academic Press, London 1971, S. 202 (Frequenzen von CO_2).

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000	112	LBL	Eigen-			LBL	Start			STO		A
		x^2	wert			E'	für			0		B
		x^2		040	152	INV	Kraft-			2		C
		x				stflg	kon-			ifflg	Sprung	D
		5				0	stanter	080	192	0	zur Fre-	E
005	117	.				LBL				DMS	quenz-	A'
		8				x!				RCL	berech.	B'
		9		045	157	RCL	G-Ma-			0	Kraft-	C'
		1				1	trix-			4	konstan-	D' Start
		4				8	berech-	085	197	SBR	tenbe-	E' Start
010	122	6				1/x	nungen			x^2	rechnun-	REGISTERS
		EE				STO	G_{11}			STO	gen	00
		+/-		050	162	0				1		01 G_{11}
		7				1				4		02 G_{22}
		=	λ_i			RCL		090	202	:		03 G_{33}
015	127	rtn				1				RCL		04 1
		LBL	Fre-			0				0		05 2
		\sqrt{x}	quenz	055	167	1/x				1		06 3
		:				x				=	F_{11}	07
		5				2		095	207	STO		08 f_{XY}
020	132	.				+				1		09 f_{YXY}
		8				RCL				1		10 $f_{XY/XY}$
		9		060	172	0				HLT		11 F_{11}
		1				1				RCL		12 F_{22}
		4				=	G_{33}	100	212	0		13 F_{33}
025	137	6				STO				5		14 1
		EE				0				SBR		15 2
		+/-		065	177	3				x^2		16 3
		7				x				STO		17
		=	v_i			2		105	217	1		18 m_Y
030	142	\sqrt{x}				:				5		19 m_X
		rtn				(:		FLAGS
		LBL	Start	070	182	RCL				RCL		0 belegt
		D'	für			9				0		1
		stflg	Fre-			9		110	222	2		2
035	147	0	quen-			x^2				=	F_{22}	3
		GTO	zen)		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
		x!		075	187	=	G_{22}					

TITLE Kraftkonstanten $\chi Y_2(\frac{D}{\omega h})$
 PROGRAMMER _____

PAGE B OF _____
 DATE _____

SR-52
Coding Form 

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		STO				HLT				1		A
		1				-				5		B
		2		040 152		RCL				SBR		C
		STO				1				\sqrt{x}	v_2	D
		0				3		080 192		STO		E
005 117		9				=	$f_{XY/XY}$			0		A'
		HLT				STO				5		B'
		RCL		045 157		1				HLT		C'
		0				0				RCL		D'
		6				HLT		085 197		1		E'
010 122		SBR				LBL	Fre-			3		REGISTERS
		x^2				DMS	quenz-			x		00
		STO		050 162		RCL	berech-			RCL		01
		1				1	nungen			0		02
		6				1		090 202		3		03
015 127		:				:				=		04
		RCL				RCL				STO		05
		0		055 167		1				1		06
		3				8				6		07
		=	F_{33}			=		095 207		SBR		08
020 132		STO				STO				\sqrt{x}	v_3	09
		1				1				STO		10
		3		060 172		4				0		11
		HLT				SBR				6		12
		RCL				\sqrt{x}	v_1	100 212		HLT		13
025 137		1				STO						14
		1				0						15
		+		065 177		4						16
		RCL				HLT						17
		1				RCL		105 217				18
030 142		3				1						19
		=				2						FLAGS
		:		070 182		x						0
		2				RCL						1
		=	f_{xy}			0		110 222				2
035 147		STO				2						3
		0				=						4
		8		075 187		STO						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

Programmausdruck

000	46	055	20	110	02	165	55
001	40	056	65	111	95	166	43
002	40	057	02	112	42	167	01
003	65	058	85	113	01	168	08
004	05	059	43	114	02	169	95
005	93	060	00	115	42	170	42
006	08	061	01	116	00	171	01
007	09	062	95	117	09	172	04
008	01	063	42	118	81	173	51
009	04	064	00	119	43	174	30
010	06	065	03	120	00	175	42
011	52	066	65	121	06	176	00
012	94	067	02	122	51	177	04
013	07	068	55	123	40	178	81
014	95	069	53	124	42	179	43
015	56	070	43	125	01	180	01
016	46	071	09	126	06	181	02
017	30	072	09	127	55	182	65
018	55	073	40	128	43	183	43
019	05	074	54	129	00	184	00
020	93	075	95	130	03	185	02
021	08	076	42	131	95	186	95
022	09	077	00	132	42	187	42
023	01	078	02	133	01	188	01
024	04	079	60	134	03	189	05
025	06	080	00	135	81	190	51
026	52	081	37	136	43	191	30
027	94	082	43	137	01	192	42
028	07	083	00	138	01	193	00
029	95	084	04	139	85	194	05
030	30	085	51	140	43	195	81
031	56	086	40	141	01	196	43
032	46	087	42	142	03	197	01
033	19	088	01	143	95	198	03
034	50	089	04	144	55	199	65
035	00	090	55	145	02	200	43
036	41	091	43	146	95	201	00
037	29	092	00	147	42	202	03
038	46	093	01	148	00	203	95
039	10	094	95	149	08	204	42
040	22	095	42	150	81	205	01
041	50	096	01	151	75	206	06
042	00	097	01	152	43	207	51
043	46	098	81	153	01	208	30
044	29	099	43	154	03	209	42
045	43	100	00	155	95	210	00
046	01	101	05	156	42	211	06
047	08	102	51	157	01	212	81
048	20	103	40	158	00		
049	42	104	42	159	81		
050	00	105	01	160	46		
051	01	106	05	161	37		
052	43	107	55	162	43		
053	01	108	43	163	01		
054	09	109	00	164	01		

Schwingungsamplituden eines Zweimassenmodells

1. Problem

Die mittlere Schwingungsamplitude $u(X-Y)$ eines zweiatomigen Molekülsystems $X-Y$ soll aus den Atommassen m_X und m_Y , der Schwingungsfrequenz ν_{XY} und der Temperatur T für die harmonische Näherung berechnet werden.

2. Formeln

$$u(X-Y) = (16,85748 \cdot (m_X^{-1} + m_Y^{-1}) \cdot \nu_{XY}^{-1} \cdot \coth(0,719399 \cdot \nu_{XY} \cdot T^{-1}))^{1/2}.$$

Atommassen m_X und m_Y in atomaren Masseneinheiten,
Schwingungswellenzahl ν_{XY} in cm^{-1} ,

Temperatur T (absolut) in Grad Kelvin,

mittlere Schwingungsamplitude $u(X-Y)$ in Å .

Hinweis: Für $T = 0$ ist wegen $\coth(\infty) = 1$

$$u(X-Y) = (16,85748 \cdot (m_X^{-1} + m_Y^{-1}) \cdot \nu_{XY}^{-1})^{1/2}.$$

Diese Formel gilt auch näherungsweise für große ν_{XY} (ab 1000 cm^{-1} mit etwa 2-stelliger Genauigkeit bei Zimmertemperaturen)

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolgen
CLR, 2nd read.

Magnetkarte, Seite B, Tasten 2nd read.

Dateneingabe

m_X → A (im Speicher 01 als m_X^{-1} aufrufbar),

m_Y → B (im Speicher 02 als m_Y^{-1} aufrufbar),

ν_{XY} → C (im Speicher 03 aufrufbar),

T → D (im Speicher 04 aufrufbar).

Start: Taste E.

Rechenzeit: Für $T > 0$ etwa 4 Sekunden, für $T = 0$ etwa 2 Sekunden.

Datenausgabe

Mittlere Schwingungsamplitude in der Anzeige und im Speicher 05. (Dazu mittlere quadratische Schwingungsamplitude $(u(X-Y))^2$)

im Speicher 06 aufrufbar.)

4. Zahlenbeispiel: $u(0-0)$ von O_2

Daten: $m_0 = 15,9994 \rightarrow A$ und $\rightarrow B$;

$v_{00} = 1580,36 \text{ cm}^{-1} \rightarrow C$,

$T = 300 \rightarrow D$.

Start: E.

Ergebnis: Mittlere Schwingungsamplitude $u(0-0) = 0,036_5 \text{ \AA}$.

Vergleich: Experimenteller Wert aus Elektronenbeugungsversuchen $u_{\text{exp}}(0-0) = 0,038 \text{ \AA}$ (siehe 5. Literatur).

Hinweis: Für $T = 0^\circ$ ist $u(0-0) = 0,036_5 \text{ \AA}$; für $T = 1000^\circ$ ist $u(0-0) = 0,040_5 \text{ \AA}$.

5. Literatur

Cyvin, S., Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Verlag: Elsevier Amsterdam 1968, S. 75-79, 90, 93, 100, 167, 199.

TITLE Schwingungsamplituden e. 2-Massenmodells OF A
 PROGRAMMER _____ DATE _____

SR-52
Coding Form 

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS	
000	112	LBL	} m_x^{-1}			0				RCL		A m_x	
		A					4				0		B m_y
		1/x			040	152	x	$v_{xy}:T$			2		C v_{xy}
		STO					.)	$m_x^{-1} + m_y^{-1}$	D T
		0				7		080	192)		E Start	
005	117	1	} m_y^{-1}			1				:		A'	
		HLT					9				RCL		B'
		LBL			045	157	3				0		C'
		B					9				3		D'
		1/x				9		085	197	x	$m_x^{-1} + m_y^{-1}$	E'	
010	122	STO	} v_{xy}			=	0,7..			1		REGISTERS	
		0					STO	$v_{xy}:T$			6		00
		2			050	162	0				.		01 m_x^{-1}
		HLT					7				8		02 m_y^{-1}
		LBL				x^2	zur	090	202	5		03 v_{xy}	
015	127	C	} XY			\sqrt{x}	Verhin-			7		04 T	
		STO					-	derung			4		05 $u(X-Y)$
		0			055	167	2	von Be-			8		06 $u^2(X-Y)$
		3					2	reichs-			=	16,8...	07 0,71..
		HLT				7	über-	095	207	x^2		08	
020	132	LBL	} T			.	schrei-			\sqrt{x}	$u^2(X-Y)$	09	
		D					9	tung			STO		10
		STO			060	172	5				0		11
		0					5				6		12
		4				=		100	212	\sqrt{x}	$u(X-Y)$	13	
025	137	HLT	} Start			ifpos				STO		14	
		LBL					2'				0		15
		E			065	177	SBR	coth()			5		16
		RCL					1'				HLT	Anzeige	17
		0				x		105	217	GTO	Wegsprung	18	
030	142	4	} Bei 0 Sprung			LBL				2	0 ..0..	19	
		ifzrp					2'				2	Aufleuch-	FLAGS
		2'			070	182	(3	ten	0
		RCL					(LBL	Unter-	1
		0				RCL		110	222	1'	pro-	2	
035	147	3	} gramm			0				(3	
		:					1						4
		RCL			075	187	+		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				

TITLE Schwingungsamplituden eines PAGE OF B
 PROGRAMMER Zweimassenmodells DATE

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000	112	(coth									A
		RCL										B
		0		040	152							C
		7										D
		INV						080	192			E
005	117	lnx	e^x									A'
		+										B'
		(045	157							C'
		RCL										D'
		0						085	197			E'
010	122	7										REGISTERS
		+/-										00
		INV		050	162							01
		lnx	e^{-x}									02
)						090	202			03
015	127)	$e^x + e^{-x}$									04
		:										05
		(055	167							06
		(07
		RCL						095	207			08
020	132	0										09
		7										10
		INV		060	172							11
		lnx	e^x									12
		-						100	212			13
025	137	(14
		RCL										15
		0		065	177							16
		7										17
		+/-						105	217			18
030	142	INV										19
		lnx	e^{-x}									FLAGS
)	↓	070	182							0
)	$e^x - e^{-x}$									1
)	↓					110	222			2
035	147)	coth(x)									3
		rtn						TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
				075	187							

Programmausdruck

000 46	055 02	110 87
001 11	056 02	111 53
002 20	057 07	112 53
003 42	058 93	113 43
004 00	059 09	114 00
005 01	060 05	115 07
006 81	061 05	116 22
007 46	062 95	117 23
008 12	063 80	118 85
009 20	064 88	119 53
010 42	065 51	120 43
011 00	066 87	121 00
012 02	067 65	122 07
013 81	068 46	123 94
014 46	069 88	124 22
015 13	070 53	125 23
016 42	071 53	126 54
017 00	072 43	127 54
018 03	073 00	128 55
019 81	074 01	129 53
020 46	075 85	130 53
021 14	076 43	131 43
022 42	077 00	132 00
023 00	078 02	133 07
024 04	079 54	134 22
025 81	080 54	135 23
026 46	081 55	136 75
027 15	082 43	137 53
028 43	083 00	138 43
029 00	084 03	139 00
030 04	085 65	140 07
031 90	086 01	141 94
032 88	087 06	142 22
033 43	088 93	143 23
034 00	089 08	144 54
035 03	090 05	145 54
036 55	091 07	146 54
037 43	092 04	147 54
038 00	093 08	148 56
039 04	094 95	149 00
040 65	095 40	150 00
041 93	096 30	151 00
042 07	097 42	152 00
043 01	098 00	
044 09	099 06	
045 03	100 30	
046 09	101 42	
047 09	102 00	
048 95	103 05	
049 42	104 81	
050 00	105 41	
051 07	106 02	
052 40	107 02	
053 30	108 03	
054 75	109 46	

2. Probleme der Ordnung $n = 2$

Sämtliche Programme von Problemen der Ordnung $n = 2$ sind in ihrer Speicherbenützung so verfasst, daß die Ergebnisse eines Programmes von einem weiteren Programm sofort übernommen werden können. Hierfür werden die Speicher wie folgt benützt:

Speicher	Inhalt
01	g_{11} oder G_{11}
02	g_{22} oder G_{22}
03	g_{12} oder G_{12}
04	v_1
05	v_2
06	g'_{11} oder G'_{12} (Isotop) oder $f_{11,n}$ (Ausgangswerte)
07	g'_{22} oder G'_{22} oder $f_{22,n}$
08	g'_{12} oder G'_{12} oder $f_{12,n}$
09	v'_1
10	v'_2
11	f_{11} oder F_{11}
12	f_{22} oder F_{22}
13	f_{12} oder F_{12}
14	λ_1
15	λ_2
16	L_{11} (bei Isotopen: λ'_1)
17	L_{21} (bei Isotopen: λ'_2)
18	L_{12}
19	L_{22}

Folgende Programme liegen vor: G-Matrixberechnung für 2 Einzelsysteme, Kraftkonstantenberechnungen, Frequenzberechnungen, Eigenvektormatrixberechnungen.

Berechnung der G-Matrix für das System XYZ(C_{∞v})

1. Problem

Die inverse Matrix der kinetischen Energie \underline{G} des Systems XYZ(C_{∞v}) soll aus den 3 Massen m_X , m_Y und m_Z der Atome X, Y und Z und aus den beiden Gleichgewichtsabständen r_{XY} und r_{YZ} berechnet werden.

2. Formeln

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & 0 \\ g_{12} & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_X + \mu_Y & -\mu_Y & 0 \\ -\mu_Y & \mu_Y + \mu_Z & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix},$$

$$g_{33} = \mu_X / r_{XY}^2 + \mu_Z / r_{YZ}^2 + \mu_Y (r_{XY}^{-2} + r_{YZ}^{-2} + 2 r_{YX}^{-1} r_{YZ}^{-1}),$$

$$\mu_i = m_i^{-1} \quad \text{für } i = 1, 2 \text{ und } 3.$$

Atommassen in atomaren Masseneinheiten,

Gleichgewichtsabstände in Å,

\underline{G} -Matrixelemente g_{11} , g_{22} , g_{12} und g_{33} in reziproken atomaren Masseneinheiten. (Bei dieser Auffassung werden die Gleichgewichtsabstände als dimensionslose Größen aufgefasst.)

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge: CLR, 2nd read; Magnetkarte Seite B, Tasten: 2nd read.

Dateneingabe

(unabhängig von der Reihenfolge)

$m_X \rightarrow A$ (im Speicher 19 aufrufbar),

$m_Y \rightarrow B$ (im Speicher 18 aufrufbar),

$m_Z \rightarrow C$ (im Speicher 00 aufrufbar),

$r_{XY} \rightarrow D$ (im Speicher 99 aufrufbar),

$r_{YZ} \rightarrow E$ (im Speicher 98 aufrufbar),

Ergebnis

Start: E' g_{11} Anzeige (Speicher 01)
RUN g_{22} Anzeige (Speicher 02)
RUN g_{12} Anzeige (Speicher 03).

Oder nach Bedarf zur Berechnung von g_{33} :

Start: D' g_{11} Anzeige (Speicher 01)
RUN g_{22} Anzeige (Speicher 02)
RUN g_{12} Anzeige (Speicher 03)
RUN g_{33} Anzeige (Speicher 04)

Hinweis: Beim Start mit E' wird der Speicher 04 nicht belegt. Dies ist für die Weiterverarbeitung mit den Verfahren zur Berechnung der Kraftkonstanten von Bedeutung, damit die Schwingungswellenzahl ν_1 in Speicher 04 nicht überschrieben wird.

Rechenzeit: Insgesamt etwa 7 Sekunden.

4. Zahlenbeispiel: BrCN

<u>Dateneingabe</u>	<u>Anzeige</u>
$m_{\text{Br}} = 79,909 \rightarrow \text{A}$	79.909
$m_{\text{C}} = 12,01115 \rightarrow \text{B}$	12,01115
$m_{\text{N}} = 14.0067 \rightarrow \text{C}$	14.0067
$r_{\text{BrC}} = 1,789 \text{ \AA} \rightarrow \text{D}$	1.789
$r_{\text{CN}} = 1,158 \text{ \AA} \rightarrow \text{E}$	1.158

Ergebnis: g_{11} , g_{22} und g_{12}

Start: E' $g_{11} = 0.0957702096$
RUN $g_{22} = 0.1546503788$
RUN $g_{12} = -0.0832559747$

Ergebnis: g_{11} , g_{22} , g_{12} und g_{33}

Start: D' $g_{11} = 0.0957702096$
RUN $g_{22} = 0.1546503788$
RUN $g_{12} = -0.0832559747$
RUN $g_{33} = 0.2256271033$

5. Literatur

Wilson, E.B., Jr., J.C. Decius u. P.C. Cross, Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Verlag: McGraw-Hill, New York 1955, S.63.
Siebert, H., Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Verlag: Springer, Berlin 1966, S.47.

TITLE G-Matrix von XYZ(C_{oo}v)
 PROGRAMMER _____

PAGE A OF _____
 DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		LBL	Eingabe			E'	Start ..g ₁₂			0		A m _x
		A				stflg				2		B m _y
		STO	m _x	040 152		0				2	Berech-	C m _z
		1				LBL				:	nung	D r _{xy}
		9				1'		080 192		RCL	von	E r _{yz}
005 117		HLT				RCL				9	g ₃₃	A'
		LBL				1				9		B'
		B		045 157		8				:		C'
		STO	m _y			1/x				RCL		D'Start
		1				STO		085 197		9		E'Start
010 122		8				0				8		REGISTERS
		HLT				3	4			+		00 m _z
		LBL		050 162		+				(01 g ₁₁
		C				(RCL		02 g ₂₂
		STO	m _z			RCL		090 202		9		03 g ₁₂
015 127		0				1				9		04 g ₃₃
		0				9				x ²		05
		HLT		055 167		1/x				1/x		06
		LBL))		07
		D	r _{xy}			=	g ₁₁	095 207		+		08
020 132		STO				STO				(09
		9				0				RCL		10
		9		060 172		1				9		11
		HLT				HLT				8		12
		LBL				RCL		100 212		x ²		13
025 137		E				0				1/x		14
		STO	r _{yz}			0)		15
		9		065 177		1/x				=		16
		8				+				x		17
		HLT				RCL		105 217		RCL		18 m _y
030 142		LBL	Start			0				0		19 m _x
		D'	..g ₃₃			3	4			3		FLAGS
		INV		070 182		=	g ₂₂			+		0 besetzt
		stflg				STO				(1
		0				0		110 222		RCL		2
035 147		GTO				2				9		3
		1'				HLT						4
		LBL		075 187		ifflg						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		8				RCL						A
		x ²				0						B
		1/x		040 152		3						C
		:				+/-	g ₁₂					D
		RCL				STO		080 192				E
005 117		0				0						A'
		0				3						B'
)		045 157		HLT						C'
		+				INV	Rück-					D'
		(← ifflg	sprung für	085 197				E'
010 122		RCL				0	Ausdruck					REGISTERS
		9				3'	von g ₃₃					00
		9		050 162								01
		x ²										02
		1/x						090 202				03
015 127		:										04
		RCL										05
		1		055 167								06
		9										07
)						095 207				08
020 132		=	g ₃₃									09
		STO										10
		0		060 172								11
		4	g ₃₃									12
		GTO						100 212				13
025 137		2'										14
		LBL										15
		3'		065 177								16
		RCL										17
		0						105 217				18
030 142		4	g ₃₃									19
		HLT										FLAGS
		GTO	Weg-	070 182								0
		2	sprung									1
		2	0. - 0.					110 222				2
035 147		3	Aufleuch-									3
		ten										4
		LBL										
		2'		075 187								

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

Programmausdruck

000 46	055 20	110 43
001 11	056 54	111 09
002 42	057 95	112 08
003 01	058 42	113 40
004 09	059 00	114 20
005 81	060 01	115 55
006 46	061 81	116 43
007 12	062 43	117 00
008 42	063 00	118 00
009 01	064 00	119 54
010 08	065 20	120 85
011 81	066 85	121 53
012 46	067 43	122 43
013 13	068 00	123 09
014 42	069 03	124 09
015 00	070 95	125 40
016 00	071 42	126 20
017 81	072 00	127 55
018 46	073 02	128 43
019 14	074 81	129 01
020 42	075 60	130 09
021 09	076 00	131 54
022 09	077 88	132 95
023 81	078 02	133 42
024 46	079 55	134 00
025 15	080 43	135 04
026 42	081 09	136 41
027 09	082 09	137 88
028 08	083 55	138 46
029 81	084 43	139 89
030 46	085 09	140 43
031 19	086 08	141 00
032 22	087 85	142 04
033 50	088 53	143 81
034 00	089 43	144 41
035 41	090 09	145 02
036 87	091 09	146 02
037 46	092 40	147 03
038 10	093 20	148 46
039 50	094 54	149 88
040 00	095 85	150 43
041 46	096 53	151 00
042 87	097 43	152 03
043 43	098 09	153 94
044 01	099 08	154 42
045 08	100 40	155 00
046 20	101 20	156 03
047 42	102 54	157 81
048 00	103 95	158 22
049 03	104 65	159 60
050 85	105 43	160 00
051 53	106 00	161 89
052 43	107 03	
053 01	108 85	
054 09	109 53	

Berechnung der \underline{G} -Matrix für das System $XY_2(\underline{C}_{2v})$

1. Problem

Die inverse Matrix der kinetischen Energie \underline{G} des Systems $XY_2(\underline{C}_{2v})$ soll aus den 3 Massen m_X und m_Y der Atome X und Y, aus dem Gleichgewichtsabstand $r_{XY} = r$ und aus dem Gleichgewichtswinkel α berechnet werden.

2. Formeln

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & 0 \\ g_{12} & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix}$$

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} \mu_X(1+\cos\alpha)+\mu_Y & -\sqrt{2} r^{-1} \mu_X \sin\alpha & 0 \\ -\sqrt{2} r^{-1} \mu_X \sin\alpha & 2r^{-2}(\mu_Y+\mu_X(1-\cos\alpha)) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_Y+\mu_X(1-\cos\alpha) \end{pmatrix},$$

$$\mu_i = m_i^{-1} \quad \text{für } i = 1, 2 \text{ und } 3.$$

Atommassen in atomaren Masseneinheiten,

Gleichgewichtsabstände r in Å,

\underline{G} -Matrixelemente g_{11} , g_{22} , g_{12} und g_{33} in reziproken atomaren Masseneinheiten.

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge:
CLR, 2nd read; Magnetkarte Seite B, Tasten: 2nd read.

Dateneingabe

(unabhängig von der Reihenfolge)

$m_X \rightarrow A$ (im Speicher 19 aufrufbar),

$m_Y \rightarrow B$ (im Speicher 18 aufrufbar),

$\alpha \rightarrow C$ oder $\rightarrow A'$ (im Speicher 00 aufrufbar),

$r \rightarrow D$ oder E (im Speicher 99 aufrufbar).

Ergebnis

Berechnung von g_{11} , g_{22} und g_{12}

<u>Start: E'</u>	g_{11} Anzeige (Speicher 01)
RUN	g_{22} Anzeige (Speicher 02)
RUN	g_{12} Anzeige (Speicher 03)

Berechnung von g_{11} , g_{22} , g_{12} und g_{33}

<u>Start: D'</u>	g_{11} Anzeige (Speicher 01)
RUN	g_{22} Anzeige (Speicher 02)
RUN	g_{12} Anzeige (Speicher 03)
RUN	g_{33} Anzeige (Speicher 04)

Hinweis: Beim Start mit E' wird der Speicher 04 nicht belegt.

Rechenzeit: Insgesamt maximal 6 Sekunden.

4. Zahlenbeispiel: NO_2

<u>Dateneingabe</u>	<u>Anzeige</u>
$m_X = m_N = 14,0067 \rightarrow A$	14.0067
$m_Y = m_O = 15,9994 \rightarrow B$	15.9994
$\alpha = 134,3^\circ \rightarrow C \text{ oder } A'$	134.3
$r = 1,197 \text{ \AA} \rightarrow D \text{ oder } E$	1.197

Ergebnis: g_{11} , g_{22} und g_{12}

<u>Start: E'</u>	$g_{11} = 0.0840338048$
RUN	$g_{22} = 0.2565027035$
RUN	$g_{12} = -0.0603686729$

Ergebnis: g_{11} , g_{22} , g_{12} und g_{33}

<u>Start: D'</u>	$g_{11} = 0.0840338048$
RUN	$g_{22} = 0.2565027035$
RUN	$g_{12} = -0.0603686729$
RUN	$g_{33} = 0.1837596911$

5. Literatur

Siebert, H., Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Verlag: Springer, Berlin 1966, S. 28 (G-Matrix von $\text{XY}_2(\text{C}_{2v})$), S. 50 (r und α von NO_2).

TITLE G-Matrix von XY₂(C_{2v})
 PROGRAMMER _____

PAGE A OF _____
 DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		LBL				0				+		A m _x
		A				LBL				(B m _y
		STO	m _x	040 152		l'				RCL		C α
		1				RCL				1		D r
		9				0		080 192		8		E r
005 117		HLT				0				1/x		A' α
		LBL				cos)		B'
		B		045 157		+				=	g ₃₃	C'
		STO	m _y			1				if flg		D' Start
		1				=		085 197		0		E' Start
010 122		8				:				2'		REGISTERS
		HLT				RCL				STO		00 α
		LBL		050 162		1				0		01 g ₁₁
		C				9				4		02 g ₂₂
		LBL				+		090 202		LBL		03 g ₁₂
015 127		A'				(2'		04 g ₃₃
		STO	α			RCL				x		05
		0		055 167		1				2		06
		0				8				:		07
		HLT				1/x		095 207		(08
020 132		LBL)				RCL		09
		D				=	g ₁₁			9		10
		LBL		060 172		STO				9		11
		E				0				x ²		12
		STO	r			1		100 212)		13
025 137		9				HLT				=	g ₂₂	14
		9				RCL				STO		15
		HLT		065 177		0				0		16
		LBL	Start			0				2		17
		D'				cos		105 217		HLT		18 m _y
030 142		INV				+/-				RCL		19 m _x
		STflg				+				0		FLAGS
		0		070 182		1				0		0besetzt
		GTO				=				sin		1
		1'				:		110 222		:		2
035 147		LBL	Start			RCL				RCL		3
		E'				1						4
		Stflg		075 187		9						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

TITLE G-Matrix von $XY_2(G_{2v})$
 PROGRAMMER _____

PAGE B OF _____
 DATE _____

SR-52
Coding Form 

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		1										A
		9										B
		:		040 152								C
		RCL										D
		9						080 192				E
005 117		9										A'
		x										B'
		(045 157								C'
		2										D'
		\sqrt{x}						085 197				E'
010 122)										REGISTERS
		=	ξ_{12}									00
		+/-		050 162								01
		STO										02
		0						090 202				03
015 127		3										04
		HLT										05
		if flg		055 167								06
		0										07
		3'						095 207				08
020 132		RCL	ξ_{33}									09
		0	Aus-									10
		4	gabe	060 172								11
		HLT										12
		LBL						100 212				13
025 137		3'										14
												15
				065 177								16
												17
								105 217				18
030 142												19
												FLAGS
				070 182								0
												1
								110 222				2
035 147												3
												4
				075 187				TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				

Programmausdruck

000	46	055	01	110	55
001	11	056	08	111	43
002	42	057	20	112	01
003	01	058	54	113	09
004	09	059	95	114	55
005	81	060	42	115	43
006	46	061	00	116	09
007	12	062	01	117	09
008	42	063	81	118	65
009	01	064	43	119	53
010	08	065	00	120	02
011	81	066	00	121	30
012	46	067	33	122	54
013	13	068	94	123	95
014	46	069	85	124	94
015	16	070	01	125	42
016	42	071	95	126	00
017	00	072	55	127	03
018	00	073	43	128	81
019	81	074	01	129	60
020	46	075	09	130	00
021	14	076	85	131	89
022	46	077	53	132	43
023	15	078	43	133	00
024	42	079	01	134	04
025	09	080	08	135	81
026	09	081	20	136	46
027	81	082	54	137	89
028	46	083	95		
029	19	084	60		
030	22	085	00		
031	50	086	88		
032	00	087	42		
033	41	088	00		
034	87	089	04		
035	46	090	46		
036	10	091	88		
037	50	092	65		
038	00	093	02		
039	46	094	55		
040	87	095	53		
041	43	096	43		
042	00	097	09		
043	00	098	09		
044	33	099	40		
045	85	100	54		
046	01	101	95		
047	95	102	42		
048	55	103	00		
049	43	104	02		
050	01	105	81		
051	09	106	43		
052	85	107	00		
053	53	108	00		
054	43	109	32		

Berechnung der Kraftkonstantenmatrix $\underline{F}_{\text{sym}}$ der Ordnung $n = 2$
aus vollständigen Datensätzen von Schwingungsfrequenzen

1. Problem

Die beiden Lösungen der Kraftkonstantenmatrix $\underline{F}_{\text{sym}}$ der Ordnung $n = 2$ sollen aus den Schwingungsfrequenzen des Moleküls und des dazu isotopen Moleküls formelmäßig berechnet werden.

In einer Variante sollen auch noch die Datensätze von Zentrifugaldehnungseffekten, Coriolis-Kopplungen, Schwingungsamplituden usw. miteinbezogen werden.

2. Formelsatz

$$\underline{F}^+ = \begin{pmatrix} f_{11}^+ & f_{12}^+ \\ f_{12}^+ & f_{22}^+ \end{pmatrix}, \quad \underline{F}^- = \begin{pmatrix} f_{11}^- & f_{12}^- \\ f_{12}^- & f_{22}^- \end{pmatrix},$$

$$f_{11}^{\pm} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A},$$

$$f_{22}^{\pm} = \frac{K_6 - K_4 f_{11}^{\pm}}{K_5}$$

$$f_{12}^{\pm} = \frac{K_2 - g_{11} f_{11}^{\pm} - g_{22} f_{22}^{\pm}}{2g_{12}}$$

$$K_1 = \lambda_1 \lambda_2 \det^{-1} \underline{G} \quad \text{mit } \det \underline{G} = g_{11}g_{22} - g_{12}^2,$$

$$K_2 = \lambda_1 + \lambda_2,$$

K_3 siehe weiter unten. Ebenso c_{11} , c_{22} und c_{12} .

$$K_4 = g_{11}c_{12} - c_{11}g_{12},$$

$$K_5 = g_{22}c_{12} - c_{22}g_{12},$$

$$K_6 = c_{12}K_2 - g_{12}K_3,$$

$$A = -g_{11}^2 + K_4 K_5^{-1} (2(\det \underline{G} - g_{12}^2) - g_{22}^2 K_4 K_5^{-1}),$$

$$B = K_6 K_5^{-1} (2(g_{12}^2 - \det \underline{G}) + 2g_{22}^2 K_4 K_5^{-1}) +$$

$$+ 2 K_2 (g_{11} - g_{22} K_4 K_5^{-1}),$$

$$C = -K_2^2 - 4K_1 g_{12}^2 + K_6 K_5^{-1} g_{22} (2K_2 - g_{22} K_6 K_5^{-1}),$$

Voraussetzung: $K_5 \neq 0$.

Für $A = 0$ wird $f_{11} = -CB^{-1}$.

Sind die Schwingungsfrequenzen eines geeigneten isotopen Moleküls bekannt, dann gilt:

$$K_3 = \lambda'_1 + \lambda'_2,$$

$$c_{11} = g'_{11},$$

$$c_{22} = g'_{22},$$

$$c_{12} = g'_{12} \quad (\text{Strich deutet das isotope Molekül an}).$$

Sind Zusatzdaten aus Schwingungsamplituden, Coriolis-Kopplung, Zentrifugaldehnungseffekten, Trägheitsdefekt oder Intensitäten gegeben, so muß K_3 , c_{11} , c_{22} und c_{12} gesondert berechnet werden.

Weiterhin gilt:

$$\lambda_i = 5,89146 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_i^2 \quad \text{mit } i = 1 \text{ und } 2.$$

Kraftkonstanten f_{11}^+ usw. in m dyn/Å,

\underline{G} -Matrixelemente g_{11} , ... in reziproken atomaren Masseneinheiten,

Schwingungswellenzahlen ν_i in cm^{-1} ,

Eigenwerte λ_i in sec^{-2} .

3. Teil: Kraftkonstantenmatrizen

Programmeingabe: Magnetkarte: 3. Teil, Seite A und B
(wie oben).

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN	f_{11}^- (Speicher 11)
RUN	f_{22}^- (Speicher 12)
RUN	f_{12}^- (Speicher 13)
RUN	f_{11}^+ (Speicher 14)
RUN	f_{22}^+ (Speicher 15)
RUN	f_{12}^+ (Speicher 16)

Hinweis: Bei Wiederholung der Rechnung muß wieder vom Teil 1 aus mit **2nd rset RUN** begonnen werden, da aus Datenspeichermangel verschiedene Zwischenergebnisse durch Enddaten überschrieben worden sind.

Rechenzeit: Insgesamt etwa 15 Sekunden.

Zusatzdaten aus Coriolis-Kopplungen, Schwingungsamplituden usw.

Die Eingabe der Zusatzdaten erfolgt wie folgt im 1. Teil:

.....

c_{11} ($\hat{=}g'_{11}$) → A' (im Speicher 06 aufrufbar),
 c_{22} ($\hat{=}g'_{22}$) → B' (im Speicher 07 aufrufbar),
 c_{12} ($\hat{=}g'_{12}$) → C' (im Speicher 08 aufrufbar),
 K_3 → D' (im Speicher 09 aufrufbar),
0 → E' (im Speicher 10 aufrufbar)

Hinweis: In Speicher 10 muß eine Null = 0 stehen, da dadurch eine Programmverzweigung eingeleitet wird, um die Rechnungen mit Zusatzdaten zu ermöglichen.

Ansonsten verläuft die Ein- und Ausgabe wie für die Schwingungsfrequenzen bereits beschrieben.

4. Zahlenbeispiel: HCN(Rasse Σ^+)

1. Magnetkarte - 1. Teil

<u>Dateneingabe</u>		<u>Anzeige</u>
$g_{11} = 1,075426333 \rightarrow A$		1.075426333
$g_{22} = 0,1547462225 \rightarrow B$		0.1547462225
$g_{12} = -0,0833333333 \rightarrow C$		-0.0833333333
$v_1 = 3311,473 \text{ cm}^{-1} \rightarrow D$		3311.473
$v_2 = 2096,68 \text{ cm}^{-1} \rightarrow E$		2096.68
$g'_{11} = 1,068996234 \rightarrow A'$		1.068996234
$g'_{22} = 0,1483161233 \rightarrow B'$		0.1483161233
$g'_{12} = -0,0769032341 \rightarrow C'$		-0.0769032341
$v'_1 = 3293,506 \text{ cm}^{-1} \rightarrow D'$		3293.506
$v'_2 = 2062,286 \text{ cm}^{-1} \rightarrow E'$		2062.286

Start

2nd rset, RUN 0. 00

2. Magnetkarte - 2. Teil

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN	0.

3. Magnetkarte - 3. Teil

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN	$f_{11}^- = 5.807959685$
RUN	$f_{22}^- = 18.06556069$
RUN	$f_{12}^- = -0.0528235558$
RUN	$f_{11}^+ = 4.666268534$
RUN	$f_{22}^+ = 33.92633617$
RUN	$f_{12}^+ = 7.306718627$

Hinweis:

Damit ergibt sich für HCN nach einfachen Auswahlregeln (siehe $\underline{F}_{\text{diag}}(n=2)$) als Kraftkonstantenmatrix in mdyn/Å

$$\underline{F}(\text{HCN}-\Sigma^+) = \begin{pmatrix} f_{\text{HC}} & f_{\text{HC/CN}} \\ f_{\text{HC/CN}} & f_{\text{CN}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11}^- & f_{12}^- \\ f_{12}^- & f_{22}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5,81 & -0,05 \\ -0,05 & 18,07 \end{pmatrix} .$$

Rückrechnung

Die Berechnung der Frequenzen (Programm N aus $\det(\underline{GF} - \lambda E) = 0$) führt auf

$$\underline{N}(\underline{G}(\text{HCN}) - \underline{F}^- \text{ oder } \underline{F}^+) = \begin{pmatrix} 3311,473 & \\ & 2096,68 \end{pmatrix} \text{ cm}^{-1},$$

d.h. vollständige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Dagegen ergibt die Berechnung der Isotopen Frequenzen von H^{13}CN

$$\underline{N}(\underline{G}(\text{H}^{13}\text{CN}) = \underline{G}' - \underline{F}^- \text{ oder } \underline{F}^+) = \begin{pmatrix} 3293,364575 & \\ & 2062,511841 \end{pmatrix}.$$

Dies liegt darin begründet, daß beim Isotopen Molekül nur eine Gleichung in die Rechnung eingegangen ist (die quadratische Gleichung ist vernachlässigt). Dies kann auch durch folgende Rechnung bestätigt werden: Wir verwenden die beiden Gleichungen vom Isotopen Molekül H^{13}CN und nur die lineare Gleichung vom Molekül HCN selbst. Wir erhalten die beiden Kraftkonstantenmatrizen

$$\underline{F}^- = \begin{pmatrix} 5,80818028 & -0,0542455462 \\ -0,0542455462 & 18,06249611 \end{pmatrix}$$

und

$$\underline{F}^+ = \begin{pmatrix} 4,666047939 & 7,308140618 \\ 7,308140618 & 33,92940075 \end{pmatrix}.$$

Daraus ergibt die Rückrechnung für H^{13}CN die exakten Frequenzen

$$\underline{N}(\underline{G}(\text{H}^{13}\text{CN}) = \underline{G}' - \underline{F}^- \text{ oder } \underline{F}^+) = \begin{pmatrix} 3293,506 & \\ & 2062,286 \end{pmatrix}.$$

Umgekehrt ist hier die Übereinstimmung für die Frequenzen von HCN nur etwa 4-stellig. Es ist

$$\underline{N}(\underline{G}(\text{HCN}) - \underline{F}^- \text{ oder } \underline{F}^+) = \begin{pmatrix} 3311,620455 & \\ & 2096,447092 \end{pmatrix}.$$

2. Zahlenbeispiel: SO₃ unter Einbeziehung von Coriolis-Daten

1. Magnetkarte - 1. Teil

<u>Dateneingabe</u>		<u>Anzeige</u>
$g_{11} \hat{=} g_{33} = 0,10928374$	→ A	0.10928374
$g_{22} \hat{=} g_{44} = 0,1603262849$	→ B	0.1603262849
$g_{12} \hat{=} g_{34} = 0,0566627704$	→ C	0.0566627704
$v_1 \hat{=} v_3 = 1391 \text{ cm}^{-1}$	→ D	1391.
$v_2 \hat{=} v_4 = 529 \text{ cm}^{-1}$	→ E	529.
$c_{11} = 0,0467814$	→ A'	0.0467814
$c_{22} = 0,1403442$	→ B'	0.1403442
$c_{12} = 0,32785122$	→ C'	0.32785122
$K_3 = 0,4485276901$	→ D'	0.4485276901
0	→ E'	0.

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN	0. 00

2. Magnetkarte - 2. Teil

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN	0.

3. Magnetkarte - 3. Teil

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>	
2nd rset, RUN	$f_{11}^- = 10.41830643$	mdyn/Å
RUN	$f_{22}^- = 1.27109485$	"
RUN	$f_{12}^- = -0.3313180593$	"
RUN	$f_{11}^+ = 1.875982751$	"
RUN	$f_{22}^+ = 7.624199927$	"
RUN	$f_{12}^+ = -1.081657785$	"

Für die Coriolis-Kopplung gilt beim System XY₃(D_{3h}) und beim SO₃

$$c_{11}f_{11} + c_{22}f_{22} + 2c_{12}f_{12} = \lambda_3 \xi_3 + \lambda_4 \xi_4 = K_3$$

mit $c_{11} = 1,5 \mu_X = 0,0467814$; $c_{22} = 4,5 \mu_X = 0,1403442$

$c_{12} = 3(1,5 \mu_X + \mu_Y) = 0,32785122$;

$\xi_3 = 0,46$; $\xi_4 = -0,46$;

$\lambda_3 = 1,139927402$ (aus $v_3 = 1391 \text{ cm}^{-1}$);

$\lambda_4 = 0,1648672058$ (aus $v_4 = 529 \text{ cm}^{-1}$);

$K_3 = 0,4485276901$.

Hinweis:

Nach der Entkopplungslösung

$$\underline{F}_{\text{ent}} = \begin{pmatrix} 10,43 & \\ & 1,028 \end{pmatrix} \text{ mdyn/\AA}$$

wird die Lösung

$$\underline{F}^- = \begin{pmatrix} 10,42 & -0,33 \\ -0,33 & 1,27 \end{pmatrix} \text{ mdyn/\AA}$$

ausgewählt.

5. Literatur

Fadini, A., Molekülkraftkonstanten, Verlag: Steinkopff, Darmstadt 1976, S. 149-151 (Formelsatz).

Siebert, H., Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Verlag: Springer, Berlin 1966, S. 46 (Frequenzen von $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ und $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$).

Ruoff, A., Spectrochim. Acta 23A (1967) 2421 (SO_3 mit Coriolis-Kopplungen).

TITLE F_{sym}(n=2)

PAGE A OF 1. Teil

PROGRAMMER _____

DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000	112	RCL				1				HLT		A
		1				0				LBL	ξ_{22}	B
		0		040	152	SBR	λ_2'			B		C
		ifzro				1'				STO		D
		2'				STO		080	192	0		E
005	117	INV				1				2		A'
		stflg				7				HLT		B'
		0		045	157	+				LBL	ξ_{12}	C'
		LBL				RCL				C		D'
		3'				1		085	197	STO		E'
010	122	RCL				6				0		REGISTERS
		0				=				3		00
		4		050	162	STO				HLT		01
		SBR	λ_1			1				LBL	v_1	02
		1'				1		090	202	D		03
015	127	STO				GTO				STO		04
		1				4'				0		05
		4		055	167	LBL	Unter-			4		06
		RCL				1'	programm			HLT		07
		0				x^2	zur	095	207	LBL	v_2	08
020	132	5				x	Berech-			E		09
		SBR	λ_2			5	nung der			STO		10
		1'		060	172	.	Eigen-			0		11
		STO				8	werte			5		12
		1				9	aus	100	212	HLT		13
025	137	5				1	Wellen-			LBL	ξ_{11}	14
		ifflg				4	zahlen			A'		15
		0		065	177	6				STO		16
		4'				EE				0		17
		RCL				+/-		105	217	6		18
030	142	0				7				HLT		19
		9				=				LBL	ξ_{22}	FLAGS
		SBR	λ_1	070	182	rtn				B'		0
		1'				LBL	Daten-			STO		1
		STO				A	ein-	110	222	0		2
035	147	1				STO	gabe			7		3
		6				0	ξ_{11}	TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
		RCL		075	187	1						

TITLE F_{sym} (n=2)

PROGRAMMER _____ PAGE B OF 1. Teil
DATE _____

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		HLT										A
		LBL	g ₁₂									B
		C'		040 152								C
		STO										D
		0						080 192				E
005 117		8										A'
		HLT										B'
		LBL	v ₁	045 157								C'
		D'										D'
		STO						085 197				E'
010 122		0										REGISTERS
		9										00
		HLT		050 162								01
		LBL	v ₂									02
		E'						090 202				03
015 127		STO										04
		1										05
		0		055 167								06
		HLT										07
		LBL						095 207				08
020 132		2'										09
		RCL										10
		0		060 172								11
		9										12
		STO						100 212				13
025 137		1										14
		1										15
		stflg		065 177								16
		0										17
		GTO						105 217				18
030 142		3'										19
		LBL										FLAGS
		4'		070 182								0
		0										1
		HLT						110 222				2
035 147												3
												4
				075 187				TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				

TITLE F_{sym} (n=2)
 PROGRAMMER _____

PAGE A OF 2. Teil
 DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112	11	RCL				=	K ₂			RCL		A
		0				STO				0		B
		1		040 152		1				3		C
		x				3)		D
		RCL				RCL		080 192		=	K ₅	E
005 117		0				0				STO		A'
		2				1				6		B'
		-		045 157		x				8		C'
		(RCL				RCL		D'
		RCL				0		085 197		0		E'
010 122		0				8				8		REGISTERS
		3				-				x		00
		x ²		050 162		(RCL		01
)				RCL				1		02
		=	det G			0		090 202		3		03
015 127		STO				6				-		04
		9				x				(05
		9		055 167		RCL				RCL		06
		1/x				0				0		07
		x				3		095 207		3		08
020 132		RCL)				x		09
		1				=	K ₄			RCL		10
		4		060 172		STO				1		11
		x				1				1		12
		RCL				8		100 212)		13
025 137		1				RCL				=	K ₆	14
		5				0				STO		15
		=	K ₁	065 177		2				1		16
		STO				x				9		17
		1				RCL		105 217		:		18
030 142	4	2				0				RCL		19
	00'	RCL				8				6		FLAGS
		1		070 182		-				8		0
		4				(=		1
		+				RCL		110 222		STO		2
035 147		RCL				0				1		3
		1				7						4
		5		075 187		x						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

TITLE F_{sym} (n=2) PAGE B OF 2. Teil
 PROGRAMMER _____ DATE _____

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		9				-				-		A
		x				((B
		RCL		040 152		RCL				RCL		C
		0				1				0		D
		2				3		080 192		2		E
005 117		=				x ²				x ²		A'
		STO)				x		B'
		1		045 157		=	C			RCL		C'
		1				STO				1		D'
		+/-				0		085 197		8		E'
010 122		+				0)		REGISTERS
		(RCL)		00
		2		050 162		1				-		01
		x				8				(02
		RCL				:		090 202		RCL		03
015 127		1				RCL				0		04
		3				6				1		05
)		055 167		8				x ²		06
		=				=)		07
		x				STO		095 207		=	A	08
020 132		RCL				1				STO		09
		1				8				9		10
		1		060 172		x				8		11
		-				(0		12
		(2		100 212		HLT		13
025 137		4				x						14
		x				(15
		RCL		065 177		RCL						16
		1				9						17
		2				9		105 217				18
030 142		x				-						19
		((FLAGS
		RCL		070 182		RCL						0
		0				0						1
		3				3		110 222				2
035 147		x ²				x ²						3
))						4
)		075 187)						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

TITLE F_{sym} (n=2)

PAGE A OF 3. Teil

PROGRAMMER _____

DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000	112	RCL)				9		A
		1				+				8		B
		3		040	152	(x		C
		STO				2				RCL		D
		1				x		080	192	0		E
005	117	7				RCL				0		A'
		RCL				1)		B'
		1		045	157	7				=		C'
		9				x				\sqrt{x}		D'
		x				(085	197	:		E'
010	122	(RCL				2		REGISTERS
		2				0				:		00
		x		050	162	1				RCL		01
		(-				9		02
		RCL				(090	202	8		03
015	127	0				RCL				=	$\sqrt{\quad} : 2A$	04
		3				0				STO		05
		x ²		055	167	2				6		06
		-				x				5		07
		RCL				RCL		095	207	RCL		08
020	132	9				1				6		09
		9				8				8		10
)		060	172)				:		11
		+)				2		12
		()		100	212	:		13
025	137	2				=	B			RCL		14
		x				STO				9		15
		(065	177	6				8		16
		RCL				8				=	$\sqrt{\quad} : 2A$	17
		0				RCL		105	217	STO		18
030	142	2				6				6		19
		x ²				8				6		FLAGS
)		070	182	x ²				INV		0
		x				-				stflg		1
		RCL				(110	222	4		2
035	147	1				4				INV		3
		8				x						4
)		075	187	RCL		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				

TITLE F_{sym} (n=2)

PAGE B OF 3. Teil

**SR-52
Coding Form**



PROGRAMMER _____

DATE _____

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		stflg				RCL				STO		A
		3				1				6		B
		1		040 152		8				4		C
		1				-				1		D
		STO				RCL		080 192		SUM		E
005 117		6				1				6		A'
		7				9				7		B'
		LBL		045 157		=				RCL		C'
		sin				+/-				6		D'
		ifflg				SBR	f ₂₂	085 197		4		E'
010 122		3				cos				SBR	f ₁₂	REGISTERS
		y ^x				x				cos		00
		1		050 162		RCL				ifflg		01
		+/-				0				4		02
		x				2		090 202		tan		03
015 127		LBL				+				stflg		04
		y ^x				(4		05
		RCL		055 167		RCL				stflg		06
		6				6				3		07
		5				4		095 207		1		08
020 132		-				x				SUM		09
		RCL				RCL				6		10
		6		060 172		0				7		11
		6				1				GTO		12
		=)		100 212		sin		13
025 137		SBR	f ₁₁			-				LBL		14
		cos				RCL				cos		15
		STO		065 177		1				IND		16
		6				7				STO		17
		4				=		105 217		6		18
030 142		1				:				7		19
		SUM				2				HLT		FLAGS
		6		070 182		:				rtn		0
		7				RCL				LBL		1
		RCL				0		110 222		tan		2
035 147		6				3						3
		4				=						4
		x		075 187		+/-						

TEXAS INSTRUMENTS
INCORPORATED

Programmausdruck 1. Teil

000	43	055	46	110	00
001	01	056	87	111	07
002	00	057	40	112	81
003	90	058	65	113	46
004	88	059	05	114	18
005	22	060	93	115	42
006	50	061	08	116	00
007	00	062	09	117	08
008	46	063	01	118	81
009	89	064	04	119	46
010	43	065	06	120	19
011	00	066	52	121	42
012	04	067	94	122	00
013	51	068	07	123	09
014	87	069	95	124	81
015	42	070	56	125	46
016	01	071	46	126	10
017	04	072	11	127	42
018	43	073	42	128	01
019	00	074	00	129	00
020	05	075	01	130	81
021	51	076	81	131	46
022	87	077	46	132	88
023	42	078	12	133	43
024	01	079	42	134	00
025	05	080	00	135	09
026	60	081	02	136	42
027	00	082	81	137	01
028	77	083	46	138	01
029	43	084	13	139	50
030	00	085	42	140	00
031	09	086	00	141	41
032	51	087	03	142	89
033	87	088	81	143	46
034	42	089	46	144	77
035	01	090	14	145	00
036	06	091	42	146	81
037	43	092	00		
038	01	093	04		
039	00	094	81		
040	51	095	46		
041	87	096	15		
042	42	097	42		
043	01	098	00		
044	07	099	05		
045	85	100	81		
046	43	101	46		
047	01	102	16		
048	06	103	42		
049	95	104	00		
050	42	105	06		
051	01	106	81		
052	01	107	46		
053	41	108	17		
054	77	109	42		

Programmausdruck: 2. Teil

000 43	055 43	110 42	165 43
001 00	056 00	111 01	166 06
002 01	057 03	112 09	167 08
003 65	058 54	113 65	168 95
004 43	059 95	114 43	169 42
005 00	060 42	115 00	170 01
006 02	061 01	116 02	171 08
007 75	062 08	117 95	172 65
008 53	063 43	118 42	173 53
009 43	064 00	119 01	174 02
010 00	065 02	120 01	175 65
011 03	066 65	121 94	176 53
012 40	067 43	122 85	177 43
013 54	068 00	123 53	178 09
014 95	069 08	124 02	179 09
015 42	070 75	125 65	180 75
016 09	071 53	126 43	181 53
017 09	072 43	127 01	182 43
018 20	073 00	128 03	183 00
019 65	074 07	129 54	184 03
020 43	075 65	130 95	185 40
021 01	076 43	131 65	186 54
022 04	077 00	132 43	187 54
023 65	078 03	133 01	188 75
024 43	079 54	134 01	189 53
025 01	080 95	135 75	190 43
026 05	081 42	136 53	191 00
027 95	082 06	137 04	192 02
028 42	083 08	138 65	193 40
029 01	084 43	139 43	194 65
030 02	085 00	140 01	195 43
031 43	086 08	141 02	196 01
032 01	087 65	142 65	197 08
033 04	088 43	143 53	198 54
034 85	089 01	144 43	199 54
035 43	090 03	145 00	200 75
036 01	091 75	146 03	201 53
037 05	092 53	147 40	202 43
038 95	093 43	148 54	203 00
039 42	094 00	149 54	204 01
040 01	095 03	150 75	205 40
041 03	096 65	151 53	206 54
042 43	097 43	152 43	207 95
043 00	098 01	153 01	208 42
044 01	099 01	154 03	209 09
045 65	100 54	155 40	210 08
046 43	101 95	156 54	211 00
047 00	102 42	157 95	212 81
048 08	103 01	158 42	
049 75	104 09	159 00	
050 53	105 55	160 00	
051 43	106 43	161 43	
052 00	107 06	162 01	
053 06	108 08	163 08	
054 65	109 95	164 55	

Programmausdruck: 3. Teil

000 43	056 65	112 50	168 06
001 01	057 43	113 03	169 04
002 03	058 01	114 01	170 65
003 42	059 08	115 01	171 43
004 01	060 54	116 42	172 00
005 07	061 54	117 06	173 01
006 43	062 54	118 07	174 54
007 01	063 95	119 46	175 75
008 09	064 42	120 32	176 43
009 65	065 06	121 60	177 01
010 53	066 08	122 03	178 07
011 02	067 43	123 45	179 95
012 65	068 06	124 01	180 55
013 53	069 08	125 94	181 02
014 43	070 40	126 65	182 55
015 00	071 75	127 46	183 43
016 03	072 53	128 45	184 00
017 40	073 04	129 43	185 03
018 75	074 65	130 06	186 95
019 43	075 43	131 05	187 94
020 09	076 09	132 75	188 42
021 09	077 08	133 43	189 06
022 54	078 65	134 06	190 04
023 85	079 43	135 06	191 01
024 53	080 00	136 95	192 44
025 02	081 00	137 51	193 06
026 65	082 54	138 33	194 07
027 53	083 95	139 42	195 43
028 43	084 30	140 06	196 06
029 00	085 55	141 04	197 04
030 02	086 02	142 01	198 51
031 40	087 55	143 44	199 33
032 54	088 43	144 06	200 60
033 65	089 09	145 07	201 04
034 43	090 08	146 43	202 34
035 01	091 95	147 06	203 50
036 08	092 42	148 04	204 04
037 54	093 06	149 65	205 50
038 54	094 05	150 43	206 03
039 85	095 43	151 01	207 01
040 53	096 06	152 08	208 44
041 02	097 08	153 75	209 06
042 65	098 55	154 43	210 07
043 43	099 02	155 01	211 41
044 01	100 55	156 09	212 32
045 07	101 43	157 95	213 46
046 65	102 09	158 94	214 33
047 53	103 08	159 51	215 36
048 43	104 95	160 33	216 42
049 00	105 42	161 65	217 06
050 01	106 06	162 43	218 07
051 75	107 06	163 00	219 81
052 53	108 22	164 02	220 56
053 43	109 50	165 85	221 46
054 00	110 04	166 53	222 34
055 02	111 22	167 43	

Auswahl von Kraftkonstantenmatrizen $\underline{F}_{\text{sym}}$ aus der Säkulargleichung

für 2 Frequenzen und einer Näherungslösung $\underline{F}_{\text{näh}}$ nach dem

Verfahren der nächsten Lösung

1. Problem

Aus der unendlich großen Lösungsmannigfaltigkeit von $\underline{F}_{\text{sym}}$ gemäß der Säkulargleichung $\det(\underline{G} \cdot \underline{F} - \lambda \underline{E}) = 0$ bei 2 bekannten Frequenzen eines Moleküls werden durch Hinzunahme einer Näherungslösung $\underline{F}_{\text{näh}}$ Kraftkonstantenmatrizen $\underline{F}_{\text{sym}}$ nach einer Minimalbedingung ausgewählt. Für physikalisch-chemische Anwendungen empfiehlt sich bei schwachen Kopplungen in \underline{F} die analytisch berechenbare Entkopplungslösung $\underline{F}_{\text{ent}}$; bei stärkeren Kopplungen können u.a. Kraftkonstanten exakt berechenbarer kleinerer Molekülsysteme als Ausgangslösung bzw. Näherungslösung benützt werden. Als Verfahren wird das "Verfahren der nächsten Lösung" für die Ordnung $n = 2$ verwendet.

2. Formelsatz

Umrechnung: $\lambda_i = 5,89146 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_i^2$ für $i = 1$ und 2 .

Realitätsbereich

$$f_{12,\text{ext}}^{\pm} = f_{12}^{\pm} = \frac{c_1 g_{12} \pm (\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{g_{11} g_{22}}}{2 \det \underline{G}}$$

mit

$$c_1 = -(\lambda_1 + \lambda_2),$$

$$c_0 = \lambda_1 \cdot \lambda_2,$$

$$\det \underline{G} = g_{11} g_{22} - g_{12}^2.$$

Lösungen der unendlichen Lösungsmannigfaltigkeit

$$\underline{F}_{\text{sym}}^{\pm} = \begin{pmatrix} f_{11}^{\pm} & f_{12}^{\pm} \\ f_{12}^{\pm} & f_{22}^{\pm} \end{pmatrix},$$

$$\underline{F}_{\text{sym}}^{\pm} = \begin{pmatrix} f_{11}^{\pm} & f_{12}^{\pm} \\ f_{12}^{\pm} & f_{22}^{\pm} \end{pmatrix},$$

mit

$$f_{11}^{\pm} = g_{11}^{-1} \cdot K^{\pm},$$

$$f_{22}^{\pm} = g_{22}^{-1} \cdot K^{\pm},$$

$$K^{\pm} = 0,5 \cdot (- (c_1 + 2g_{12}f_{12}) \pm \sqrt{(c_1 + 2g_{12}f_{12})^2 - 4g_{11}g_{22}(f_{12}^2 + c_0 \det^{-1}G)}).$$

f_{12} entspricht f_{12}^{\pm} oder f_{12}^{\pm} .

Näherungslösungen als Ausgangslösungen

Entkopplungslösung

$$\underline{F}_{\text{näh}} = \underline{F}_{\text{ent}} = \begin{pmatrix} g_{11}^{-1} \cdot \lambda_1 & \\ & g_{22}^{-1} \cdot \lambda_2 \end{pmatrix}.$$

oder

Physikalisch-chemische Näherungslösung

$$\underline{F}_{\text{näh}} = \underline{F}_{\text{phys-chem}} = \begin{pmatrix} f_{\text{näh},11} & f_{\text{näh},12} \\ f_{\text{näh},12} & f_{\text{näh},22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11,n} & f_{12,n} \\ f_{12,n} & f_{22,n} \end{pmatrix}.$$

Minimalbedingung

$$\frac{dQ}{df_{12}} = 0$$

mit

$$Q = (f_{11,n} - f_{11})^2 + (f_{22,n} - f_{22})^2 + (f_{12,n} - f_{12})^2.$$

Das Aufsuchen des Minimums erfolgt iterativ.

Einheiten

Kraftkonstanten f_{11}^{\pm} usw. in m dyn/Å,
 G-Matrixelemente g_{11} usw in reziproken atomaren Masseneinheiten,
 Frequenzen bzw. Schwingungswellenzahlen ν_1 und ν_2 in cm^{-1} ,
 Eigenwerte λ_1 und λ_2 in sec^{-2} .

3. Ein- und Ausgabe

1. Teil: Datenübergabe, Berechnung der Eigenwerte, Berechnung der Bereichsgrenzen für f_{12}

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge: CLR, 2nd read; Magnetkarte Seite B, Tasten: 2nd read.

Dateneingabe

Anzeige

(unabhängig von der Reihenfolge)

g_{11}	\rightarrow A (im Speicher 01 aufrufbar),	g_{11}
g_{22}	\rightarrow B (im Speicher 02 aufrufbar),	g_{22}
g_{12}	\rightarrow C (im Speicher 03 aufrufbar),	g_{12}
v_1	\rightarrow D (im Speicher 04 aufrufbar)	λ_1
v_2	\rightarrow E (im Speicher 05 aufrufbar),	λ_2
$f_{12,anf}$	\rightarrow A' (im Speicher 09 aufrufbar),	$f_{12,anf}$
Δf_{12}	\rightarrow B' (im Speicher 10 aufrufbar),	Δf_{12}
$\left. \begin{matrix} +1 \\ -1 \end{matrix} \right\}$	\rightarrow D' (im Speicher 00 aufrufbar),	$\left\{ \begin{matrix} +1 \\ -1 \end{matrix} \right.$

Anmerkung: Die Eigenwerte λ_1 und λ_2 werden bei der Eingabe der Frequenzen v_1 und v_2 berechnet (λ_1 im Speicher 14, λ_2 im Speicher 15 aufrufbar). Sind die Eigenwerte vorgegeben, so werden sie in die Speicher 14 und 15 eingegeben.

Entkopplungslösung

Wird automatisch berechnet und braucht deshalb nicht eingegeben zu werden.

$f_{11,näh} = f_{11,ent}$ in Speicher 06 aufrufbar,
 $f_{22,näh} = f_{22,ent}$ in Speicher 07 aufrufbar,
 $f_{12,näh} = f_{22,ent}$ in Speicher 08 aufrufbar, wenn die Rechnung nach dem Start mit E' beendet ist.

Beliebige Lösungen als Ausgangslösung

$f_{11,näh} \rightarrow$ STO 06 (im Speicher 06 aufrufbar),
 $f_{22,näh} \rightarrow$ STO 07 (im Speicher 07 aufrufbar),
 $f_{12,näh} \rightarrow$ STO 08 (im Speicher 08 aufrufbar).

Ergebnis

Start für Entkopplungslösung

Anzeige

E'

$f_{12,ext}^+$ (Speicher 16)

RUN

$f_{12,ext}^-$ (Speicher 17)

oder

Start für beliebige Lösung

Anzeige

als Ausgangslösung

C'

$f_{12,ext}^+$ (Speicher 16)

RUN

$f_{12,ext}^-$ (Speicher 17)

Rechenzeit: Etwa 9 Sekunden mit Eigenwertberechnungen.

2. Teil: Iterative Berechnung der Kraftkonstantenmatrix \underline{F}_{sym}

Programmeingabe: Magnetkarte Seite A und B (wie oben).

Sämtliche Ausgangsdaten, Ergebnisse und fast alle Zwischenergebnisse werden vom 1. Teil übernommen (Einzelheiten siehe Programmbeschreibung).

Ergebnis

Start

Anzeige

2nd rset, RUN

0.

RCL 11

f_{11}^+ (Speicher 11)

f_{11}^-

RCL 12

f_{22}^+ (Speicher 12)

f_{22}^-

RCL 13

f_{12}^+ (Speicher 13)

f_{12}^-

Nach Bedarf

RCL 67

Q_{min} (Speicher 67)

RCL 16

$f_{12,ext}^+$ (Speicher 16)

RCL 17

$f_{12,ext}^-$ (Speicher 17)

Rechenzeit

Minimal 20 Sekunden. Die Rechnungen können jedoch oft 10 bis 30 Minuten dauern. Gegebenenfalls müssen Schrittweiten Δf_{12} und Ausgangskopplungskraftkonstante $f_{12,anf}$ abgeändert werden.

Hinweis: Da die Speicherinhalte der Speicher 69, 68, 67, ..., nach der Rechnung nicht erhalten bleiben, wenn die Taste CLR gedrückt wird, muß dies beim Aufrufen von Q_{\min} in Speicher 67 vermieden werden. Ist dies versehentlich geschehen, so ist lediglich die Rechnung mit dem 2. Magnetband zu wiederholen.

4. Zahlenbeispiele

1. Molekülbeispiel: BrCN mit der Entkopplungslösung

1. Magnetkarte - 1. Teil

Dateneingabe

Anzeige

(Siehe Programm: G von XYZ(C_∞ v))

$g_{11} = 0,0957702096 \rightarrow A$.0957702096
$g_{22} = 0,1546503788 \rightarrow B$.1546503788
$g_{12} = -0,0832559747 \rightarrow C$		-.0832559747
$\nu_1 = 586 \text{ cm}^{-1} \rightarrow D$	$\lambda_1 =$	2.023103798 -01
$\nu_2 = 2198 \text{ cm}^{-1} \rightarrow E$	$\lambda_2 =$	2.846284512 00
$f_{12,\text{anf}} = 0 \rightarrow A'$		0. 00
$\Delta f_{12} = 0,01 \rightarrow B'$		1. -02
$-1 \rightarrow D' (-\text{Zweig})$		-1. 00

Ergebnisse

Start

Anzeige

E'	$f_{12,\text{ext}}^+$ =	-4.312416803 00
RUN	$f_{12,\text{ext}}^-$ =	3.652497254 01

Nach Bedarf

RCL 06	$f_{11,\text{ent}}$ =	2.112456271
RCL 07	$f_{22,\text{ent}}$ =	18.40463977
RCL 08	$f_{12,\text{ent}}$ =	0.
RCL 14	λ_1 =	.2023103798
RCL 15	λ_2 =	2.846284512

2. Magnetkarte - 2. Teil

<u>Start</u>		<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN		0.
RCL 11	$f_{11}^- =$	4.087437926
RCL 12	$f_{22}^- =$	18.03218696
RCL 13	$f_{12}^- =$	0.79
<u>Nach_Bedarf</u>		
RCL 67	$Q_{\min}^- =$	4.66337363

Berechnung des +-Zweiges

<u>Dateneingabe</u>	<u>Anzeige</u>
+1 → STO 00 (+Zweig)	1. 00
$\Delta f_{12} = -0,01$ → STO 10	1. -02
$f_{12,anf} = 0$ bleibt in Speicher 09 oder für schnellere Rechnung	
$f_{12,anf} = -4,2$ → STO 09	

<u>Start</u>		<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN		0. 00 im Wechsel
RCL 11	$f_{11}^+ =$	12.46055441
RCL 12	$f_{22}^+ =$	7.355807928
RCL 13	$f_{12}^+ =$	-4.31

Nach_Bedarf

RCL 67	$Q_{\min}^+ =$	247.7359201
--------	----------------	-------------

(Hinweis: Wegen des Überlaufes von 0. 00 empfiehlt es sich, zunächst den Wert Q_{\min}^+ durch RCL 67 in blinkender Anzeige zu sichern, da zur Aufhebung der blinkenden Anzeige durch CLR die Speicher zwischen 61 und 69 Null gesetzt werden.)

Auswahl einer Kraftkonstantenmatrix

Die Lösung

$$\underline{F}^- = \begin{pmatrix} 4,09 & 0,79 \\ 0,79 & 18,03 \end{pmatrix}$$

liegt der Entkopplungslösung

$$\underline{F}_{\text{ent}} = \begin{pmatrix} 2,11 & \\ & 18,40 \end{pmatrix}$$

am nächsten. Damit erhalten wir die Kraftkonstanten $f_{BrC} = 4,09$; $f_{CN} = 18,03$ und $f_{BrC/CN} = 0,79$ mdyn/Å.

2. Molekülbeispiel: SeCS mit Näherungslösungen höhersymmetrischer verwandter Moleküle

Ausgangsdaten

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} 0,1145 & -0,08326 \\ -0,08326 & 0,09593 \end{pmatrix}, \quad \underline{M} = \begin{pmatrix} 1435 & \\ & 506 \end{pmatrix} \text{ cm}^{-1};$$

Folgende Näherungswerte für die Kraftkonstanten werden verwendet:

Aus S_2C : $f_{SC} = 7,62$ und $f_{SC/SC} = 0,66$ mdyn/Å.

Aus Se_2C : $f_{SeC} = 5,94$ und $f_{SeC/SeC} = 0,36$ mdyn/Å.

Die Eingabe der Matrizen \underline{G} und \underline{M} erfolgt wie beim Beispiel 1.

1. Magnetkarte

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
E'	$f_{12,ext}^+ = 2,775425987 \quad 01 \quad \text{mdyn/Å}$
RUN	$f_{12,ext}^- = 2,752731401 \quad -01 \quad "$

2. Magnetkarte

+Zweig (1 STO 00)

1. Rechnung

Weitere Dateneingabe

$f_{11,näh} = f_{SC}(S_2C) = 7,62 \rightarrow \text{STO } 06$

$f_{22,näh} = f_{SeC}(Se_2C) = 5,94 \rightarrow \text{STO } 07$

$f_{12,näh} = f_{SeC/SC}(Se_2C) = 0,36 \rightarrow \text{STO } 08$

$\Delta f = 0,01 \rightarrow \text{STO } 10$

$f_{12,anf} = 0,36 \rightarrow \text{STO } 09$

Ergebnisse

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN	0
RCL 11	$f_{11}^+ = 7,619137667$
RCL 12	$f_{22}^+ = 5,958147548$
RCL 13	$f_{12}^+ = 0,48$
RCL 67	$Q_{min} = 0,0147300771$

2. Rechnung

Weitere Dateneingabe

$f_{11,näh}$ und $f_{22,näh}$ bleiben in ihren Speichern.

$$f_{12,näh} = f_{SeC/SC}(S_2^C) = 0,66 \rightarrow \text{STO } 08$$

$$\Delta f = -0,01 \rightarrow \text{STO } 10$$

$$f_{12,anf} = 0,66 \rightarrow \text{STO } 09$$

Ergebnis

<u>Start</u>		<u>Anzeige</u>
2nd rset, RUN		0
RCL 11	f_{11}^+ =	7,657863158
RCL 12	f_{22}^+ =	5,929284118
RCL 13	f_{12}^- =	0,49

Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die 3 gesuchten Kraftkonstanten lassen sich folgende Bereiche angeben:

$$f_{SC} = 7,62 \text{ bis } 7,66 \text{ m dyn/\AA},$$

$$f_{SeC} = 5,96 \text{ bis } 5,93 \text{ " } ,$$

$$f_{SeC/SC} = 0,48 \text{ bis } 0,49 \text{ " } .$$

Hinweis

Der -Zweig liefert keine brauchbaren Ergebnisse.

5. Literatur

Fadini, A., Molekülkraftkonstanten, Verlag: Steinkopff, Darmstadt 1976, S. 104-108 (Formelsatz).

-, -, ZAMM 45 (1965) T29-T31 (Daten).

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112	46	LBL	Unter-		04	4			43	RCL	kopp-	A ξ_{11}
	97	list	pro-		51	SBR			01	1	lungs-	B ξ_{22}
	40	x ²	gramm	040 152	97	list	λ_1		04	4	lösung	C ξ_{12}
	65	x			42	STO			55	:		D \forall_1
	05	5			01	1		080 192	43	RCL		E \forall_2
005 117	93	.			04	4			00	0		A' f _{12,anf}
	08	8			81	HLT			01	1		B' f ₁₂
	09	9		045 157	46	LBL			95	=	f _{11,ent}	C' bel.Lös.
	01	1			15	E	\forall_1		42	STO		D'+1,-1
	04	4			42	STO		085 197	00	0		E'Entkoppl.
010 122	06	6			00	0			06	6		REGISTERS
	52	EE			05	5			43	RCL		00 +1, -1
	94	+/-		050 162	51	SBR			01	1		01 ξ_{11}
	07	7			97	list	λ_2		05	5		02 ξ_{22}
	95	=	λ		42	STO		090 202	55	:		03 ξ_{12}
015 127	56	rtn			01	1			43	RCL		04 \forall_1
	46	LBL			05	5			00	0		05 \forall_2
	11	A	ξ_{11}	055 167	81	HLT			02	2		06f _{11,näh}
	42	STO			46	LBL			95	=		07f _{22,näh}
	00	0			16	A'	f _{12,anf}	095 207	42	STO		08f _{12,näh}
020 132	01	1			42	STO			00	0		09 f _{12,anf}
	81	HLT			00	0			07	7		10 Δf_{12}
	46	LBL		060 172	09	9			00	0		11 f ₁₁
	12	B	ξ_{22}		81	HLT			42	STO		12 f ₂₂
	42	STO			46	LBL		100 212	00	0		13 f ₁₂
025 137	00	0			17	B'	Δf_{12}		08	8		14 λ_1
	02	2			42	STO			46	LBL	Start	15 λ_2
	81	HLT		065 177	01	1			18	C'	mit	16f _{12,ext} ⁺
	46	LBL			00	0			43	RCL	belie-	17f _{12,ext} ⁻
	13	C	ξ_{12}		81	HLT		105 217	00	0	biger	18
030 142	42	STO			46	LBL			01	1	Anfangs	19 $\lambda_1 \lambda_2$
	00	0			19	D'	± 1		65	x	lösung	FLAGS
	03	3		070 182	42	STO			43	RCL		0 besetzt
	81	HLT			00	0			00	0		1
	46	LBL			00	0		110 222	02	2		2
035 147	14	D	\forall_1		81	HLT			95	=		3
	42	STO			46	LBL	Start	TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
	00	0		075 187	10	E'	Ent-					

TITLE F_{sym}(Näh)
PROGRAMMER _____

PAGE B OF 1. Teil
DATE _____

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
⁰⁰⁰ ₁₁₂	42	STO			43	RCL			95	=		A
	01	1			06	6			55	:		B
	08	8		⁰⁴⁰ ₁₅₂	08	8			02	2		C
	75	-			95	=	$\lambda_1 \lambda_2$		55	:		D
	53	(42	STO	det <u>G</u>	⁰⁸⁰ ₁₉₂	43	RCL		E
⁰⁰⁵ ₁₁₇	43	RCL			09	9			06	6		A'
	00	0			08	8			08	8		B'
	03	3		⁰⁴⁵ ₁₅₇	22	INV			95	=	$f_{12,ext}^+$	C'
	40	x^2			50	stflg			42	STO		D'
	54)			00	0		⁰⁸⁵ ₁₉₇	01	1		E'
⁰¹⁰ ₁₂₂	95	=	det <u>G</u>		46	LBL			07	7		REGISTERS
	42	STO			33	cos			60	ifflg		00
	06	6		⁰⁵⁰ ₁₆₂	53	(00	0		01
	08	8			43	RCL			34	tan		02
	43	RCL			01	1		⁰⁹⁰ ₂₀₂	43	RCL		03
⁰¹⁵ ₁₂₇	01	1			04	4			01	1		04
	04	4			75	-			07	7		05
	85	+		⁰⁵⁵ ₁₆₇	43	RCL			42	STO	$f_{12,ext}^+$	06
	43	RCL			01	1			01	1		07
	01	1			05	5		⁰⁹⁵ ₂₀₇	06	6		08
⁰²⁰ ₁₃₂	05	5			54)			81	HLT		09
	95	=			65	x			50	stflg		10
	94	+/-	$-(\lambda_1 + \lambda_2)$	⁰⁶⁰ ₁₇₂	53	(00	0		11
	42	STO			43	RCL			01	1		12
	09	9			01	1		¹⁰⁰ ₂₁₂	94	+/-		13
⁰²⁵ ₁₃₇	09	9			08	8			65	x		14
	43	RCL			30	\sqrt{x}			41	GTO		15
	01	1		⁰⁶⁵ ₁₇₇	54)			33	cos		16
	04	4			85	+			46	LBL		17
	65	x			53	(¹⁰⁵ ₂₁₇	34	tan		18
⁰³⁰ ₁₄₂	43	RCL			43	RCL			43	RCL		19
	01	1			09	9			01	1		FLAGS
	05	5		⁰⁷⁰ ₁₈₂	09	9			07	7		0
	95	=	$\lambda_1 \lambda_2$		65	x			81	HLT		1
	42	STO			43	RCL		¹¹⁰ ₂₂₂				2
⁰³⁵ ₁₄₇	01	1			00	0						3
	09	9			03	3						4
	55	:		⁰⁷⁵ ₁₈₇	54)		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				

TITLE F_{sym} (Näh.)
 PROGRAMMER _____

PAGE A OF 2. Teil
 DATE _____

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112	22	INV			09	9			95	=		A
	50	stflg			54)			94	+/-		B
	04	4		040 152	42	BTO			42	STO		C
	22	INV			06	6			06	6		D
	50	stflg			04	4		080 192	04	4		E
005 117	03	3			40	x ²			85	+		A'
	43	RCL			75	-			43	RCL		B'
	01	1		045 157	53	(06	6		C'
	00	0			04	4			03	3		D'
	42	STO			65	x		085 197	95	=	K ⁺	E'
010 122	06	6			43	RCL			42	STO		REGISTERS
	09	9			01	1			06	6		00
	43	RCL		050 162	08	8			05	5		01
	00	0			65	x			43	RCL		02
	09	9			53	(090 202	06	6		03
015 127	42	STO			43	RCL			04	4		04
	01	1			01	1			75	-		05
	03	3		055 167	03	3			43	RCL		06
	46	LBL			40	x ²			06	6		07
	12	B			85	+		095 207	03	3		08
020 132	43	RCL			43	RCL			95	=	K ⁻	09
	00	0			09	9			42	STO		10
	00	0		060 172	08	8			06	6		11
	65	x			54)			06	6		12
	53	(54)		100 212	55	:		13
025 137	53	(54)			43	RCL		14
	43	RCL			30	√x			00	0		15
	01	1		065 177	55	:			02	2		16
	03	3			02	2			95	=	f ⁽⁺⁾ ₂₂	17
	65	x			95	=		105 217	42	STO		18
030 142	43	RCL			42	STO			01	1		19
	00	0			06	6			02	2		FLAGS
	03	3		070 182	03	3			43	RCL		0
	65	x			43	RCL			06	6		1
	02	2			06	6		110 222	05	5		2
035 147	85	+			04	4			55	:		3
	43	RCL			55	:		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
	09	9		075 187	02	2						

TITLE F_{sym} (Näh.)
PROGRAMMER _____

PAGE B OF 2. Teil
DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112	43	RCL			54)			06	6		A
	00	0			95	=	Q _{min}		07	7		B
	01	1		040 152	42	STO			95	=		C
	95	=	f _{II} ⁽⁺⁾		06	6			80	ifpos		D
	42	STO			07	7		080 192	13	C		E
005 117	01	1			43	RCL			43	RCL		A'
	01	1			01	1			06	6		B'
	75	-		045 157	03	3			09	9		C'
	43	RCL			85	+			65	x		D'
	00	0			43	RCL		085 197	02	2		E'
010 122	06	6			06	6			75	-		REGISTERS
	95	=			09	9			43	RCL		00
	40	x ²		050 162	95	=			01	1		01
	85	+			42	STO			03	3		02
	53	(01	1		090 202	95	=		03
015 127	53	(03	3			94	+/-		04
	43	RCL			60	ifflg			48	STO		05
	00	0		055 167	04	4			01	1		06
	07	7			11	A			03	3		07
	75	-			50	stflg		095 207	00	0		08
020 132	43	RCL			04	4			42	STO		09
	01	1			46	LBL			06	6		10
	02	2		060 172	13	C			09	9		11
	54)			43	RCL			42	STO		12
	40	x ²			06	6		100 212	06	6		13
025 137	54)			07	7			08	8		14
	85	+			42	STO			60	ifflg		15
	53	(065 177	06	6			03	3		16
	53	(08	8			98	prt		17
	43	RCL			41	GTO		105 217	50	stflg		18
030 142	00	0			12	B			03	3		19
	08	8			46	LBL			41	GTO		FLAGS
	75	-		070 182	11	A			12	B		0
	43	RCL			43	RCL			46	LBL		1
	01	1			06	6		110 222	98	prt		2
035 147	03	3			08	8			81	HLT		3
	54)			75	-		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
	40	x ²		075 187	43	RCL						

Berechnung der diagonalen Kraftkonstantenmatrix $\underline{F}_{\text{diag}}$ aus den Schwingungsfrequenzen eines Moleküls für die Ordnung $n = 2$

1. Problem

Die diagonale Kraftkonstantenmatrix $\underline{F}_{\text{diag}}$ (Nullsetzung der Kopplungskraftkonstante f_{12}) soll aus der Matrix \underline{G} und der Spektralmatrix \underline{N} für die Ordnung $n = 2$ aus der Säkulargleichung berechnet werden.

2. Formeln

$$\underline{F}_{\text{diag},1} = \begin{pmatrix} f_{11}^+ & 0 \\ 0 & f_{22}^- \end{pmatrix},$$

$$\underline{F}_{\text{diag},2} = \begin{pmatrix} f_{11}^- & 0 \\ 0 & f_{22}^+ \end{pmatrix},$$

$$f_{11}^+ = 0,5 g_{11}^{-1} K^+,$$

$$f_{22}^+ = 0,5 g_{22}^{-1} K^+,$$

$$K^+ = (\lambda_1 + \lambda_2) \pm \sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - 4g_{11}g_{22}\det^{-1}\underline{G} \lambda_1 \lambda_2},$$

$$\lambda_i = 5,89146 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_i^2 \quad \text{für } i = 1, 2.$$

Kraftkonstanten f_{11}^+ , f_{22}^- , f_{11}^- und f_{22}^+ in $\text{mdyn}/\text{\AA}$,
 \underline{G} -Matrixelemente g_{11} , g_{22} und g_{12} in reziproken atomaren
Masseneinheiten,

Schwingungswellenzahlen in cm^{-1} ,

Eigenwerte λ_1 und λ_2 in sec^{-2} .

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge CLR, 2nd read; Magnetkarte Seite B Tasten: 2nd read.

Dateneingabe

(unabhängig von der Reihenfolge)

$g_{11} \rightarrow A$ (im Speicher 01 aufrufbar),
 $g_{22} \rightarrow B$ (im Speicher 02 aufrufbar),
 $g_{12} \rightarrow C$ (im Speicher 03 aufrufbar),
 $v_1 \rightarrow D$ (im Speicher 04 aufrufbar),
 $v_2 \rightarrow E$ (im Speicher 05 aufrufbar).

Start: Taste E'.

Rechenzeit: Insgesamt etwa 8 Sekunden.

Ergebnis: f_{11}^+ in der Anzeige (im Speicher 11 aufrufbar),
RUN: f_{22}^- in der Anzeige (im Speicher 12 aufrufbar),
RUN: f_{11}^- in der Anzeige (im Speicher 11 aufrufbar),
RUN: f_{22}^+ in der Anzeige (im Speicher 12 aufrufbar).

Hinweis: Existiert keine reelle diagonale Kraftkonstantenmatrix F_{diag} (oder ist $\det \underline{G} \stackrel{!}{=} 0$), so erscheint eine Folge von 0. 00 in der Anzeige.

Eigenwerte: λ_1 in Speicher 14 und λ_2 in Speicher 15 abrufbar.

4. Zahlenbeispiel: HCN - Problem n = 2 der Klasse Σ^+

Dateneingabe

Anzeige

$g_{11} = 1,075426333 \rightarrow A$
 $g_{22} = 0,1547462225 \rightarrow B$
 $g_{12} = -0,083333333 \rightarrow C$
 $v_1 = 3311,473 \text{ cm}^{-1} \rightarrow D$
 $v_2 = 2096,68 \text{ cm}^{-1} \rightarrow E$

1,075426333
.1547462225
-.0833333333
3311.473
2096.68

Start: E'

$f_{11}^+ = 5.8228.. \text{ (mdyn/\AA)}$

RUN

$f_{22}^- = 1.80188.. \text{ 01 (mdyn/\AA)}$

RUN

$f_{11}^- = 2.592.. \text{ 00 (mdyn/\AA)}$

RUN

$f_{22}^+ = 4.046.. \text{ 01 (mdyn/\AA)}$

Hinweis: Mit der Entkopplungslösung

$$\underline{F}_{\text{ent}} = \begin{pmatrix} 6,01 & \\ & 16,74 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1: g_{11} & \\ & \lambda_2: g_{22} \end{pmatrix}$$

wird die erste Lösung

$$\underline{F}_{\text{diag},1} = \begin{pmatrix} 5,82 & \\ & 18,02 \end{pmatrix} \text{ mdyn/\AA},$$

d.h. $f_{11} = f_{\text{HC}} = 5,82$ und $f_{22} = f_{\text{CN}} = 18,02$ mdyn/\AA als physikalisch brauchbar ausgewählt.

Vergleich: Mit vollständigen Datensätzen aus Isotopenfrequenzen erhält man

$$f_{\text{HC}} = 5,81, f_{\text{CN}} = 18,07 \text{ und } f_{\text{HC/CN}} = (f_{12}) = -0.05 \text{ mdyn/\AA}.$$

5. Literatur

Fadini, A., Molekülkraftkonstanten, Verlag: Dr. Steinkopff, Darmstadt, 1976, S. 90-91 (Formelsatz für $\underline{F}_{\text{diag}}$), S. 244-245 (Formeln für \underline{G} und \underline{F} -Matrizen des Systems XYZ($\underline{C}_{\infty v}$)).

Siebert, H., Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Verlag: Springer, Berlin 1966, S. 46 (Schwingungsfrequenzen für $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ und $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$).

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS	
000	112	LBL	Daten-			9				=	$\lambda_1 + \lambda_2$	A ξ_{11}	
		A	eingabe			1				STO		B ξ_{22}	
		STO	ξ_{11}	040	152	4				0		C ξ_{12}	
		0				6				6		D v_1	
		1				EE			080	192	RCL	E v_2	
005	117	HLT				+/-				0		A'	
		LBL				7				1		B'	
		B		045	157)				x		C'	
		STO	ξ_{22}			rtn				RCL		D'	
		0				LBL	Start	085	197	0		E'Start	
010	122	2				E'				2		REGISTERS	
		HLT				RCL				=	$\xi_{11} \xi_{22}$	00	
		LBL		050	162	0				STO		01 ξ_{11}	
		C				4				1		02 ξ_{22}	
		STO	ξ_{12}			SBR			090	202	6	03 ξ_{12}	
015	127	0				1'				-		04 v_1	
		3				STO	λ_1			(05 v_2	
		HLT		055	167	1				RCL		06 $\lambda_1 + \lambda_2$	
		LBL				4				0		07	
		D				RCL			095	207	3	08	
020	132	STO	v_1			0				x^2		09	
		0				5)		10	
		4		060	172	SBR				=	det G	11 f_{11}	
		HLT				1'				if zro	Wenn	12 f_{22}	
		LBL				STO	λ_2		100	212	3'	det G	13 $f_{12}=0$
025	137	E				1				INV	≤ 0	14 λ_1	
		STO	v_2			5				ifpos	Weg-	15 λ_2	
		0		065	177	0	$f_{12}=0$			3'	sprung	16 $\xi_{11} \xi_{22}$	
		5				STO				1/x		17 $\sqrt{c_1^2 - 4 \dots}$	
		HLT				1			105	217	x	18 K^+	
030	142	LBL	Unter-			3				4		19 K^-	
		1'	pro-			RCL				x		FLAGS	
		(gramm	070	182	1				RCL		0	
		x^2	zur Ei-			4				1		1	
		x	genwert-			+			110	222	6	2	
035	147	5.	berech-			RCL				x		3	
		.	nung			1						4	
		8	λ	075	187	5			TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				

TITLE F_{diag} (n=2) aus G und K
 PROGRAMMER _____

PAGE B OF _____
 DATE _____

SR-52
Coding Form 

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		RCL				RCL				1		A
		1				1				9		B
		4		040 152		7				=	f_{22}^-	C
		x				=	K^-			STO		D
		RCL				STO		080 192		1		E
005 117		1				1				2		A'
		5				9				HLT		B'
		=		045 157		RCL				RCL		C'
		+/-				0				0		D'
		+				1		085 197		9		E'
010 122		RCL				1/x				x		REGISTERS
		0				:				RCL		00
		6		050 162		2				1		01
		x^2				=				9		02
)				STO		090 202		=	f_{11}^-	03
015 127		=	$c_1^2 - 4 \dots$			0				STO		04
		ifpos				9				1		05
		2'		055 167		x				1		06
		GTO				RCL				HLT		07
		3'				1		095 207		RCL		08
020 132		LBL				8				0		09
		2!				=	f_{11}^+			7		10
		\sqrt{x}	$\sqrt{c_1^2 - 4 \dots}$	060 172		STO				x		11
		STO				1				RCL		12
		1				1		100 212		1		13
025 137		7				HLT				8		14
		+				RCL				=	f_{22}^+	15
		RCL		065 177		0				STO		16
		0				2				1		17
		6				1/x		105 217		2		18
030 142		=	K^+			:				HLT		19
		STO				2				LBL	Keine Lösungen	FLAGS
		1		070 182		=				3'		0
		8				STO						1
		RCL				0		110 222				2
035 147		0				7						3
		6				x						4
		-		075 187		RCL						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

Programmausdruck

000	46	056	04	112	43	168	43
001	11	057	43	113	01	169	01
002	42	058	00	114	04	170	08
003	00	059	05	115	65	171	95
004	01	060	51	116	43	172	42
005	81	061	87	117	01	173	01
006	46	062	42	118	05	174	01
007	12	063	01	119	95	175	81
008	42	064	05	120	94	176	43
009	00	065	00	121	85	177	00
010	02	066	42	122	43	178	02
011	81	067	01	123	00	179	20
012	46	068	03	124	06	180	55
013	13	069	43	125	40	181	02
014	42	070	01	126	54	182	95
015	00	071	04	127	95	183	42
016	03	072	85	128	80	184	00
017	81	073	43	129	88	185	07
018	46	074	01	130	41	186	65
019	14	075	05	131	89	187	43
020	42	076	95	132	46	188	01
021	00	077	42	133	88	189	09
022	04	078	00	134	30	190	95
023	81	079	06	135	42	191	42
024	46	080	43	136	01	192	01
025	15	081	00	137	07	193	02
026	42	082	01	138	85	194	81
027	00	083	65	139	43	195	43
028	05	084	43	140	00	196	00
029	81	085	00	141	06	197	09
030	46	086	02	142	95	198	65
031	87	087	95	143	42	199	43
032	53	088	42	144	01	200	01
033	40	089	01	145	08	201	09
034	65	090	06	146	43	202	95
035	05	091	75	147	00	203	42
036	93	092	53	148	06	204	01
037	08	093	43	149	75	205	01
038	09	094	00	150	43	206	81
039	01	095	03	151	01	207	43
040	04	096	40	152	07	208	00
041	06	097	54	153	95	209	07
042	52	098	95	154	42	210	65
043	94	099	90	155	01	211	43
044	07	100	89	156	09	212	01
045	54	101	22	157	43	213	08
046	56	102	80	158	00	214	95
047	46	103	89	159	01	215	42
048	10	104	20	160	20	216	01
049	43	105	65	161	55	217	02
050	00	106	04	162	02	218	81
051	04	107	65	163	95	219	46
052	51	108	43	164	42	220	89
053	87	109	01	165	00		
054	42	110	06	166	09		
055	01	111	65	167	65		

Berechnung der Schwingungsfrequenzen aus den Energiematrizen

G und F nach der Säkulargleichung

1. Problem

Die beiden Schwingungsfrequenzen ν_1 und ν_2 sollen bei gegebenen Energiematrizen G und F nach der Säkulargleichung berechnet werden.

2. Formeln

$$\det(\underline{G} \cdot \underline{F} - \lambda \underline{E}) = \lambda^2 + c_1 \lambda + c_0 = 0$$

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{12} & g_{22} \end{pmatrix}, \quad \underline{F} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} \end{pmatrix},$$

$$c_1 = -(g_{11}f_{11} + g_{22}f_{22} + 2g_{12}f_{12}),$$

$$c_0 = (g_{11}g_{22} - g_{12}^2) \cdot (f_{11}f_{22} - f_{12}^2),$$

$$\nu_{1,2} = (\lambda_{1,2} \cdot 5,89146 \cdot 10^{-7})^{1/2},$$

$$\lambda_{1,2} = -c_1/2 \pm \frac{1}{2} \sqrt{c_1^2 - 4c_0}.$$

Kraftkonstanten f_{11} , f_{22} und f_{12} in m dyn/Å,

G-Matrixelemente g_{11} , g_{22} und g_{12} in reziproken atomaren Masseneinheiten,

Eigenwerte λ_1 und λ_2 in sec⁻²,

Schwingungsfrequenzen als Schwingungswellenzahlen ν_1 und ν_2 in cm⁻¹.

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge CLR, 2nd read; Magnetkarte Seite B, Tasten: 2nd read.

Dateneingabe

(unabhängig von der Reihenfolge)

$g_{11} \rightarrow A$ (im Speicher 01 aufrufbar),
 $g_{22} \rightarrow B$ (im Speicher 02 aufrufbar),
 $g_{12} \rightarrow C$ (im Speicher 03 aufrufbar),
 $f_{11} \rightarrow A'$ (im Speicher 11 aufrufbar),
 $f_{22} \rightarrow B'$ (im Speicher 12 aufrufbar),
 $f_{12} \rightarrow C'$ (im Speicher 13 aufrufbar).

Start: Taste E'.

Rechenzeit: Insgesamt etwa 5 Sekunden.

Ergebnis: Schwingungsfrequenz ν_1 als Schwingungswellenzahl in cm^{-1} in der Anzeige und im Speicher 04 aufrufbar. (Dazu Eigenwert λ_1 in Speicher 14 aufrufbar.)

Taste: RUN - Schwingungsfrequenz ν_2 in cm^{-1} in der Anzeige und im Speicher 05 aufrufbar. (Dazu Eigenwert λ_2 in Speicher 15 verfügbar.)

4. Zahlenbeispiel: $\text{SO}_3(\text{D}_{3h})$, Rasse E'

Dateneingabe

Anzeige

$g_{11} = 0,1093 \rightarrow A$	1.093 -01
$g_{22} = 0,3279 \rightarrow B$	3.279 -01
$g_{12} = -0,08104 \rightarrow C$	-8.104 -02
$f_{11} = 10,62 \text{ m dyn/\AA} \rightarrow A'$	1.062 01
$f_{22} = 0,617 \text{ m dyn/\AA} \rightarrow B'$	6.17 -01
$f_{12} = 0,36 \text{ m dyn/\AA} \rightarrow C'$	3.6 -01

Start: E'

$\nu_1 = 1.3909.. 03$ (1391 cm^{-1})

RUN

$\nu_2 = 5.2914.. 02$ (529 cm^{-1})

Vergleich: Experimentelle Werte: $\nu_1 = 1391$ u. $\nu_2 = 529 \text{ cm}^{-1}$.

5. Literatur

Fadini, A., Molekülkraftkonstanten, Verlag: Dr. Steinkopff, Darmstadt 1976, S. 196 (SO_3 nebst angeführter Literatur).



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS			
000 112	46	LBL	} ξ_{11}		43	RCL	}		43	RCL	}	A ξ_{11}			
	11	A				00		0				00	0		B ξ_{22}
	42	STO			040 152	01		1				02	2		C ξ_{12}
	00	0				65		x				75	-		D
	01	1				43		RCL		080 192		53	(E
005 117	81	HLT	} ξ_{22}		01	1	}		43	RCL	}	A' f_{11}			
	46	LBL				01		1				00	0		B' f_{22}
	12	B			045 157	85		+				03	3		C' f_{12}
	42	STO				53		(40	x^2		D'
	00	0				43		RCL		085 197		54)	$\xi_{11}\xi_{22}$	E' Start
010 122	02	2	} ξ_{12}		00	0	}		95	=	ξ_{12}^2	REGISTERS			
	81	HLT				02		2			65	x		00	
	46	LBL			050 162	65		x			53	(01 ξ_{11}	
	13	C				43		RCL			43	RCL		02 ξ_{22}	
	42	STO				01		1		090 202	01	1		03 ξ_{12}	
015 127	00	0	} f_{11}		02	2	}		01	1	}	04 v_1			
	03	3				54)				65	x		05 v_2
	81	HLT			055 167	85		+				43	RCL		06
	46	LBL				53		(01	1		07
	16	A'				02		2		095 207		02	2		08
020 132	42	STO	} f_{22}		65	x	}		75	-	}	09			
	01	1				43		RCL				53	(10
	01	1			060 172	00		0				43	RCL		11 f_{11}
	81	HLT				03		3				01	1		12 f_{22}
	46	LBL				65		x		100 212		03	3		13 f_{12}
025 137	17	B'	} f_{12}		43	RCL	}		40	x^2	$f_{11}f_{22}$	14 λ_1			
	42	STO				01		1			54)	f_{12}^2	15 λ_2	
	01	1			065 177	03		3			54)		16 c_0	
	02	2				54)			95	=	c_0	17 c_1	
	81	HLT				95		=		105 217	42	STO		18 $c_{1/2}$	
030 142	46	LBL	} f_{12}		94	+/-	c_1		01	1	}	19 5.105			
	18	C'				42	STO			06		6		FLAGS	
	42	STO			070 182	01	1			43		RCL		0	
	01	1				07	7			01		1		1	
	03	3				43	RCL		110 222	07		7		2	
035 147	81	HLT	} Start		00	0	}		40	x^2	}	3			
	46	LBL				01		1		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4	
	10	E'			075 187	65		x							

TITLE Schwingungsfrequenzen aus der PAGE B OF _____
 PROGRAMMER Säkulargleichung DATE _____

SR-52
Coding Form 

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112	75	-			06	6			81	HLT		A
	53	(52	EE			00			B
	04	4		040 152	94	+/-						C
	65	x			07	7						D
	43	RCL			95	=			080 192			E
005 117	01	1			30	\sqrt{x}	v_1					A'
	06	6			42	STO						B'
	54)	$c_1^2 - 4c_0$	045 157	00	0						C'
	95	=			04	4						D'
	30	\sqrt{x}			81	HLT			085 197			E'
010 122	55	:			43	RCL						REGISTERS
	02	2			01	1						00
	95	=	$\frac{1}{2} \sqrt{c_1^2 - \dots}$	050 162	09	9						01
	42	STO			94	+/-						02
	01	1			75	-			090 202			03
015 127	09	9			43	RCL						04
	75	-			01	1						05
	53	(055 167	08	8						06
	43	RCL			95	=	λ_2					07
	01	1			42	STO			095 207			08
020 132	07	7			01	1						09
	55	:			05	5						10
	02	2		060 172	55	:						11
	54)			05	5						12
	42	STO			93	.			100 212			13
025 137	01	1	$c_1/2$		08	8						14
	08	8			09	9						15
	95	=		065 177	01	1						16
	42	STO	λ_1		04	4						17
	01	1			06	6			105 217			18
030 142	04	4			52	EE						19
	55	:			94	+/-						FLAGS
	05	5		070 182	07	7						0
	93	.			95	=	v_2					1
	08	8			30	\sqrt{x}			110 222			2
035 147	09	9			42	STO						3
	01	1			00	0						4
	04	4		075 187	05	5						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

Berechnung der Eigenvektormatrix L aus den Energiematrizen G und F und aus der Frequenzmatrix \mathcal{N} für die Ordnung $n = 2$

1. Problem

Die Eigenvektormatrix L soll aus den beiden Energiematrizen G (inverse Matrix der kinetischen Energie) und F (Kraftkonstantenmatrix) und aus der Frequenzmatrix \mathcal{N} (oder auch Spektralmatrix) aus der Säkulargleichung berechnet werden. Die Ordnung sei $n = 2$.

2. Formeln

$$L_{11} = p; \quad L_{22} = q; \quad L_{12} = q \cdot x_{12}; \quad L_{21} = p \cdot x_{21}.$$

$$p = ((g_{11} - x_{12}^2 \cdot g_{22}) : (1 - x_{12}^2 \cdot x_{21}^2))^{1/2},$$

$$q = ((g_{22} - x_{21}^2 \cdot g_{11}) : (1 - x_{12}^2 \cdot x_{21}^2))^{1/2}.$$

$$x_{11} = 1; \quad x_{22} = 1;$$

$$x_{21} = -(g_{11}f_{11} + g_{12}f_{12} - \lambda_1) : (g_{11}f_{12} + g_{12}f_{22}) = -(H_{11} - \lambda_1) : H_{12};$$

$$x_{12} = -(g_{22}f_{22} + g_{12}f_{12} - \lambda_2) : (g_{12}f_{11} + g_{22}f_{12}) = -(H_{22} - \lambda_2) : H_{21}.$$

$$\lambda_i = 5,89146 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_i^2 \quad \text{für } i = 1 \text{ und } 2.$$

Kraftkonstanten f_{11} usw. in $\text{mdyn}/\text{Å}$,

G -Matrixelemente g_{11} usw. in reziproken atomaren Masseneinheiten,

Schwingungswellenzahlen ν_1 und ν_2 in cm^{-1} ,

Eigenwerte λ_1 und λ_2 in sec^{-2} .

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge CLR, 2nd read; Magnetkarte Seite B, Tasten: 2nd read.

Dateneingabe

g_{11} → STO 01

g_{22} → STO 02

g_{12} → STO 03

$v_1 \rightarrow$ STO 04
 $v_2 \rightarrow$ STO 05
 $f_{11} \rightarrow$ STO 11
 $f_{22} \rightarrow$ STO 12
 $f_{12} \rightarrow$ STO 13

Datenausgabe

<u>Start</u>	<u>Ergebnis</u> (Speicher)
2nd rset, RUN	L_{11} (16)
RUN	L_{21} (17)
RUN	L_{22} (19)
RUN	L_{12} (18)

Weitere Speicherinhalte

x_{12} in 99, x_{21} in 98.
 H_{11} in 06, H_{21} in 07, H_{12} in 08 und H_{22} in 09.
 λ_1 in 14, λ_2 in 15.

Rechenzeit

Insgesamt etwa 10 Sekunden.

4. Zahlenbeispiel

BrCN, Rasse Σ^+

Ausgangsdaten

$$\underline{K} = \begin{bmatrix} 586 & \\ & 2198 \end{bmatrix}; \quad \underline{G} = \begin{bmatrix} 0,0957702096 & -0,0832559747 \\ & 0,1546503788 \end{bmatrix};$$
$$\underline{F} = \begin{bmatrix} 4,087437926 & 0,79 \\ & 18,03218696 \end{bmatrix} \text{ (mdyn/\AA)}.$$

Ergebnis

$$\underline{L} = \begin{bmatrix} 0,2154294669 & -0,2221719028 \\ 0,01864300428 & 0,3928139728 \end{bmatrix}.$$

Die Rückrechnung mit dem Programm für die Hauptachsentransformation (2.4.2.) ergibt bis auf einen Aufrundungsfehler obige Frequenzen ($v_1 = 585,999996$ und $v_2 = 2198 \text{ cm}^{-1}$).

5. Literatur

Gans, P., Vibrating Molecules, Verlag: Chapman a. Hall, London 1971, S. 137-139 mit S. 40-43 und 159-161.

TITLE Eigenvektormatrix I

PAGE A OF _____

PROGRAMMER _____

DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
⁰⁰⁰ ₁₁₂	43	RCL			95	=	H ₂₁		01	1		A
	00	0			42	STO			95	=	H ₁₁	B
	1	1		⁰⁴⁰ ₁₅₂	00	0			42	STO		C
	65	x			07	7			00	0		D
	43	RCL			43	RCL		⁰⁸⁰ ₁₉₂	06	6		E
⁰⁰⁵ ₁₁₇	01	1			00	0			43	RCL		A'
	03	3			04	4			00	0		B'
	85	+		⁰⁴⁵ ₁₅₇	51	SBR			02	2		C'
	53	(97	list	λ ₁		65	x		D'
	43	RCL			42	STO		⁰⁸⁵ ₁₉₇	43	RCL		E'
⁰¹⁰ ₁₂₂	00	0			01	1			01	1		REGISTERS
	03	3			04	4			02	2		00
	65	x		⁰⁵⁰ ₁₆₂	43	RCL			85	+		01 g ₁₁
	43	RCL			00	0			43	RCL		02 g ₂₂
	01	1			05	5		⁰⁹⁰ ₂₀₂	06	6		03 g ₁₂
⁰¹⁵ ₁₂₇	02	2			51	SBR			08	8		04 v ₁
	54)			97	list	λ ₂		95	=	H ₂₂	05 v ₂
	95	=	H ₁₂	⁰⁵⁵ ₁₆₇	42	STO			42	STO		06 H ₁₁
	42	STO			01	1			00	0		07 H ₂₁
	00	0			05	5		⁰⁹⁵ ₂₀₇	09	9		08 H ₁₂
⁰²⁰ ₁₃₂	08	8			43	RCL			75	-		09 H ₂₂
	43	RCL			00	0			43	RCL		10
	00	0		⁰⁶⁰ ₁₇₂	03	3			01	1		11 f ₁₁
	03	3			65	x			05	5		12 f ₂₂
	65	x			43	RCL		¹⁰⁰ ₂₁₂	95	=		13 f ₁₂
⁰²⁵ ₁₃₇	43	RCL			01	1			55	:		14 λ ₁
	01	1			03	3			43	RCL		15 λ ₂
	01	1		⁰⁶⁵ ₁₇₇	95	=			00	0		16 L ₁₁
	85	+			42	STO			07	7		17 L ₂₁
	53	(06	6		¹⁰⁵ ₂₁₇	95	=		18 L ₁₂
⁰³⁰ ₁₄₂	43	RCL			08	8			94	+/-		19 L ₂₂
	00	0			85	+			42	STO	x ₁₂	FLAGS
	02	2		⁰⁷⁰ ₁₈₂	43	RCL			09	9		0
	65	x			00	0			09	9		1
	43	RCL			01	1		¹¹⁰ ₂₂₂	43	RCL		2
⁰³⁵ ₁₄₇	01	1			65	x			00	0		3
	03	3			43	RCL						4
	54)		⁰⁷⁵ ₁₈₇	01	1						

TEXAS INSTRUMENTS
INCORPORATED

TITLE Eigenvektormatrix L PAGE B OF _____
 PROGRAMMER _____ DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112	06	6			00	0			95	=		A
	75	-			02	2			55	:		B
	43	RCL		040 152	54)			43	RCL		C
	01	1			94	+/-			06	6		D
	04	4			85	+		080 192	09	9		E
005 117	95	=			43	RCL			95	=		A'
	55	:			00	0			30	\sqrt{x}	q	B'
	43	RCL		045 157	01	1			42	STO	L ₂₂	C'
	00	0			54)			01	1		D'
	08	8			95	=	p ²	085 197	09	9		E'
010 122	95	=			30	\sqrt{x}	p		81	HLT		REGISTERS
	94	+/-			42	STO	L ₁₁		65	x		00
	42	STO	x ₂₁	050 162	01	1			43	RCL		01
	09	9			06	6			09	9		02
	08	8			81	HLT		090 202	09	9		03
015 127	65	x			65	x			95	=	L ₁₂	04
	43	RCL			43	RCL			42	STO		05
	09	9		055 167	09	9			01	1		06
	09	9			08	8			08	8		07
	95	=			95	=		095 207	81	HLT		08
020 132	40	x ²			42	STO	L ₂₁		46	LBL	Unter-	09
	94	+/-			01	1			97	list	pro-	10
	85	+		060 172	07	7			40	x ²	gramm	11
	01	1			81	HLT			65	x	zur	12
	95	=			43	RCL		100 212	05	5	Eigen-	13
025 137	42	STO			09	9			93	.	wert-	14
	06	6			08	8			08	8	berech-	15
	09	9		065 177	40	x ²			09	9	nung	16
	20	1/x			65	x			01	1		17
	65	x			43	RCL		105 217	04	4		18
030 142	53	(00	0			06	6		19
	53	(01	1			52	EE		FLAGS
	43	RCL		070 182	95	=			94	+/-		0
	09	9			94	+/-			07	7		1
	09	9			85	+		110 222	95	=	λ	2
035 147	40	x ²			43	RCL			56	rtn		3
	65	x			00	0		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
	43	RCL		075 187	02	2						

Berechnung der Schwingungsfrequenzen aus der Kraftkonstantenmatrix \underline{F} und der Eigenvektormatrix \underline{L} nach der Hauptachsentransformation

1. Problem

Für die Ordnung $n = 2$ sollen die beiden Schwingungsfrequenzen ν_1 und ν_2 aus der Kraftkonstantenmatrix \underline{F} und der Eigenvektormatrix \underline{L} nach der Formel der Hauptachsentransformation berechnet werden.

2. Formeln

$$\underline{L}' \underline{F} \underline{L} = \underline{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \\ & \lambda_2 \end{pmatrix},$$

$$\underline{L}' \underline{G}^{-1} \underline{L} = \underline{E} = \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix},$$

$$\nu_i = (\lambda_i : 5,89146 \cdot 10^{-7})^{1/2}.$$

Kraftkonstanten f_{11} , f_{22} und f_{12} in mdyn/\AA ,

Schwingungswellenzahlen ν_1 und ν_2 in cm^{-1} ,

Elemente der inversen Matrix der kinetischen Energie \underline{G} mit g_{11} , g_{22} und g_{12} bei Verwendung atomarer Masseneinheiten für die Massen,

Einheiten der Elemente l_{11} , l_{21} , l_{12} und l_{22} der Eigenvektormatrix \underline{L} folgen aus der Relation $\underline{G} = \underline{L}' \cdot \underline{L}$.

Eigenwerte λ_1 und λ_2 in sec^{-2} .

Hinweis: Matrixmultiplikation:

$$\underline{F} \cdot \underline{L} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} \\ l_{21} & l_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11}l_{11} + f_{12}l_{21} & f_{11}l_{12} + f_{12}l_{22} \\ f_{12}l_{11} + f_{22}l_{21} & f_{12}l_{12} + f_{22}l_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix}$$

$$\underline{L}' \cdot \underline{H} = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{21} \\ l_{12} & l_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11}h_{11} + l_{21}h_{21} & l_{11}h_{12} + l_{21}h_{22} \\ l_{12}h_{11} + l_{22}h_{21} & l_{12}h_{12} + l_{22}h_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}.$$

Umkehrmatrix:

$$\text{Für } \underline{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{12} & g_{22} \end{pmatrix} \text{ ist } \underline{G}^{-1} = \det^{-1} \underline{G} \cdot \begin{pmatrix} g_{22} & -g_{12} \\ -g_{12} & g_{11} \end{pmatrix}.$$

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge

CLR, 2nd read;

Magnetkarte Seite B, Tasten 2nd read.

Dateneingabe

$l_{11} \rightarrow A$ (im Speicher 16 aufrufbar),

$l_{21} \rightarrow B$ (im Speicher 17 aufrufbar),

$l_{12} \rightarrow C$ (im Speicher 18 aufrufbar),

$l_{22} \rightarrow D$ (im Speicher 19 aufrufbar),

$f_{11} \rightarrow A'$ (im Speicher 11 aufrufbar),

$f_{22} \rightarrow B'$ (im Speicher 12 aufrufbar),

$f_{12} \rightarrow C'$ (im Speicher 13 aufrufbar).

Start: Taste E'.

Rechenzeit: Für v_1 etwa 5 Sekunden, für v_2 etwa 2 Sekunden.

Schwingungsfrequenz (Schwingungswellenzahl) $v_1 \text{ cm}^{-1}$ in der Anzeige und im Speicher 04 aufrufbar. (Dazu Eigenwert λ_1 in Speicher 14 aufrufbar.)

Taste: RUN. Schwingungsfrequenz (Schwingungswellenzahl) $v_2 \text{ cm}^{-1}$ in der Anzeige und im Speicher 05 aufrufbar. (Dazu Eigenwert λ_2 in Speicher 15 aufrufbar.)

Zusatz: $L' \cdot G^{-1} \cdot L = E$

Dateneingabe

l_{11} , l_{21} , l_{12} und l_{22} wie oben (sind die Frequenzen v_1 und v_2 , brauchen sie nicht mehr eingegeben zu werden).

$g_{11}^{-1} \rightarrow A'$ (im Speicher 11 aufrufbar),

$g_{22}^{-1} \rightarrow B'$ (im Speicher 12 aufrufbar),

$g_{12}^{-1} \rightarrow C'$ (im Speicher 13 aufrufbar).

Start: D'.

Ergebnis: 1 in Anzeige und Speicher 14.

Taste: RUN. 1 in Anzeige und Speicher 15.

4. Zahlenbeispiel: ν_1 und ν_2 von $C_2H_4(C_{2v})$ - Klasse B_{1u}

<u>Dateneingabe</u>	<u>Anzeige</u>
$l_{11} = 1,0086 \rightarrow A$	1.0086
$l_{21} = 0,0888 \rightarrow B$	0.0888
$l_{12} = -0,1285 \rightarrow C$	-0.1285
$l_{22} = 1,4918 \rightarrow D$	1.4918
$f_{11} = 5,13 \rightarrow A'$	5.13
$f_{22} = 0,557 \rightarrow B'$	0.557
$f_{12} = 0,25 \rightarrow C'$	0.25
<u>Start: E'</u>	$\nu_1 = 2.9902.. 03 (=2990 \text{ cm}^{-1})$
RUN	$\nu_2 = 1.444 03 (=1444 \text{ cm}^{-1})$

Vergleich: Experimentelle Werte: $\nu_1 = 2989,5$ u. $\nu_2 = 1443,5 \text{ cm}^{-1}$.
(Abweichungen durch die nur 2- bis 3-stelligen Kraftkonstanten u.a. bedingt.)

Zusatz: $\underline{L}' \cdot \underline{G}^{-1} \cdot \underline{L} = \underline{E}$

<u>Dateneingabe</u>	<u>Anzeige</u>
$g_{11}^{-1} = 0,97169 \rightarrow A'$	9.7169 -01
$g_{22}^{-1} = 0,44978 \rightarrow B'$	4.4978 -01
$g_{12}^{-1} = 0,0444209_6 \rightarrow C'$	4.442096 -02
<u>Start: D'</u>	9.99978... -01
RUN	9.999847... -01

5. Literatur

Zurmühl, R., Matrizen und ihre technischen Anwendungen,
Verlag: Springer, Berlin 1961, S. 192-194.

Steele, D., Theory of vibrational spectroscopy, Verlag:
Saunders, Philadelphia 1971, S. 131, 133 (C_2H_4 - Frequenzen,
G-Matrix, L-Matrix für die Klasse B_{1u}).

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS	
000 112		LBL	}			STO	f ₁₂			RCL		A l ₁₁	
		A					1	oder			1		B l ₂₁
		STO		l ₁₁	040 152		3	g ₁₂ ⁻¹			1		C l ₁₂
		1					HLT				x		D l ₂₂
		6				LBL	Start	080 192		RCL		E	
005 117		HLT	}			D'	für Zu-			1		A' f ₁₁ , g ₁₁ ⁻¹	
		LBL						stflg satz			8		B' f ₂₂ , g ₂₂ ⁻¹
		B			045 157		0				+		C' f ₁₂ , g ₁₂ ⁻¹
		STO		l ₂₁			GTO				(D' Start
		1				4'		085 197		RCL		E' Start	
010 122		7	}			LBL	Start			1		REGISTERS	
		HLT					E'	für			3		00
		LBL			050 162		INV	Fre-			x		01
		C						stflg quenz-			RCL		02
		STO	l ₁₂			0	berech-	090 202		1		03	
015 127		1	}			LBL	nung			9		04 v ₁	
		8					4')		05 v ₂
		HLT			055 167		RCL				=	h ₁₂	06
		LBL					1				STO		07
		D				1		095 207		6		08	
020 132		STO	l ₂₂			R				9		09	
		1				RCL				RCL		10	
		9		060 172		1				1		11 f ₁₁ , g ₁₁ ⁻¹	
		HLT				6				3		12 f ₂₂ , g ₂₂ ⁻¹	
		LBL				+				x		13 f ₁₂ , g ₁₂ ⁻¹	
025 137		A'	}			(RCL		14 λ ₁ , 1	
		STO		f ₁₁			RCL				1		15 λ ₂ , 1
		1		oder	065 177		1				6		16 l ₁₁
		1		g ₁₁ ⁻¹			3				+		17 l ₂₁
		HLT				x		105 217		(18 l ₁₂	
030 142		LBL	}			RCL				RCL		19 l ₂₂	
		B'					1				1		FLAGS
		STO		f ₂₂	070 182		7				2		0 besetzt
		1		oder)				x		1
		2	g ₂₂ ⁻¹			=	h ₁₁	110 222		RCL		2	
035 147		HLT	}			STO				1		3	
		LBL					6						4
		C'			075 187		8						

TEXAS INSTRUMENTS
INCORPORATED

TITLE Schwingungsfrequenzen ...nach PAGE OF B
 PROGRAMMER Hauptachsentransformation DATE

SR-52
Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		7				7				=	λ_2	A
)				x				STO		B
		=	h_{21}	040 152		RCL				1		C
		STO				9				5		D
		9				8		080 192		ifflg		E
005 117		8)				0		A'
		RCL				=	λ_1			3'		B'
		1		045 157		STO				SBR		C'
		3				1				1'		D'
		x				4		085 197		STO	ν_2	E'
010 122		RCL				ifflg				0		REGISTERS
		1				0				5		00
		8		050 162		2'				LBL		01
		+				SBR				3'		02
		(1'		090 202		HLT		03
015 127		RCL				STO	ν_1			LBL	Unter-	04
		1				0				1'	pro-	05
		2		055 167		4				:	gramm	06
		x				LBL				5	zur	07
		RCL				2'		095 207		.	Fre-	08
020 132		1				HLT				8	quenz-	09
		9				RCL				9	be-	10
)		060 172		1				1	rech-	11
		=	h_{22}			8				4	nung	12
		STO				x		100 212		6		13
025 137		9				RCL				EE		14
		9				6				+/-		15
		RCL		065 177		9				7		16
		1				+				=		17
		6				(105 217		\sqrt{x}		18
030 142		x				RCL				rtn		19
		RCL				1						FLAGS
		6		070 182		9						0
		8				x						1
		+				RCL		110 222				2
035 147		(9						3
		RCL				9						4
		1		075 187)						

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

Programmausdruck

000 46	056 01	112 07	168 46
001 11	057 01	113 54	169 88
002 42	058 65	114 95	170 81
003 01	059 43	115 42	171 43
004 06	060 01	116 09	172 01
005 81	061 06	117 08	173 08
006 46	062 85	118 43	174 65
007 12	063 53	119 01	175 43
008 42	064 43	120 03	176 06
009 01	065 01	121 65	177 09
010 07	066 03	122 43	178 85
011 81	067 65	123 01	179 53
012 46	068 43	124 08	180 43
013 13	069 01	125 85	181 01
014 42	070 07	126 53	182 09
015 01	071 54	127 43	183 65
016 08	072 95	128 01	184 43
017 81	073 42	129 02	185 09
018 46	074 06	130 65	186 09
019 14	075 08	131 43	187 54
020 42	076 43	132 01	188 95
021 01	077 01	133 09	189 42
022 09	078 01	134 54	190 01
023 81	079 65	135 95	191 05
024 46	080 43	136 42	192 60
025 16	081 01	137 09	193 00
026 42	082 08	138 09	194 89
027 01	083 85	139 43	195 51
028 01	084 53	140 01	196 87
029 81	085 43	141 06	197 42
030 46	086 01	142 65	198 00
031 17	087 03	143 43	199 05
032 42	088 65	144 06	200 46
033 01	089 43	145 08	201 89
034 02	090 01	146 85	202 81
035 81	091 09	147 53	203 46
036 46	092 54	148 43	204 87
037 18	093 95	149 01	205 55
038 42	094 42	150 07	206 05
039 01	095 06	151 65	207 93
040 03	096 09	152 43	208 08
041 81	097 43	153 09	209 09
042 46	098 01	154 08	210 01
043 19	099 03	155 54	211 04
044 50	100 65	156 95	212 06
045 00	101 43	157 42	213 52
046 41	102 01	158 01	214 94
047 77	103 06	159 04	215 07
048 46	104 85	160 60	216 95
049 10	105 53	161 00	217 30
050 22	106 43	162 88	218 56
051 50	107 01	163 51	
052 00	108 02	164 87	
053 46	109 65	165 42	
054 77	110 43	166 00	
055 43	111 01	167 04	

3. Probleme der Ordnung $n = 3$

Für Probleme der Ordnung $n = 3$ reicht im allgemeinen der Speicherraum der SR 52 nicht mehr aus. Wir beschränken uns hier auf die G-Matrixberechnung des Systems $XYZ(\underline{C}_S)$.

Berechnung der G-Matrix für das System XYZ(C_s)

1. Problem

Die inverse Matrix der kinetischen Energie G des Systems XYZ(C_s) soll aus den 3 Atommassen m_X, m_Y und m_Z, aus den beiden Gleichgewichtsabstände r_{XY} und r_{YZ} und aus dem Gleichgewichtswinkel α berechnet werden.

2. Formeln

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_Y + \mu_X & \mu_Y \cos \alpha & -\mu_Y r_{YZ}^{-1} \sin \alpha \\ & \mu_Y + \mu_Z & -\mu_Y r_{XY}^{-1} \sin \alpha \\ & & g_{33} \end{pmatrix},$$

$$g_{33} = \mu_X r_{XY}^{-2} + \mu_Z r_{YZ}^{-2} + \mu_Y (r_{XY}^{-2} + r_{YZ}^{-2} - 2 r_{XY}^{-1} r_{YZ}^{-1} \cos \alpha),$$

$$\mu_i = m_i^{-1} \quad \text{für } i = 1, 2 \text{ und } 3.$$

Atommassen in atomaren Masseneinheiten,

Gleichgewichtsabstände in Å,

G-Matrixelemente g₁₁ usw. in reziproken atomaren Masseneinheiten,

Winkel α in Altgrad.

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A, Tastenfolge: CLR, 2nd read; Magnetkarte Seite B, Tasten: 2nd read.

Dateneingabe

(unabhängig von der Reihenfolge)

m_X → A (im Speicher 19 aufrufbar),

m_Y → B (im Speicher 18 aufrufbar),

m_Z → C (im Speicher 00 aufrufbar),

r_{XY} → D (im Speicher 99 aufrufbar),

r_{YZ} → E (im Speicher 98 aufrufbar),

α → A' (im Speicher 10 aufrufbar).

Schiebeschalter auf D (degree = Grad) stellen!!

Ergebnis

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u> (Speicher)	
E'	g_{11}	(01)
RUN	g_{22}	(02)
RUN	g_{33}	(03)
RUN	g_{12}	(04)
RUN	g_{13}	(05)
RUN	g_{23}	(06)

Rechenzeit: Insgesamt etwa 10 Sekunden.

4. Zahlenbeispiel: ONCl

<u>Dateneingabe</u>	<u>Anzeige</u>
$m_O = m_X = 15,9994 \rightarrow A$	15.9994
$m_N = m_Y = 14,0067 \rightarrow B$	14,0067
$m_{Cl} = m_Z = 35,453 \rightarrow C$	35.453
$r_{ON} = r_{XY} = 1,14 \text{ \AA} \rightarrow D$	1.14
$r_{NCl} = r_{YZ} = 1,98 \text{ \AA} \rightarrow E$	1.98
$\alpha = 113^\circ \rightarrow A'$	113.

Ergebnis

<u>Start</u>	<u>Anzeige</u>
E'	$g_{11} = .1338967479$
RUN	$g_{22} = .0996007618$
RUN	$g_{33} = .1531523281$
RUN	$g_{12} = -.0278960161$
RUN	$g_{13} = -.0331913614$
RUN	$g_{23} = -.0576481539$

5. Literatur

Wilson, E.B., Jr., J.C. Decius u. P.C. Cross, Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Verlag: McGraw-Hill, New York 1955, S. 63 (G-Matrix des Systems XYZ(C_{s)).}

Siebert, H., Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Verlag: Springer, Berlin 1966, S. 52 (r_{ON} , r_{NCl} und α von ONCl).

TITLE G(XYZ(C_B)) PAGE A OF _____
 PROGRAMMER _____ DATE _____

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		LBL				RCL				2		A
		A				1				:		B
		STO		040 152		8				RCL		C
		1				1/x				9		D
		9				STO		080 192		9		E
005 117		HLT				0				:		A'
		LBL				4				RCL		B'
		B		045 157		+				9		C'
		STO				(8		D'
		1				RCL		085 197		+		E'
010 122		8				1				(REGISTERS
		HLT				9				RCL		00
		LBL		050 162		1/x				9		01
		C)				9		02
		STO				=	§11	090 202		x ²		03
015 127		0				STO				1/x		04
		0				0)		05
		HLT		055 167		1				+		06
		LBL				HLT	Anzeige			(07
		D				RCL		095 207		RCL		08
020 132		STO				0				9		09
		9				0				8		10
		9		060 172		1/x				x ²		11
		HLT				+				1/x		12
		LBL				RCL		100 212)		13
025 137		E				0				=		14
		STO				4				x		15
		9		065 177		=	§22			RCL		16
		8				STO				0		17
		HLT				0		105 217		4		18
030 142		LBL				2				+		19
		A'				HLT	Anzeige			(FLAGS
		STO		070 182		RCL				RCL		0
		1				1				9		1
		0				0		110 222		8		2
035 147		HLT				cos				x ²		3
		LBL				+/-		TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED				4
		E'		075 187		x						

TITLE G(XYZ(C_s)) PAGE B OF _____
 PROGRAMMER _____ DATE _____

SR-52
Coding Form 

LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS
000 112		1/x				0						A
		:				sin						B
		RCL		040 152		:						C
		0				RCL						D
		0				1		080 192				E
005 117)				8						A'
		+				=						B'
		(045 157		+/-						C'
		RCL				STO						D'
		9				0		085 197				E'
010 122		9				6						REGISTERS
		x ²				:						00
		1/x		050 162		RCL						01
		:				9						02
		RCL				8		090 202				03
015 127		1				=	g ₁₃					04
		9				STO						05
)		055 167		0						06
		=	g ₃₃			5						07
		STO				HLT	Anzeige	095 207				08
020 132		0				RCL						09
		3				0						10
		HLT	Anzeige	060 172		6						11
		RCL				:						12
		1				RCL		100 212				13
025 137		0				9						14
		cos				9						15
		x		065 177		=	g ₂₃					16
		RCL				STO						17
		0				0		105 217				18
030 142		4				6						19
		=	g ₁₂			HLT	Anzeige					FLAGS
		STO		070 182								0
		0										1
		4						110 222				2
035 147		HLT	Anzeige									3
		RCL										4
		1		075 187								
TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED												

Programmausdruck

000	46	056	81	112	20	168	05
001	11	057	43	113	55	169	81
002	42	058	00	114	43	170	43
003	01	059	00	115	00	171	00
004	09	060	20	116	00	172	06
005	81	061	85	117	54	173	55
006	46	062	43	118	85	174	43
007	12	063	00	119	53	175	09
008	42	064	04	120	43	176	09
009	01	065	95	121	09	177	95
010	08	066	42	122	09	178	42
011	81	067	00	123	40	179	00
012	46	068	02	124	20	180	06
013	13	069	81	125	55	181	81
014	42	070	43	126	43		
015	00	071	01	127	01		
016	00	072	00	128	09		
017	81	073	33	129	54		
018	46	074	94	130	95		
019	14	075	65	131	42		
020	42	076	02	132	00		
021	09	077	55	133	03		
022	09	078	43	134	81		
023	81	079	09	135	43		
024	46	080	09	136	01		
025	15	081	55	137	00		
026	42	082	43	138	33		
027	09	083	09	139	65		
028	08	084	08	140	43		
029	81	085	85	141	00		
030	46	086	53	142	04		
031	16	087	43	143	95		
032	42	088	09	144	42		
033	01	089	09	145	00		
034	00	090	40	146	04		
035	81	091	20	147	81		
036	46	092	54	148	43		
037	10	093	85	149	01		
038	43	094	53	150	00		
039	01	095	43	151	32		
040	08	096	09	152	55		
041	20	097	08	153	43		
042	42	098	40	154	01		
043	00	099	20	155	08		
044	04	100	54	156	95		
045	85	101	95	157	94		
046	53	102	65	158	42		
047	43	103	43	159	00		
048	01	104	00	160	06		
049	09	105	04	161	55		
050	20	106	85	162	43		
051	54	107	53	163	09		
052	95	108	43	164	08		
053	42	109	09	165	95		
054	00	110	08	166	42		
055	01	111	40	167	00		

4. Probleme beliebiger Ordnung $n > 3$

Nachdem bereits die Ordnungen $n = 3$ wegen des großen Speicherbedarfs kaum noch auf dem Rechner SK 52 programmierbar sind, besteht für höhere Ordnungen allgemein keine Programmiermöglichkeit mehr. Eine Ausnahme bildet die Berechnung einzelner Kraftkonstanten isotonreduktionsfähiger Systeme, die hier programmiert vorliegt.

Einzelne Kraftkonstanten isotoopenreduktionsfähiger Systeme

1. Problem

Einzelne Kraftkonstanten beliebig großer Molekülsysteme bestimmter Bauart (z.B. ZXU(YR)_n der Symmetriegruppe C_{nv}) sollen mit der Isotoopenreduktionsmethode berechnet werden.

2. Formel

$$f_{ZX} = \frac{5,89146 \cdot 10^{-7}}{\mu_Z - \mu_{Z'}} \cdot \sum_{i=1}^p (v_i^2 - v_i'^2) .$$

f_{ZX} Valenzkraftkonstante für die Bindung ZX in mdyn/Å,
 $\mu_Z = m_Z^{-1}$ reziproke Masse des Atoms Z, (m_Z Masse des Atoms Z),
 $\mu_{Z'} = m_{Z'}^{-1}$ reziproke Masse des dazu isotoopen Atoms Z' des isotoopen Moleküls Z'XU(YR)_n; dabei werden die Massen in atomaren Einheiten eingesetzt.

v_i Schwingungswellenzahlen des Moleküls ZXU(YR)_n für die vollsymmetrische Klasse in cm⁻¹ mit $i = 1, 2, \dots, p$,

v_i' Schwingungswellenzahlen des dazu isotoopen Moleküls Z'XU(YR)_n für die vollsymmetrische Klasse in cm⁻¹.

3. Ein- und Ausgabe

Programmeingabe

Einlegen der Magnetkarte mit der Seite A,

Tastenfolge CLR, 2nd read.

Magnetkarte, Seite B, Tastenfolge 2nd read.

Dateneingabe - und Datenausgabe

- $m_Z \rightarrow$ A (im Speicher 01 aufrufbar), m_Z im Register
- $m_{Z'} \rightarrow$ B (im Speicher 02 aufrufbar), $m_{Z'}$ in der Anzeige,
- $v_1 \rightarrow$ D (im Speicher 05 aufrufbar), 1. 00 angezeigt,
- $v_1' \rightarrow$ E (im Speicher 07 aufrufbar), $f_{ZX}(i=1)$ angezeigt,
- $v_2 \rightarrow$ D (im Speicher 05 aufrufbar), 2. 00 angezeigt,
- $v_2' \rightarrow$ E (im Speicher 07 aufrufbar), $f_{ZX}(i=1,2)$ angezeigt,
-
- $v_p \rightarrow$ D (im Speicher 05 aufrufbar), p. 00 angezeigt,
- $v_p' \rightarrow$ E (im Speicher 07 aufrufbar), f_{ZX} angezeigt.

Hinweis: Nach dem Halt der Eingabe der isotoopen Schwingungswellenzahl durch die Taste RUN kann der Anteil des entsprechenden

Schwingungswellenpaares ν_i und ν'_i an der Kraftkonstanten f_{ZX} angezeigt werden (im Speicher 09 aufrufbar).

Bei Wiederholungsrechnungen Taste C drücken (0 → Speicher 00,04)!

4. Zahlenbeispiel: f_{ZX} von $\text{NNCH}_2(\underline{C}_{2V})$ mit $ZX = \text{NN}$

<u>Daten</u>	<u>Anzeige</u>
$m_N = m_Z = 14,0030744 \rightarrow A,$	
$m_{N'} = m_{Z'} = 15,0001081 \rightarrow B,$	
$\nu_1 = 2097 \text{ cm}^{-1} \rightarrow D,$	1. 00
$\nu'_1 = 2075 \text{ cm}^{-1} \rightarrow E,$	11,39
$\nu_2 = 1136 \text{ cm}^{-1} \rightarrow D,$	2. 00
$\nu'_2 = 1112 \text{ cm}^{-1} \rightarrow E,$	$f_{\text{NN}} = f_{\text{ZX}} = 18.09 \text{ m dyn/\AA}$
RUN	6.69 ₆

(6,69₆ m dyn/ \AA ist der Anteil des Schwingungswellenpaares ν_2 und ν'_2 an der Kraftkonstanten $f_{ZX} = 18,09 \text{ m dyn/\AA}$; 11,39 m dyn/ \AA entsprechend von ν_1 und ν'_1 .)

5. Literatur

Fadini, A., Molekülkraftkonstanten, Verlag: Dr. Steinkopff Darmstadt 1976, S. 144-149.

Krommes, P., Darstellung und Messungen des NNCH_2 (zur Veröffentlichung vorbereitet).

SR-52 Coding Form



LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LOC	CODE	KEY	COMMENTS	LABELS	
000	112	LBL	} m _Z			STO	Null			SUM	Zähl-	A m _Z	
		A					0	in			0	regi-	B m _Z '
		STO			040	152	0	Speicher			0	ster	C 0 → 04, 00
		0					STO	00 und			RCL		D v _i
		1				0	04	080	192	0		E v _i	
005	117	HLT	} m _Z '			4				0		A'	
		LBL					RCL				HLT	Anzeige	B'
		B			045	157	0				LBL		C'
		STO					2	m _Z '			E		D'
		0				HLT	Anzeige	085	197	STO	v _i	E'	
010	122	2	} m _Z ⁻¹ - m _Z ⁻¹			LBL	Wieder-			0		REGISTERS	
		1/x					C	bereit-			7		00 Zählreg.
		+/-			050	162	0	stellung			x ²	v _i ²	01 m _Z
		+					STO	der Spei-			x		02 m _Z '
		(0	cher 00	090	202	RCL		03 5,8...*	
015	127	RCL	} m _Z ⁻¹ - m _Z ⁻¹			0	und 04			0		04 Rechenr. f _{XY}	
		0					STO	für wei-			3		05 v _i
		1			055	167	0	tere			=	5,8 · v _i ²	06 5,8 ..
		1/x					4	Rechnun-			STO		07 v _i
)				HLT	gen	095	207	0		08 5,8..v _i ²	
020	132	=	} m _Z ⁻¹ - m _Z ⁻¹			LBL				8		09 f _{XY} (i)	
		1/x					D				INV		10
		x			060	172	STO	v _i			SUM	Rechan-	11
		5					0				0	register	12
		.				5		100	212	4		13	
025	137	8	} m _Z ⁻¹ - m _Z ⁻¹			x ²	v _i ²			RCL	f _{ZX}	14	
		9					x				0		15
		1			065	177	RCL				4		16
		4					0				HLT	Anzeige	17
		6				3		105	217	RCL	Anzeige	18	
030	142	EE	} m _Z ⁻¹ - m _Z ⁻¹			=	5,8 · v _i ²			0	der An-	19	
		+/-					STO				6	teile	FLAGS
		7			070	182	0				-	zweier	0
		=					6				RCL	zusammen-	-1
		STO				SUM		110	222	0	gehöri-	2	
035	147	0	} m _Z ⁻¹ - m _Z ⁻¹			0				8	ger	3	
		3					4				=	Frequen-	4
		0			075	187	1				STO	zen an	
											HLT	f _{ZX}	

TEXAS INSTRUMENTS
 INCORPORATED

Programmausdruck

000	46	056	04	112	95
001	11	057	81	113	42
002	42	058	46	114	00
003	00	059	14	115	09
004	01	060	42	116	81
005	81	061	00		
006	46	062	05		
007	12	063	40		
008	42	064	65		
009	00	065	43		
010	02	066	00		
011	20	067	03		
012	94	068	95		
013	85	069	42		
014	53	070	00		
015	43	071	06		
016	00	072	44		
017	01	073	00		
018	20	074	04		
019	54	075	01		
020	95	076	44		
021	20	077	00		
022	65	078	00		
023	05	079	43		
024	93	080	00		
025	08	081	00		
026	09	082	81		
027	01	083	46		
028	04	084	15		
029	06	085	42		
030	52	086	00		
031	94	087	07		
032	07	088	40		
033	95	089	65		
034	42	090	43		
035	00	091	00		
036	03	092	03		
037	00	093	95		
038	42	094	42		
039	00	095	00		
040	00	096	08		
041	42	097	22		
042	00	098	44		
043	04	099	00		
044	43	100	04		
045	00	101	43		
046	02	102	00		
047	81	103	04		
048	46	104	81		
049	13	105	43		
050	00	106	00		
051	42	107	06		
052	00	108	75		
053	00	109	43		
054	42	110	00		
055	00	111	08		