

*Acknowledgements*

The authors are greatly indebted to their colleagues who supplied and prepared the meteorite samples used in this investigation: Prof. W. SCHOLLER, Naturhistorisches Museum, Wien; Dr. E. P. HENDERSON, U.S. National Museum, Washington; Prof. C. B. MOORE, Arizona State University, Tempe; Prof. J. ARNOLD, University of California, San Diego; Dr. G. KURAT, Naturhistorisches Museum, Wien; Prof. M. GRÜNENFELDER, ETH, Zürich; Prof. A. DE CASTELLO BRANCO, Serviços Geológicos, Lisboa; Prof. A. TUCEK, Narodni Museum, Praha; Prof. R. E. FOLINSBEE, University of Alberta, Edmonton; Proffs. R. DAVIES and O. SCHAEFFER, BNL, Brookhaven.

We are indebted to Dr. N. GRÖGLER for advice and help in the preparation of the meteorite samples. Our work has benefitted from stimulating discussions with Proffs. E. ANDERS, N. GRÖGLER, and F. G. HOUTERMANS.

We would like to thank Messrs. E. LENGENHAGER, H. WYNIGER, H. HOFSTETTER, and R. LINIGER for their careful work in constructing the mass spectrometers; Miss A. STROTZ and Messrs. R. GASSER and T. REBER for their assistance in preparing and analyzing the samples; and Miss B. RAMSEIER for the preparation of the manuscript.

This work was supported by the Swiss National Science Foundation grants KAW/A 214, NF 2648, NF 3045, and NF 3468.

## Kraftkonstantenberechnung nach einer Methode der nächsten Lösung

A. FADINI \*

Lehrstuhl für Technische Mechanik (Prof. SLIBAR) der Technischen Hochschule, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 21 a, 426—430 [1966]; eingegangen am 30. November 1965)

Die Berechnung von Molekülkraftkonstanten aus der Säkulargleichung  $|G \cdot F - \lambda E| = 0$  führt im allgemeinen auf eine unendliche reelle Lösungsmannigfaltigkeit  $F$ , wenn nur die inverse Matrix  $G$  der kinetischen Energie und die Spektralmatrix  $L = \text{Diag}(\lambda_i)$  mit  $i=1, 2, \dots, n$  bekannt sind. Bei einer Reihe von Molekülen können Näherungslösungen  $F_{\text{näh}}$  bestimmt werden, und wir geben ein Verfahren an, durch das aus  $F$  eine Matrix  $F_{\text{min}}$  als Kraftkonstantenmatrix ausgewählt wird, die der Näherungslösung  $F_{\text{näh}}$  am nächsten liegt. Für dieses sogen. erweiterte inverse Eigenwertproblem der Ordnung  $n=2$  wird die Bedingung für die Existenz eines reellen Lösungsbereiches angegeben, die Lösungsmethode als Näherungsverfahren explizit dargestellt und das mathematische Modell der nächsten Lösung geometrisch interpretiert. An den beiden Molekülen BrCN und OCS wird das Verfahren erprobt. Im Falle gleicher Eigenwerte existiert für  $n=2$  nur die eine reelle Lösung  $F(\lambda) = \lambda \cdot G^{-1}$ .

### 1. Die Berechnung von Molekülkraftkonstanten als „ein erweitertes inverses Eigenwertproblem“<sup>1</sup>

Die klassische Theorie der Molekülkraftkonstanten führt auf die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix  $F$  aus der Säkulargleichung

$$\det(G \cdot F - \lambda E) = 0. \quad (1)$$

Dabei wird die Matrix  $G$  aus den Gleichgewichtsabständen, den Valenzwinkeln und Atommassen in gegebener Anordnung berechnet. Die Spektralmatrix  $L = \text{Diag}(\lambda_i)$  mit  $i=1, 2, \dots, n$  ergibt sich aus den  $n$  Schwingungsfrequenzen des Moleküls, die dem RAMAN- oder den Ultrarotspektren entnommen werden.

\* Privatanschrift: 74 Tübingen, Breuningstr. 31.

<sup>1</sup> Das hier dargestellte Eigenwertproblem wurde bereits auf der GAMM-Tagung in Wien im April 1965 vorgetragen und das Lösungsverfahren „Quadratsummen-Minimum-

Für  $F = F_{\text{diag}}$  existieren  $n!$  reelle und komplexe Lösungen<sup>2</sup>. Bei der Kraftkonstantenrechnung ist jedoch  $F$  mit

$$F = F_{\text{sym}} = (f_{ik}) = (f_{ki}) \text{ mit } i, k = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

gesucht und dies führt im allgemeinen auf eine unendliche Lösungsmannigfaltigkeit für  $F$ . Wegen der Realität der Kraftkonstanten setzen wir die Existenz einer reellen Lösungsmannigfaltigkeit für  $F$  voraus.

Für eine Reihe von Molekülen ist es durch Hinzunahme zusätzlicher Daten möglich, physikalisch hinreichend genaue Näherungslösungen

$$F_0 = F_{\text{sym}, 0} = F_{\text{näh}} \quad (3)$$

anzugeben (siehe Abschnitt 3). Die beiden physikalischen Aussagen (1) und (3) werden sinnvoll

Verfahren“ genannt<sup>14</sup>. Die geometrische Interpretation wurde auf dem 8. Europäischen Kongreß für Spektroskopie in Kopenhagen vom 14.—20. August 1965 vorgebracht<sup>15</sup>.

<sup>2</sup> J. UHLIG, Z. Angew. Math. Mech. 38, 284 [1958].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

durch eine Minimalisierungsbedingung miteinander verknüpft, und wir definieren „ein erweitertes inverses Eigenwertproblem“ für endliche Matrizen wie folgt: Aus der durch die Säkulargleichung gegebenen reellen Lösungsmannigfaltigkeit  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{sym}}$  suchen wir die zur Näherungslösung  $\mathbf{F}_{\text{näh}}$  nächste Lösung  $\mathbf{F}_{\min}$  bzw. nächsten Lösungen  $\mathbf{F}_{\min, \sigma}$  mit  $\sigma = 1, 2, \dots$  auf. Wir erhalten damit die Minimalbedingung

$$Q = \sum_{\substack{i=1 \\ i \leq k}}^n (f_{ik, \text{näh}} - f_{ik})^2 = \text{Minimum.} \quad (4)$$

Für den Unterfall mehrerer nächsten Lösungen muß die Auswahl nach physikalischen Gesichtspunkten erfolgen. Da aber bei der Kraftkonstantenrechnung im allgemeinen nur eine nächste Lösung existiert, beschränken wir uns hier auf diesen Fall.

## 2. Das Verfahren der nächsten Lösung oder Quadratsummen-Minimum-Verfahren für $n=2$

Die Lösung dieses erweiterten inversen Eigenwertproblems kann für die Ordnung  $n=2$  auf eine algebraische Gleichung 8. Grades zurückgeführt und im EUKLIDISCHEN Raum anschaulich dargestellt werden.

### a) Formelsatz

Zur Aufstellung der 2 algebraisch unabhängigen Gleichungen der Säkulargleichung (1) für  $n=2$  benützen wir die CAYLEY-HAMILTONSche Gleichung<sup>3</sup>. Sie lautet nach Linksmultiplikation mit  $\mathbf{G}^{-1}$

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{F} + c_1 \mathbf{F} + c_0 \mathbf{G}^{-1} = \mathbf{0}. \quad (5)$$

Dabei ist:

$$c_1 = -(\lambda_1 + \lambda_2), \quad c_0 = \lambda_1 \lambda_2, \quad \mathbf{0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (5 \text{ a})$$

Daraus erhalten wir für  $\mathbf{F}_{\text{sym}}$  und  $\mathbf{G}_{\text{sym}}$  die Gleichungen

$$g_{22} f_{12}^2 + 2 g_{12} f_{11} f_{12} + g_{11} f_{11}^2 + c_1 f_{11} + K_2 = 0, \quad (6)$$

$$g_{11} f_{12}^2 + 2 g_{12} f_{12} f_{22} + g_{22} f_{22}^2 + c_1 f_{22} + K_1 = 0 \quad (7)$$

mit

$$K_2 = c_0 g_{11} \det^{-1} \mathbf{G} \quad \text{und} \quad K_1 = c_0 g_{22} \det^{-1} \mathbf{G}. \quad (7 \text{ a})$$

Da die Matrix  $\mathbf{G}$  als inverse Matrix der kinetischen Energie positiv definit ist, gilt weiterhin

$$\det^{-1} \mathbf{G}, \quad g_{11}, \quad g_{22} > 0. \quad (8)$$

Nun lösen wir die Gln. (6) und (7) nach  $f_{11}$  und  $f_{22}$  auf und erhalten

$$f_{11}^{(\pm)} = K^{(\pm)} g_{11}^{-1}, \quad f_{22}^{(\pm)} = K^{(\pm)} g_{22}^{-1} \quad (9)$$

$$\text{mit} \quad K^{(\pm)} = 0,5 (- (c_1 + 2 g_{12} f_{12}) \pm \sqrt{(c_1 + 2 g_{12} f_{12})^2 - 4 g_{11} g_{22} (f_{12}^2 + c_0 \det^{-1} \mathbf{G})}). \quad (9 \text{ a})$$

Wegen der Realität der Kraftkonstanten untersuchen wir nur den Fall

$$R = (c_1 + 2 g_{12} f_{12})^2 - 4 g_{11} g_{22} (f_{12}^2 + c_0 \det^{-1} \mathbf{G}) \geqq 0. \quad (9 \text{ b})$$

Der Bereich reeller Lösungen  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{sym}}$  ergibt sich aus  $R = 0$  mit

$$f_{12}^{(\pm)} = 0,5 \det^{-1} \mathbf{G} (c_1 g_{12} \pm (\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{g_{11} g_{22}}), \quad (9 \text{ c})$$

wobei nach Voraussetzung (8) der Ausdruck  $g_{11} g_{22}$  stets größer Null ist. Im Falle gleicher Eigenwerte  $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$  schrumpft diese reelle Lösungsmannigfaltigkeit auf eine einzige reelle Lösung<sup>4</sup>

$$\mathbf{F}(\lambda) = \lambda \mathbf{G}^{-1} = \lambda \det^{-1} \mathbf{G} \cdot \begin{bmatrix} g_{22} & -g_{12} \\ -g_{12} & g_{11} \end{bmatrix} \quad (9 \text{ d})$$

zusammen. Durch Einsetzen der Gln. (9) in die Säkulargleichung (1) folgen nach Koeffizientenvergleich die beiden Vorzeichenkombinationen

$$f_{11}^{(+)} \text{ und } f_{22}^{(-)} \text{ oder } f_{11}^{(-)} \text{ und } f_{22}^{(+)}. \quad (10)$$

Als 3. algebraische Gleichung führen wir jetzt die Minimalbedingung (4) ein. Es ist

$$Q = (f_{11, \text{näh}} - f_{11})^2 + (f_{12, \text{näh}} - f_{12})^2 + (f_{22, \text{näh}} - f_{22})^2 = \text{Minimum.} \quad (11)$$

<sup>3</sup> R. ZURMÜHL, Matrizen, Verlag Springer, Berlin 1961, S. 176.  
<sup>4</sup> Auf die Verwendung der Kraftkonstantenmatrix  $\mathbf{F}(\lambda)$  sowohl als Ausgangslösung für Moleküle mit starken Kraftkonstantenkopplungen als auch zur Aufstellung einer Vor-

Wir setzen voraus, daß die 3 algebraischen Gln. (6), (7) und (11) voneinander algebraisch unabhängig sind, d. h. ihre Funktionaldeterminante sei von Null verschieden. Dann existieren nach einem Satz der Algebra<sup>5</sup> nur endlich viele Lösungen für  $\mathbf{F}_{\min}$ . Mit den Gln. (9) und (10) können wir die beiden Kraftkonstanten  $f_{11}$  und  $f_{22}$  aus Gl. (11) eliminieren, so daß  $Q$  nur noch als Funktion von  $f_{12}$  verbleibt. Es ist allgemein

$$Q = f(f_{12}) = \text{Minimum}. \quad (12)$$

Zur Bestimmung der Wechselwirkungskraftkonstante  $f_{12}$  erhalten wir aus der Minimalbedingung

$$dQ/df_{12} = 0 \quad (13)$$

eine Gleichung 8. Grades.

Die Bestimmung der Koeffizienten der algebraischen Gl. (13) führt auf umfangreiche Formelsätze. Aus diesem Grunde haben wir ein einfaches Näherungsverfahren aufgestellt, das sich zudem auch leicht programmieren läßt<sup>6</sup>: Zunächst berechnen wir den reellen Lösungsbereich von  $\mathbf{F}$  nach (9 c). In diesem Realitätsbereich geben wir ein festes  $f_{12}$  vor, bestimmen nach Gl. (9) und den Auswahlregeln (10) einen Wertesatz für  $f_{11}$  und  $f_{22}$  und gehen mit diesen 3 Zahlenwerten in die Minimalbedingung (11) ein. Durch Variation von  $f_{12}$  können die Minima von  $Q$  für beide Vorzeichenkombinationen (10) leicht bestimmt werden<sup>7</sup>. Aus diesen reellen Lösungen von  $\mathbf{F}_{\min,\alpha}$  mit  $\alpha = 1, 2, \dots, 8$  wählen wir die Lösung mit dem kleinsten  $Q$  im Minimum. In vielen Fällen kann die Auswahl der Vorzeichenkombination nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten erfolgen.

### b) Geometrische Darstellung

Wir fassen die 3 Kraftkonstanten  $f_{11}$ ,  $f_{12}$  und  $f_{22}$  als die 3 rechtwinkligen Koordinaten des 3-dimensionalen Raumes auf. Die durch die Säkulargleichung gegebenen Gln. (6) und (7) stellen wegen der Gl. (8) jeweils einen elliptischen Zylinder dar. Keine reelle Lösung existiert, wenn sich die Zylinder we-

<sup>5</sup> O. PERRON, Algebra I, Die Grundlagen, Verlag W. de Gruyter, Berlin 1951, S. 292.

<sup>6</sup> Das Verfahren der nächsten Lösung wurde auf der elektronischen Rechenanlage Zuse 22 nach dem Freiburger Code programmiert und die Rechenarbeiten an der Maschine Z 22 der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt.

<sup>7</sup> Wir verwendeten das einfache Verfahren der Intervall-schachtelung. In entsprechender Weise kann das Minimum durch Interpolation bestimmt werden.

der berühren noch schneiden [wenn in Gl. (9 b)  $R < 0$  für alle  $f_{21}$  wäre].

Berühren sich beide Zylinder, so existiert die einzige reelle Lösung  $\mathbf{F}(\lambda)$  [Gl. (9 d)]. Durchdringen sich beide Zylinder, so erhalten wir eine unendliche reelle Lösungsmannigfaltigkeit für  $\mathbf{F}$ , deren Bereich durch die Schnittkurve gegeben ist [ (9 b) und (9 c) ].

Die Näherungslösung  $\mathbf{F}_{\text{näh}}$  definiert einen Punkt in diesem Raum. Nach der Minimalbedingung (11) suchen wir unter allen möglichen Abständen  $\mathbf{F}_{\text{näh}} \cdot \mathbf{F}_{\min}$  heraus. Deshalb nennen wir dieses mathematische Modell das Verfahren der nächsten Lösung. In Abb. 1 veranschaulichen wir diese Verhältnisse<sup>8</sup>.

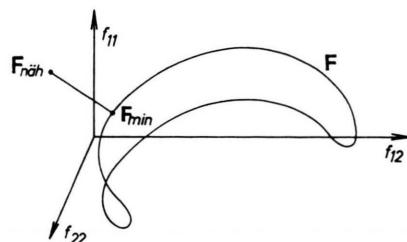


Abb. 1. Geometrische Darstellung eines „erweiterten inversen Eigenwertproblems“ für  $n=2$ . Eingezeichnet ist die Lösungskurve der Kraftkonstantenmatrix  $\mathbf{F}$  aus  $\det(\mathbf{G} \cdot \mathbf{F} - \lambda \mathbf{E}) = 0$  mit der Näherungslösung  $\mathbf{F}_{\text{näh}}$  und der ihr nächstgelegenen Lösung  $\mathbf{F}_{\min}$ .

### 3. Zahlenbeispiele

Wir wollen nun das Modell der nächsten Lösung an einigen Molekülen erproben und dabei auf die Aufstellung von physikalisch-chemisch brauchbaren Näherungslösungen eingehen.

#### a) Molekül BrCN

Für das Molekül sind folgende Daten gegeben<sup>9-11</sup>: Die Gleichgewichtsabstände mit  $r_{\text{CN}} = 1,13 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{BrC}} = 1,76 \text{ \AA}$ ; der Valenzwinkel mit  $180^\circ$ ; die Massen in Atomgewichtseinheiten  $m_{\text{Br}} = 79,916$ ;  $m_{\text{C}} = 12,01$ ;

<sup>8</sup> Auf eine verwandte geometrische Interpretation der Kraftkonstantenmatrizen wird Herr BALLEIN in einer eigenen Veröffentlichung eingehen.

<sup>9</sup> WILSON-DECUS-CROSS, Molecular Vibrations, Verlag McGraw-Hill, New York 1955, S. 55 ff.

<sup>10</sup> K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Verlag John Wiley & Sons, New York 1963, S. 80.

<sup>11</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Atom- und Molekülphysik 1., 2., 3. Teil, Verlag Springer, Berlin 1950, 1951, 1951.

$m_N = 14,008$ ; die Schwingungsfrequenzen mit  $\nu_{BrC} = 574 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{CN} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{BrCN} = 368 \text{ cm}^{-1}$ .

Aus diesen Grunddaten erhalten wir nach der G·F-Matrixmethode von WILSON (l. c. <sup>9</sup>, S. 63; siehe auch <sup>10</sup>, S. 59) die beiden Matrizen **G** und **L** zu

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0,09578 & -0,08326 & 0 \\ -0,08326 & 0,15465 & 0 \\ 0 & 0 & 0,2345 \end{bmatrix};$$

$$\mathbf{L}(\lambda) = \begin{bmatrix} 0,1940 & 0 & 0 \\ 0 & 2,850 & 0 \\ 0 & 0 & 0,07974 \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Nach den Regeln von GOUBEAU <sup>12</sup> können wir voraussetzen, daß die Schwingungsfrequenzen hinreichend charakteristisch sind, d. h., daß sie nur schwach miteinander gekoppelt sind. Als Näherungslösung gehen wir daher von der vollständig entkoppelten Lösung <sup>13-16</sup>

$$\mathbf{F}_{\text{näh}} = \mathbf{F}_{\text{diag}}, \text{Entkopplung} = \mathbf{G}_{\text{diag}}^{-1} \cdot \mathbf{L}$$

$$= \begin{bmatrix} 2,026 & 0 & 0 \\ 0 & 18,42 & 0 \\ 0 & 0 & 0,3407 \end{bmatrix} \text{ mdyn/Å} \quad (15)$$

aus und betrachten die Abweichung des realen Moleküls von diesem Idealfall als kleine Störung.

Als nächste Lösung erhalten wir mit dem Quadratsummen-Minimum-Verfahren

$$\mathbf{F}_{\text{min}} = \begin{bmatrix} f_{BrC} & f_{BrC/CN} & 0 \\ f_{BrC/CN} & f_{CN} & 0 \\ 0 & 0 & f_{BrCN} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3,9 & 0,76 & 0 \\ 0,76 & 18,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0,341 \end{bmatrix} \text{ mdyn/Å}. \quad (16)$$

Zum Vergleich geben wir die mit dem Zentrifugaldehnungseffekt ermittelten Literaturwerte an <sup>17</sup>:

$$f_{BrC} = 4,0; \quad f_{CN} = 17,8; \quad f_{BrC/CN} = 0,7 \text{ mdyn/Å}.$$

In Abb. 2 veranschaulichen wir dieses Vorgehen in einer 2-dimensionalen Darstellung.

### b) Molekül SCO

Es sind folgende Ausgangsdaten gegeben: Die Gleichgewichtsabstände mit  $r_{CS} = 1,56 \text{ Å}$ ,  $r_{CO} = 1,16 \text{ Å}$ ; die Atommassen in Atomgewichtseinheiten mit  $m_S = 32,06$ ,  $m_C = 12,010$ ,  $m_O = 16,000$ ; die Schwingungsfrequenzen mit  $\nu_{SC} = 859 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{CO} = 2064 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{SCO} = 524 \text{ cm}^{-1}$ .

Mit diesen Werten berechnen sich die Matrizen **G** und **L**( $\lambda$ ) (l. c. <sup>9</sup>, S. 63; siehe auch <sup>10</sup>, S. 59) zu

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0,1145 & -0,08326 & 0 \\ -0,08326 & 0,1457 & 0 \\ 0 & 0 & 0,247 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{L}(\lambda) = \begin{bmatrix} 0,4345 & 0 & 0 \\ 0 & 2,509 & 0 \\ 0 & 0 & 0,1617 \end{bmatrix}. \quad (17)$$

<sup>12</sup> J. GOUBEAU, Z. Elektrochem. **54**, 505 [1950].

<sup>13</sup> A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964].

<sup>14</sup> A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech., Sonderheft der Tagung d. Ges. Angew. Math. Mech., Wien 1965, im Druck.

<sup>15</sup> A. FADINI, Zur Berechnung von  $n(n+1)/2$  Molekulkraftkonstanten, Abstracts of Papers presented to the 8th Euro-

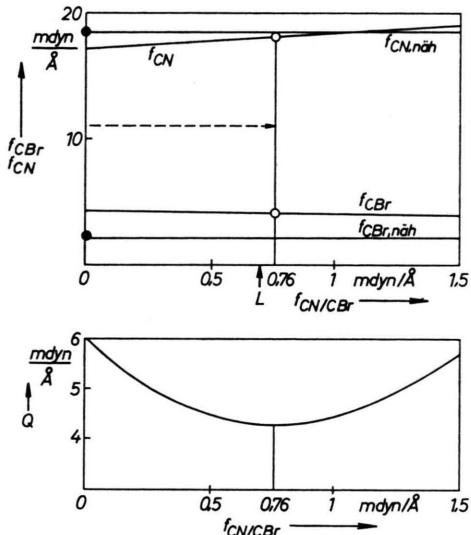


Abb. 2. Entkopplungslösung als Ausgangslösung (im Bild durch ● gekennzeichnet): Moleköl BrCN.  
Durch ○ ist die Lösung bei  $f_{12} = 0,76 \text{ mdyn/Å}$  bezeichnet. Ordinate:  $f_{11} = f_{CBr}$  und  $f_{22} = f_{CN}$ , Abszisse:  $f_{12} = f_{CN/CBr}$ . Es ist  $f_{CN} = f(f_{CN/CBr})$ ,  $f_{CBr} = f(f_{CN/CBr})$ . L = Literaturwert (0,7). Das dazugehörige  $Q$  ist als Funktion von  $f_{CN/CBr}$  eingezeichnet.

Wir wollen für dieses Moleköl der Symmetriegruppe  $C_{\infty v}$  die Bereiche der Kraftkonstanten abschätzen und gehen dabei von allgemeinen Sätzen für die Molekulkraftkonstanten aus.

Die Kraftkonstanten sind stets reell. Damit ist die untere Grenze der Wechselwirkungskraftkonstante  $f_{CS/CO}$  mit  $-1,1727$  gegeben. Da die Wechselwirkungskraftkonstante  $f_{CS/CO}$  kleiner als die Valenzkraftkonstante  $f_{SC}$  sein wird, erhalten wir als obere Grenze für  $f_{CS/CO}$  den Wert 7,5 [siehe Gl. (9) und (10)]. Näherungswerte für die Valenzkraftkonstanten  $f_{CS}$  und  $f_{CO}$  entnehmen wir den vollständig berechenbaren Kraftkonstanten der höhersymmetrischen Moleküle CS<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> der Symmetriegruppe  $D_{\infty h}$ . Wir erhalten:

$$f_{CO, \text{näh}} = 15,4 \quad \text{und} \quad f_{CS, \text{näh}} = 7,54 \text{ mdyn/Å}.$$

Neben diesen Bedingungen und Sätzen entnehmen wir der Erfahrung, daß die Beträge der Wechselwirkungskraftkonstanten im allgemeinen kleiner als

pean Congress on Molecular Spectroscopy, August 14–20, 1965, Copenhagen, Denmark, S. 337.

<sup>16</sup> A. FADINI, A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1241 [1965].

<sup>17</sup> W. J. JONES, W. J. ORVILLE-THOMAS u. U. OPIK, J. Chem. Soc. **1959**, 1625.

30% der entsprechenden Valenzkraftkonstanten sind. Dies führt auf das Lösungsintervall für  $f_{CS/CO, näh}$

$$-1,1727 \leq f_{CS/CO, näh} \leq 2,5 \text{ mdyn/Å}. \quad (18)$$

Mit dem Modell der nächsten Lösung führen wir nun zwei Rechnungen durch, indem wir von der unteren und von der oberen Grenze für  $f_{CS/CO, näh}$  ausgehen. Wir erhalten das eingeengte Lösungsintervall

$$0,38 < f_{CS/CO} < 1,2 \text{ mdyn/Å}. \quad (19)$$

Die nach dem Zentrifugaldehnungseffekt<sup>17</sup> und anderen Methoden bestimmten Werte für  $f_{CS/CO}$  liegen in dem Bereich von 0,9 bis 1,25 mdyn/Å. Die beiden Valenzkraftkonstanten liegen in folgenden Grenzen:

$$\begin{aligned} 7,66 &> f_{CS} > 7,07 \text{ mdyn/Å}, \\ 14,6 &< f_{CO} < 16,0 \text{ mdyn/Å}. \end{aligned} \quad (20)$$

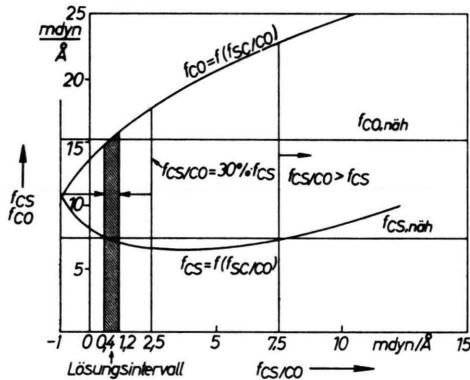


Abb. 3. Intervalleinengungsverfahren: Molekül SCO. Ordinate:  $f_{11}=f_{CS}$  und  $f_{22}=f_{CO}$ , Abszisse:  $f_{12}=f_{CS/CO}$ .

Ein großer Teil dieser Ergebnisse kann aus der 2-dimensionalen Darstellung der Abb. 3 abgelesen werden.

Mit diesem sogenannten *Verfahren der Intervalleinengung*<sup>15</sup> lassen sich die Lösungsintervalle der Kraftkonstanten zahlreicher Moleküle aus allgemeinen Bedingungen, Sätzen und Erfahrungen abschätzen.

#### 4. Zum Fall $n \geq 3$

Das Verfahren der nächsten Lösung lässt sich für Probleme der Ordnung  $n \geq 3$  im  $n(n+1)/2$ -dimensionalen Raum darstellen, wenn wir jeder der  $n(n+1)/2$  Kraftkonstanten eine Koordinate zuordnen. Durch die Säkulargleichung ist in diesem höherdimensionalen Raum eine Lösungsmannigfaltigkeit gegeben und wir bestimmen wieder die zu  $\mathbf{F}_{näh}$  nächste Lösung  $\mathbf{F}_{min}$  bzw. nächsten Lösungen. Die Darstellung in Abb. 1 kann symbolisch übertragen werden. In einer weiteren Arbeit wollen wir für diese höheren Ordnungen die Lösungsverfahren angeben.

An dieser Stelle möchte ich meinen herzlichen Dank meinen Hochschullehrern Prof. GOUBEAU, Prof. SLIBAR, Prof. BECHER und Prof. KNÖDEL für ihr Interesse an diesen Arbeiten aussprechen. Herrn Prof. BECHER danke ich außerdem für interessante Diskussionen. Ebenso möchte ich Herrn Dr. F. BÖHM für einen Diskussionshinweis danken. Herrn Dr. A. MÜLLER, Göttingen, danke ich für das Korrekturlesen. Herrn Prof. SIEBERT, Clausthal, danke ich für einen Literaturhinweis.