

Zahl und Auswahl der Lösungen der Kraftkonstantenmatrix unter Verwendung von Isotopenfrequenzen

A. FADINI

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen *

(Z. Naturforsch. 24 a, 208—213 [1969]; eingegangen am 8. Dezember 1968)

Für die Berechnung der Zahl z der Lösungen der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F}_{sym} aus den Schwingungsfrequenzen des Moleküls und aus j Isotopenfrequenzsätzen von j isotopen Molekülen unveränderter Symmetrie erhält man bei gegebener algebraischer Unabhängigkeit des Gleichungssystems der $n(n+1)/2$ Gleichungen (u. a. bei Einhaltung der Produktregel) als untere Grenze der Lösungen

$$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.}, n=2, 4, 6, \dots) = n! (n-1)!^{n/2} \quad \text{mit } j=n/2,$$

$$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.}, n=3, 5, 7, \dots) = (n-1)!^3 \cdot (n-2)!^{(n-3)/2} \quad \text{mit } j=(n+1)/2,$$

die für inverse Eigenwertprobleme bis zur Ordnung $n=10$ in einer Tabelle zahlenmäßig dargestellt werden. Zur Aussonderung weniger Lösungen oder nur einer Lösung aus der für $n \geq 4$ praktisch nicht mehr berechenbaren Mannigfaltigkeit werden Auswahlregeln angegeben, die auf der Realität der Kraftkonstanten, der Heranziehung weiterer Isotopendaten, der Zuordnung zu den charakteristischen Frequenzen, einer mathematischen Grenzwertbeziehung, der Bevorzugung kleiner Kopplungsglieder und einer Reduktion des Eigenwertproblems beruhen.

Problemstellung

Zur Überwindung der unendlichen Lösungsmanigfaltigkeit^{1, 2} der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F}_{sym} bei der Berechnung aus der Säkulargleichung

$$\det(\mathbf{G} \cdot \mathbf{F}_{\text{sym}} - \lambda \mathbf{E}) = 0 \quad (1)$$

für ein Molekül mit bekannten Schwingungsfrequenzen können des öfteren die Schwingungsfrequenzen isotoper Moleküle herangezogen werden³. Dabei bedeuten \mathbf{G} die inverse Matrix der kinetischen Energie, \mathbf{E} die Einheitsmatrix und λ der Eigenwert, der mit der zugeordneten Schwingungsfrequenz ν in einfacherem Zusammenhang steht. Es sollen hier nur Moleküle untersucht werden, deren isotope Moleküle unveränderte Symmetrien besitzen.

Zunächst sollen die Bedingungen für die Kraftkonstantenberechnung unter Verwendung zusätzlicher Isotopenfrequenzen zusammengestellt werden.

* Zugleich Mitarbeiter am Rektoramt der Universität Stuttgart; Sonderdruckanforderungen an Privatadresse: 74 Tübingen, Breuningstr. 31.

¹ J. UHLIG, Z. Angew. Math. Mech. **38**, 284 [1958]; **40**, 123 [1960].

² S. TOMAN u. J. PLIVA, J. Mol. Spectroscopy **21**, 362 [1966].

³ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, Verlag McGraw-Hill, New York 1955.

⁴ Die Beschränkung auf den Fall gleichsymmetrischer Isotopenmoleküle läßt sich auf mehrere Molekültypen anwenden. Es seien folgende Beispiele genannt: Für die Ordnung $n=2$: XYZ ($C_{\infty v}$); XYX (C_{2v}) mit X'YX' (C_{2v}) bzw. XY'X (C_{2v}); XY₃ (D_{3h}) mit X'Y₃ (D_{3h}); X₂Y₂ ($D_{\infty h}$) mit X₂Y₂' ($D_{\infty h}$). Für die Ordnung $n=3$: XYZ (C_s) mit X'YZ (C_s) (z. B. ONF, siehe L. H. JONES, L. B. ASPREY u. R. R. RYAN, J. Chem. Physics **47**, 3371 [1967]). — Für die Ordnung $n=4$: XY₂Z (C_s) mit XY₂Z' (C_s) und X'Y₂Z (C_s) (z. B. ClO₂F mit 3 Isotopenfrequen-

Danach muß die Zahl j der Isotopenfrequenzsätze für die vorgegebene Ordnung n ermittelt werden, die zur vollständigen Beschreibung des Problems mindestens vorausgesetzt werden muß. Gesucht ist die endliche diskrete Lösungsmannigfaltigkeit oder die Zahl $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.}, n)$ der Lösungen der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F}_{sym} für das hier definierte einfache Problem in Abhängigkeit von der Ordnung n . Dazu erfordert die Auswahl einer physikalisch geeigneten Kraftkonstantenmatrix aus der mathematisch möglichen Lösungsmannigfaltigkeit die Aufstellung brauchbarer Kriterien und Auswahlregeln.

Das hier definierte inverse Eigenwertproblem hat den Vorteil, daß die Zahl $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.}, n)$ der Lösungen nur von der Ordnung n abhängt. Im Falle veränderter Symmetrien der isotopensubstituierten Moleküle ergeben sich eine Reihe weiterer Abhängigkeiten, die sich nicht mehr so einfach und übersichtlich darstellen lassen⁴.

sätzen, siehe D. F. SMITH, G. M. BEGUN u. W. H. FLETCHER, Spectrochimica Acta **20**, 1763 [1964]). — Die praktische Bedeutung dieses Spezialfalles liegt in der einfachen Darstellung der unteren Grenze der Lösungsmannigfaltigkeit. — Isotope Moleküle können aber teilweise oder vollständig andere Symmetrien aufweisen. Damit sind andere inverse Eigenwertprobleme gegeben, deren Ordnungen verschieden von denen des Ausgangsmoleküls sind. Dieser 2. Hauptfall tritt naturgemäß häufig bei höheren Ordnungen n auf. Unter der Voraussetzung der Bedingung 4 ist dann die Lösungsmannigfaltigkeit nicht nur von der Ordnung des Eigenwertproblems, sondern auch vom Typ des Moleküls und seiner Symmetrie abhängig. Bei Verletzung der Bedingungen 5 und 5 c durch eine zufällige Abhängigkeit der algebraischen Gleichungen oder durch eine der Summenregeln⁵ (S. 128) tritt eine weitere Verkomplizierung ein. Diese und einige zusätzliche weitere Probleme sollen später behandelt werden.



Bedingungen

Es sind folgende Bedingungen einzuhalten:

1. Die Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F}_{sym} soll für alle isotopen Verbindungen mit mathematischer Strenge gleich sein. Physikalisch gilt diese Gleichheit nur in guter Näherung.

2. Es soll eine möglichst kleine Anzahl von Isotopenfrequenzen verwendet werden.

3. Moleküle und alle isotopen Moleküle sollen zur gleichen Symmetriegruppe gehören, d. h. die Symmetrie der Moleküle darf durch Isotopensubstitutionen nicht geändert werden^{4, 5}.

4. Es sollen die durch die Säkulargleichung gegebenen Gleichungen vom Grad 1, 2, 3, ..., n so aufgestellt werden, daß die Zahl der Lösungen $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isotopen})$ möglichst klein wird.

5. Es wird vorausgesetzt, daß die $n(n+1)/2$ Gleichungen algebraisch voneinander unabhängig sind⁶. Die Einhaltung dieser Forderung kann durch Bildung der Funktionaldeterminante des algebraischen Gleichungssystems überprüft werden, die von Null verschieden sein muß. Diese allgemeine Bedingung zieht folgende 3 physikalische Forderungen nach sich:

a) Die algebraische Unabhängigkeit sei auch für die praktische Rechnung hinreichend, d. h. die Stellenzahl der Kraftkonstanten sei wenigstens auf 1 bis 3 Ziffern gesichert.

b) Nur ein Satz von n Schwingungsfrequenzen des Schwingungsspektrums oder der Isotopensätze kann wegen der Produktregel⁷ (S. 29) zur Aufstellung von n Gleichungen verwendet werden. Die Produktregel gilt exakt nur für harmonische Schwingungen⁵, die hier zur Vereinfachung vorausgesetzt werden. — Man wählt meist das Schwingungsspektrum des ursprünglichen Moleküls, und es soll in dieser Arbeit ausschließlich verwendet werden. Die übrigen vollständigen Sätze von Isotopenfrequenzen liefern höchstens $n-1$ algebraisch voneinander unabhängige Gleichungen.

c) Nach HEICKLEN^{8, 9} ist zur Verhinderung des Auftretens einer Reihe von Summenregeln notwendig, die Frequenzsätze von genügend vielen isotopen Molekülen zu kennen, bei denen die Isotopensubsti-

tutionen für hinreichend viele Atome, aber nur für einen Satz äquivalenter Atome, durchgeführt worden sind. Bereits durch Forderung 3 ist das Auftreten anderer Summenregeln vermieden⁵.

Berechnung der minimalen Anzahl von Isotopensätzen

Da durch das Schwingungsspektrum des Moleküls bereits n Gleichungen gegeben sind, reduziert sich die Zahl der durch Isotopenfrequenzen zu bestimmenden Gleichungen auf

$$n(n+1)/2 - n = n(n-1)/2. \quad (1 \text{ a})$$

Wegen der Bedingung 5b ist die minimale Zahl der Isotopenfrequenzsätze j durch

$$j(n-1) \geq n(n-1)/2 \quad (2)$$

bestimmt. Das Größerzeichen folgt aus der Ganzzahligkeit von j . Damit berechnet sich j aus

$$j \geq n/2. \quad (3)$$

Die Gl. (3) macht die Unterscheidung geradzahliger und ungeradzahliger Ordnungen notwendig. Im Falle der Geradzahligkeit von n ist auch die Ganzzahligkeit von j erfüllt, und wir erhalten das einfache Ergebnis:

$$j = n/2, \quad \text{wenn } n \text{ geradzahlig}. \quad (4)$$

Im Falle der Ungeradzahligkeit von n gilt einerseits wegen der Ganzzahligkeit von j die Gl. (3) als Ungleichung. Andererseits werden aber nicht mehr Isotopensätze als bei der nächsten Ordnung $n+1$ benötigt. Damit erhalten wir die Beziehung:

$$n/2 < j \leq (n+1)/2, \quad \text{wenn } n \text{ ungerade}. \quad (5)$$

Da aber zwischen $n/2$ und $(n+1)/2$ keine ganze Zahl liegt, berechnet sich j aus

$$j = (n+1)/2, \quad \text{wenn } n \text{ ungerade}. \quad (6)$$

In Tab. 1 finden sich für die Ordnungen 2, 3 bis 10 die minimalen Anzahlen von Isotopenfrequenzsätzen j . Die unterschiedliche Berechnung der minimalen Isotopensätze aus geradzahligen bzw. ungeradzahligen Ordnungen führt zwangsläufig auf 2 entsprechende Formelsätze für die Lösungsmannigfaltigkeit, der wir uns jetzt zuwenden.

⁵ J. BRANDMÜLLER u. H. MOSER, Einführung in die Raman-Spektroskopie, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1962.

⁶ O. PERRON, Algebra I, Verlag Gruyter, Berlin 1951.

⁷ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

⁸ J. HEICKLEN, J. Chem. Physics **36**, 721 [1962].

⁹ J. HEICKLEN, J. Phys. Chem. **70**, 989 [1966].

Die Berechnung der Zahl der Lösungen

$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isotopen})$

Im Falle der *geradzahligen Ordnung* n erhalten wir folgendes algebraisches Gleichungssystem

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 2 & 2 & \cdots & 2 \\ 3 & 3 & \cdots & 3 \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ n & \underbrace{n-1 \cdots n-1}_{n/2} & & & & \end{array} \quad (7)$$

Dabei ist nur der Grad jeder der $n(n+1)/2$ Gleichungen angegeben. Alle Glieder jedes durch die Säkulargleichung gegebenen Polynoms sind vom gleichen Grad, so daß wir in (7) ein System von $n(n+1)/2$ algebraischen Gleichungen von den positiven Graden $1, 2, \dots, n-1$, vor uns haben⁶ (S. 32, 288). Damit ist nach einem Satz der Algebra⁶ (S. 288),¹⁰ (S. 39, 42, 85) die Zahl der Lösungen $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot., } n \text{ gerade})$ allgemein¹¹ durch das Produkt der positiven Grade sämtlicher Polynome gegeben. Wir erhalten das einfache Ergebnis:

$$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot., } n \text{ gerade}) = n!(n-1)!^{n/2}. \quad (8)$$

Im Falle der *ungeradzahligen Ordnung* n kann die Aufstellung einer entsprechenden Formel in 3 Schritten bewerkstelligt werden. Im 1. Schritt schreiben wir das algebraische Gleichungssystem nach der Säkulargleichung und den vollständigen Sätzen von Schwingungsfrequenzen in seiner ursprünglichen Form an. Wir erhalten:

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 2 & 2 & 2 & \cdots & 2 \\ 3 & 3 & 3 & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & n-1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ n & \underbrace{n-1 \ n-1}_{n-1} & & & & \end{array} \quad (9)$$

¹⁰ E. NETTO, Vorlesungen über Algebra, II. Band, Verlag Teubner, Leipzig 1900.

¹¹ Im allgemeinen ist die Zahl der Lösungen eines algebraischen Gleichungssystems gleich dem Grad der Eliminante, also gleich dem Produkt der positiven Grade sämtlicher Polynome, wenn keine gemeinsamen Teiler der Polynome oder keine gemeinsamen Wurzeln des Gleichungssystems existieren. Dabei werden auch unendlich große Wurzeln mitgezählt¹⁰ (S. 49; 81). Da aber aus physikalischen Gründen keine unendlich großen Kraftkonstanten möglich sind, scheidet der Unterfall unendlich großer Wurzeln aus. Für

Dabei berechnen sich die $(n-1)/2$ Spalten mit je $n-1$ Gleichungen und die letzte Spalte mit $(n-1)/2$ Polynomen auf folgende Weise:

$$(n-1) \cdot (n+1)/2 - Y = n(n-1)/2, \quad (10)$$

wobei Y die fehlenden Gleichungen in der letzten Spalte darstellt. Damit folgt aus

$$Y = (n-1)/2 \quad (11)$$

sofort die Zahl Z der Polynome der letzten Spalte zu

$$Z = (n-1)/2. \quad (12)$$

Die Zahl der Spalten mit $n-1$ Polynomen ergibt sich zu

$$X = j-1 = \frac{n+1}{2} - 1 = \frac{n-1}{2}. \quad (13)$$

Daraus ergäbe sich für die Lösungsmannigfaltigkeit $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot., } n \text{ ungerade})$

$$= n! (n-1)!^{(n-1)/2} \left(\frac{n-1}{2} \right)! \quad (14)$$

ohne Einhaltung der Bedingung 4. Die Beachtung dieser Bedingung erfordert jedoch noch die Ausführung weiterer Umformungen.

Im 2. Schritt ersetzen wir die Polynomgleichung des Grades mit n durch die Polynomgleichung des Grades $(n+1)/2$ in der letzten Spalte. Damit erhöht sich die Anzahl der Spalten mit Polynomgleichungen des Grades $n-1$ auf $(n+1)/2$. Für den Fall $n=3$ wäre damit die letzte Spalte bis zum Grad $n-1$ aufgefüllt. Wir erhalten:

$$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot., } n=3) = (n-1)!^n = 2!^3 = 8. \quad (15)$$

Für alle höheren Ordnungen $n \geq 5$ können in der letzten Spalte aus dem zuständigen Isotopensatz Gleichungen aufgestellt werden, deren Grad kleiner als $n-1$ ist. Wir können also die letzte Spalte bis zu Polynomgleichungen des Grades $n-2$ auffüllen, um die Bedingung 3 völlig auszuschöpfen. Dieser 3. und

den Fall einer gemeinsamen Wurzel oder mehrerer gemeinsamer Wurzeln des Gleichungssystems existieren unendlich viele Wurzeln. Der Nachweis ist durch das Verschwinden der Resultante des Gleichungssystems gegeben. Ob dieser Fall überhaupt bei dem vorliegenden Gleichungssystem auftreten kann, bedarf einer weiteren Untersuchung. Hier setzen wir im folgenden den Ausschluß dieses Falles voraus. Alle weiteren Einzelheiten und zusätzlichen Fallunterscheidungen sind dem Buch von NETTO¹⁰ (S. 25–154) zu entnehmen.

letzte Schritt führt dann zu dem Ergebnis:

$$\begin{array}{ccccccccc}
 1 & \cdots & 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 & \cdots & 1 \\
 2 & \cdots & 2 & 2 & 2 & \cdots & 2 & \cdots & 2 \\
 \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdots & \cdot \\
 \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdots & \cdot \\
 \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdots & \cdot \\
 & n+1 & & & & n-2 & \cdots & n-2 & \\
 \underbrace{n-1}_{\frac{n+1}{2}} & \underbrace{n-1}_{2} & \longrightarrow & \underbrace{n-1}_{3} & \cdots & \underbrace{n-3}_{2} & & & \\
 & \frac{n+1}{2} & & & & & & & \\
 \end{array} \quad (16)$$

2. Schritt

3. Schritt.

Dabei berechnet sich die Zahl s der Spalten der Polynome mit dem Grad $n-1$ und die Zahl t der Spalten der Polynomgleichungen mit dem Grad $n-2$ aus

$$s = \frac{n+1}{2} - \left((n-2) - \frac{n+1}{2} \right) = 3 \quad (17)$$

$$\text{und } t = \frac{n+1}{2} + 1 - 3 = \frac{n-3}{2}. \quad (18)$$

Aus der Darstellung der Polynome des 3. Schrittes erhalten wir für die Zahl der Lösungen bei ungeraden Ordnungen $n \geq 3$

$$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.}, n \text{ ungerade}) = (n-1)!^3 (n-2)!^{(n-3)/2}. \quad (19)$$

Für $n=3$ geht Gl. (19) in (15) über.

In Tab. 1 ist die Zahl der Lösungen $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.})$ der Kraftkonstantenmatrizen für die Ordnungen 2 bis 10 nach den Gln. (8) und (19) eingetragen. Dazu führen wir die Zahl der zugeordneten Lösungen $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.})$ an, die sich durch die Division mit der Fakultät der Ordnung n ergibt, und die wir noch bei Auswahlregel 3 benötigen werden. Als Vergleich zu der Lösungsmannigfaltigkeit von $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.})$

ist die Anzahl der Lösungen für die diagonale Matrix \mathbf{F}_{diag} nach UHLIG¹ mit

$$z(\mathbf{F}_{\text{diag}}) = n! \quad (20)$$

angeführt. Gl. (20) folgt sofort aus dieser Darstellung und tritt als Grenzfall in (14) und (8) auf. Weiterhin findet sich die Zahl der minimalen Isotopensätze für das hier behandelte inverse Eigenwertproblem, die mit der Zahl der Isotopensätze zur Bestimmung einer eindeutigen Lösung verglichen wird.

Auswahlregeln

In der Rechenpraxis können lediglich sämtliche Lösungen $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.})$ für die Ordnungen $n=2$ und 3 berechnet werden. Bereits für den Fall der Ordnung $n=4$ mit 864 Lösungen wird man fast immer nur spezielle Lösungen auswählen, da der Rechenaufwand viel zu groß ist. Für die höheren Fälle ist dieses Unterfangen völlig hoffnungslos. Daraus ergibt sich die zwingende Notwendigkeit, nach geeigneten Auswahlregeln auszuschauen. Wir geben hier einige Regeln an:

1. Eine allgemeine und exakte Auswahlregel ist durch die Realität der Kraftkonstanten gegeben. Damit scheiden alle nicht reellen Lösungen für das jeweilige Gleichungssystem aus, die bei dem Satz über die Zahl der Lösungen mitgezählt werden.

2. Eine im Sinne des Isotopenverfahrens zur Berechnung von Kraftkonstanten allgemeine und exakte Regel ist folgendermaßen gegeben: Stehen noch weitere Isotopendaten als der Mindestsatz nach Tab. 1 zur Verfügung, so kann mit diesen durch Aufstel-

n Ordnung	u Zahl der Unbekannten = Zahl der Gleichungen	j mini- male Isoto- pen- sätze	$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.})$ Zahl der Lösungen von \mathbf{F}_{sym} bei Verwendung hinreichend vieler Isotopendaten	$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.})$ $n!$ Zahl der zugeord- neten Lösungen von \mathbf{F}_{sym} (meist aufgerundet)	$z(\mathbf{F}_{\text{diag}}) = n!$ Zahl der Lösungen für diagonale $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{diag}}$	Zahl der Isotopen- frequenzsätze zur Bestimmung einer eindeutigen Lösung \mathbf{F}_{sym}
2	3	1	$2! = 2$	1	$2! = 2$	2
3	6	2	$2!^3 = 8$	1	$3! = 6$	5
4	10	2	$3!^2 \cdot 4! = 864$	36	$4! = 24$	9
5	15	3	$3! \cdot 4!^3 = 82944$	691	$5! = 120$	14
6	21	3	$5!^3 \cdot 6! = 1,24 \cdot 10^9$	$1,73 \cdot 10^6$	$6! = 720$	20
7	28	4	$5!^2 \cdot 6!^3 = 5,37 \cdot 10^{12}$	$1,07 \cdot 10^9$	$7! = 5040$	27
8	36	4	$7!^4 \cdot 8! = 2,60 \cdot 10^{19}$	$6,45 \cdot 10^{14}$	$8! = 40320$	35
9	45	5	$7!^3 \cdot 8!^3 = 8,39 \cdot 10^{24}$	$2,31 \cdot 10^{19}$	$9! = 362880$	44
10	55	5	$9!^5 \cdot 10! = 2,28 \cdot 10^{34}$	$6,29 \cdot 10^{27}$	$10! = 3628800$	54

Tab. 1. Zahl $z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Isot.})$ der Lösungen der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F}_{sym} einer minimal großen Anzahl j von Isotopenfrequenzsätzen als Funktion der Ordnung n des hier abgegrenzten inversen Eigenwertproblems und Zahl der zugeordneten Lösungen von \mathbf{F}_{sym} nebst einigen weiteren Angaben.

lung von Polynomgleichungen niedrigen Grades und entsprechendem Streichen von Gleichungen höheren Grades die Lösungsmannigfaltigkeit wiederum reduziert werden. Sind im Grenzfall $n(n+1)/2 - 1$ Isotopensätze gegeben, so kann für die Kraftkonstantenmatrix eine eindeutige Lösung angegeben werden. Dies läßt sich verschiedentlich für $n = 2$ realisieren. Als Beispiel geben wir hier NNO an¹² (S. 80, 3 Isotopenfrequenzsätze),^{12a}.

3. Eine Näherungsauswahlregel, die aber für viele hinreichend schwach gekoppelte Moleküle exakt gilt^{13, 14}, ist durch die Auswahl einer Lösung von den $n!$ Lösungen der diagonalen Matrix \mathbf{F}_{diag} gegeben, die als reell vorausgesetzt wird. Ist sie nicht reell, so können u. a. aus der Entkopplungslösung noch einige Zuordnungen gewonnen werden. Besser aber ist es, eine Matrix \mathbf{F}_{sym} iterativ zu berechnen, deren Kopplungsterme möglichst klein sind. Als möglichst klein kann definiert werden: Die Quadratsumme aller Kopplungskraftkonstanten sei ein Minimum. Damit dividiert man für diese Fälle die Zahl der physikalisch-chemisch bedeutenden Fälle durch die jeweilige Fakultät von n . Für den Fall $n = 2$ ist die Lösung für hinreichend schwach gekoppelte Verbindungen im Sinne der Näherung eindeutig gegeben. Im Fall $n = 3$ bleiben von den 8 Lösungen nur mehr zwei Lösungen außer der zugeordneten übrig. Die Gleichverteilung der Lösung auf jede der $n!$ Zuordnungen ergibt, daß diese beiden Lösungen nicht reell sind. Für $n = 4$ reduziert sich die Zahl auf 36 Lösungen. Für höhere n wird die Zahl der Lösungen rasch groß.

4. Aus der mathematischen Grenzwertbeziehung $\mathbf{F}(\lambda) = \lambda \cdot \mathbf{G}^{-1}$ lassen sich für den Fall der reinen Massen- oder Trägheitskopplung Bereichsangaben für die Lösungen angeben^{14a, b}. Da bei schwingenden Molekülen vorwiegend Massenkopplungen und nur seltener Kraftkopplungen auftreten¹⁵ (S. 461, 511), werden diese Bereichsberechnungen auch bei hinreichend schwach gekoppelten Molekülen exakt gelten.

Bei genügend kraftgekoppelten Molekülen werden sie noch als Näherungsauswahlregel Verwendung finden. Damit erreichen wir eine weitere starke Einschränkung der in Frage kommenden Lösungen, und wir werden sie von der Ordnung $n = 4$ an heranziehen. Durch die Bereichseinschränkungen können wir aber noch weiter zu folgender Reduktion der physikalisch-chemisch sinnvollen Lösungen kommen: Liegt eine Wechselwirkungskraftkonstante unter $\pm 0,01$ mdyn/Å nach der betragsmäßig größten mathematischen Bereichsgrenze vor, dann kann sie bereits Null gesetzt werden. Durch die Nullsetzung der nichtsignifikanten⁷ (S. 32) Kopplungskraftkonstanten reduziert sich entsprechend die Zahl der Lösungen und damit die Zahl der in Frage kommenden Kraftkonstantenmatrizen.

5. Es läßt sich noch nicht übersehen, bis zu welcher Ordnung n der Eigenwertprobleme die Auswahlregeln 1, 3 und 4 reichen. Aus dem gesamten Erfahrungsschatz der Kraftkonstantenberechnung aber läßt sich als weitere Näherungsauswahlregel angeben, daß die Kopplungskraftkonstanten meistens klein sind gegenüber den Valenz- und Deformationskraftkonstanten, und von dem mathematisch möglichen Lösungsbereich Werte zwischen -3 bis +3 mdyn/Å annehmen. Es könnte bei Bekanntsein aller Lösungen für $n \geq 4$ versucht werden, ob die Regel vom Minimum der Quadratsumme aller Kopplungskraftkonstanten der endlich vielen Lösungen eine erste Näherungsauswahlregel darstellt. [Eventuell liefert der Satz: Jedes sich selbst überlassene physikalische System sucht den Zustand geringster potentieller Energie einzunehmen¹⁶ (S. 427) für geeignete Ausgangslösungen weitere Hinweise¹⁷.]

Vom Standpunkt der rechnerischen Auffindung sei zu bemerken, daß die Auffindung jeder Lösung die Kenntnis der entsprechenden Näherungslösung voraussetzt. Beim Ausgang von der Entkopplungslösung $\mathbf{F}_{\text{ent}} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{G}_{\text{diag}}^{-1}$ (\mathbf{L} Spektralmatrix) als Näherungslösung bei einem Näherungsverfahren wird man naturgemäß auf eine der endlichen Lösungen kom-

¹² K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Verlag Wiley, New York 1963.

^{12a} G. M. BEGUN u. W. H. FLETCHER, J. Chem. Physics **28**, 414 [1958].

¹³ M. W. WOLKENSTEIN, Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle, Verlag Teubner, Leipzig 1960.

¹⁴ H. HEINRICH, Z. Angew. Math. Mech. **40**, 62 [1960].

^{14a} A. FADINI, Z. Naturforsch. **21a**, 426, 484, 2055 [1966]; Z. Angew. Math. Mech. **46**, T52 [1966]; Z. Phys. Chem. N.F. **56**, 199 [1967].

^{14b} A. MÜLLER u. A. FADINI, Z. Phys. Chem. N.F. **54**, 129 [1967].

¹⁵ H. A. STUART, Molekülstruktur, 9. Kapitel: Eigenschwingungen des Kerngerüstes (von E. FUNCK), Verlag Springer, Berlin 1967.

¹⁶ W. FINKELBURG, Einführung in die Atomphysik, Verlag Springer, Berlin 1964.

¹⁷ H. J. BECKER u. K. BALLEIN, Z. Phys. Chem., N.F. **54**, 302 [1967].

men, deren Kopplungskraftkonstanten möglichst klein sind.

Für reelle \mathbf{F}_{diag} (Diagonallösungen) lassen sich noch weitere Lösungen auffinden. Damit sind in der praktischen Bestimmung die Lösungen mit kleinen Kopplungskraftkonstanten bevorzugt.

6. Eine weitere Ausscheidung von Lösungen kann öfters durch Reduktion des vorgegebenen Problems auf Probleme der Ordnung $n=2, 3$ und eventuell 4 vorgenommen werden, da diese Probleme bereits Näherungen des ganzen Problems darstellen.

7. In Beantwortung einer Diskussionsfrage von PREUSS¹⁸ können auch die quantentheoretischen Absolutrechnungen von Frequenzen und Kraftkonstanten zur Einengung der Lösungsmannigfaltigkeit herangezogen werden.

Die einzige bisher bekannte exakte Auswahl der „richtigen“ Lösung liefert der Grenzfall der 2. Auswahlregel.

Bemerkung

In entsprechender Weise kann die Anzahl der Lösungen für die Methoden unter Verwendung der Zusatzdaten aus Zentrifugaldehnungseffekten, Coriolis-Kopplungen, Schwingungsamplituden usw. aus den $n(n-1)/2$ zusätzlichen Gleichungen und den n Gleichungen der Säkulargleichung berechnet werden. Wenn $Z(n(n-1)/2)$ das Produkt aus den Graden sämtlicher $n(n-1)/2$ Zusatzgleichungen darstellt, erhalten wir die Ausgangsformel für die weiteren Betrachtungen als Zahl der Lösungen

$$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Zusatzdaten}) = n! Z(n(n-1)/2). \quad (21)$$

Beispiel: Bei der Berechnung der 3 Kraftkonstanten f_{XY} , f_{YZ} und $f_{XY/YZ}$ bei Verbindungen des Typs XYZ und der Symmetrie $C_{\infty v}$ unter Verwendung des Zentrifugaldehnungseffektes ist wegen

$$f_{11} f_{22} - f_{12}^2 = \det \mathbf{F}_{\text{sym}} = \det^{-1} \mathbf{G} \lambda_1 \lambda_2 = \text{konstant} \quad (22)$$

die zusätzliche Gleichung²⁰ [Gl. (1)] linear. Damit ist

$$Z(1) = 1 \quad (23)$$

¹⁸ H. PREUSS, Diskussionsfrage zum Vortrag¹⁹.

¹⁹ A. FADINI, Tagung Molekulphysik, Freudenstadt, 3. April 1968, Verhandl. DPG (VI) 3, 269 [1968]; Phys. Verhandl. **19**, 121 [1968].

²⁰ W. J. JONES, W. J. ORVILLE-THOMAS u. U. OPIK, J. Chem. Soc. **1959**, 1625.

und die Zahl der Lösungen für

$$\mathbf{F}_{\text{sym}} = \begin{pmatrix} f_{XY} & f_{XY/YZ} \\ f_{XY/YZ} & f_{YZ} \end{pmatrix} \quad (24)$$

durch

$$z(\mathbf{F}_{\text{sym}}, \text{Zentrifugald., } XYZ(C_{\infty v})) = 2! \cdot 1 = 2 \quad (25)$$

gegeben.

Bei der Behandlung höherer Ordnungen n des inversen Eigenwertproblems unter zusätzlicher Verwendung des Zentrifugaldehnungseffektes ist weiterhin zu bemerken, daß die Lösungsmannigfaltigkeit durch Einführung der inversen Kraftkonstantenmatrix stark reduziert werden kann.

Hinweise auf Verfahren zur Berechnung von Lösungen

Nach der Kenntnis der Zahl der Lösungen des jeweiligen Gleichungssystems für das vorgegebene inverse Eigenwertproblem n -ter Ordnung ist die Berechnung der Lösungen selbst für die praktische Kraftkonstantenrechnung von größter Bedeutung. Für den Fall der Ordnung $n=2$ ist der analytische Formelsatz zur Berechnung der 2 Lösungen von \mathbf{F}_{sym} programmiert und an verschiedenen Beispielen erprobt worden. Für $n=3$ sind verschiedene Iterationsverfahren bei Vorgabe von 2, 3 und 4 Isotopenfrequenzsätzen zur Berechnung der 6 Lösungen bzw. der einen zugeordneten Lösung entwickelt worden. Für den allgemeinen Fall der Ordnung $n \geq 4$ ist ein Iterationsverfahren aufgestellt worden, das sich auf 2 verschiedene Schritt-für-Schritt-Verfahren stützt²¹. Dieses Verfahren wird zur Untersuchung der zugeordneten Lösungsmannigfaltigkeit des Moleküls ClO_2F der Symmetrie C_s herangezogen⁴, das ein inverses Eigenwertproblem der Ordnung $n=4$ aufweist, für das nach Tab. 1 36 zugeordnete Lösungen existieren.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER danke ich für die Unterstützung meiner Arbeiten, Herrn Prof. Dr. U. WEGNER für den Literaturhinweis¹⁰, Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE für die Angabe der Literaturstellen⁸ und⁹, Herrn Dozent Dr. H. PREUSS für einen interessanten Diskussionsbeitrag, Herrn Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER und Herrn Dr. G. STREY für eine Diskussion.

²¹ Diese Verfahren für $n=2, n=3$ und $n \geq 4$ sind bereits auf der Bunsen-Tagung am 23. Mai 1968 in Augsburg kurz dargestellt worden. Dazu ist vorliegende Arbeit abrißartig vorgetragen worden. Siehe A. FADINI, Vortragsauszug Nr. 36; Ber. Bunsenges. **72**, 1057 [1968]. Ausführliche Darstellungen werden folgen.