

$J: 9 \rightarrow 10$	
(Grundzustand) $v_i = 0$	66 036,0 \pm 0,3 MHz
$v_2 = 1$	65 886,3 \pm 0,3 MHz
$v_3 = 1$	65 989,36 \pm 0,3 MHz
$v_6 = 1$	66 102,56 \pm 0,3 MHz
$v_6 = 2$	66 159,39 \pm 0,3 MHz
$J: 10 \rightarrow 11$	
(Grundzustand) $v_i = 0$	72 638,0 \pm 0,3 MHz
$v_3 = 1$	72 587,0 \pm 0,3 MHz
$v_6 = 1$	72 711,76 \pm 0,3 MHz

Die Konstanten α_i der Rotations-Schwingungswechselwirkung in der Frequenzbeziehung

$$f(v_i) = 2(B_0 - \alpha_i v_i)(J+1)$$

sind im Mittel für Chloroform HCCl_3 ³⁵:

$$\alpha_2 = 7,5 \text{ MHz}, \quad \alpha_3 = 2,335 \text{ MHz}, \quad \alpha_6 = -3,31 \text{ MHz}.$$

Reduktionsmethode für Kraftkonstanten mit geeigneten Isotopensubstitutionen

A. FADINI

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen *
(Z. Naturforsch. **24 a**, 689–690 [1969]; eingegangen am 18. März 1969)

Reduktionsmethode

Die überwiegende Zahl der Moleküle besitzt keine oder nur niedrige Symmetrie. Während für die relativ wenigen symmetrischen Moleküle zahlreiche Aussagen über die Schwingungen durch die Gruppentheorie gemacht und die damit verbundenen Eigenwertprobleme zur Berechnung der Molekülkraftkonstanten häufig stark in der Ordnung reduziert werden können, fehlte bisher eine entsprechende Reduktionsmethode für die nichtsymmetrischen Verbindungen. Eine solche Methode zur Reduktion der inversen Eigenwertprobleme kann durch geeignete Isotopensubstitutionen wie folgt angegeben werden:

Die Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} bleibt bei Isotopensubstitutionen stets gleich¹ (S. 182–185). Verändert werden die Spektralmatrix $\mathbf{\Lambda}$ und die inverse Matrix der kinetischen Energie, \mathbf{G} . Nun läßt sich auf Grund der Formeln für \mathbf{G} nach DECIUS^{2, 1} (S. 303–306) zeigen, daß gerade bei nichtsymmetrischen, nichtzyklischen chemischen Verbindungen bei geeigneten Isotopensubstitutionen je nach dem Molekültyp nur 1, 2, 3, ..., $m < n(n+1)/2$ Elemente der Matrix \mathbf{G} verändert werden, wenn n die Ordnung des inversen Eigenwertproblems ist. Dies gilt auch für zahlreiche niedrigsymmetrische Moleküle nach der gruppentheoretischen Reduktion. Bei den hochsymmetrischen Molekülen der

Für das nächste Glied der Haloformreihe Bromoform HCBBr_3 ⁷⁹ berechnete ich durch Extrapolierung^{2, 3}:

$$\alpha_2 = 2,36 \text{ MHz}, \quad \alpha_3 = 0,54 \text{ MHz}.$$

Entsprechend berechnete ich durch Extrapolierung der bekannten Werte in der Methylhalidreihe für Methylfluorid FCH_3 :

$$\alpha_2 = 452 \text{ MHz}, \quad \alpha_3 = 546 \text{ MHz}.$$

I would like to thank Professor M. MIZUSHIMA for his interest in this experiment. — This work was supported by the National Bureau of Standards, Boulder Laboratories, Boulder, Colorado and by the National Institutes of Health, Research Grant GM 11 123.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II, 4. Band (B. STARCK, Molekelkonstanten aus mikrowellenspektroskopischen Messungen), Springer-Verlag, Berlin 1967.

Typen und Symmetriegruppen $\text{XY}_6(\text{O}_h)$, $\text{XY}_4(\text{T}_d)$, $\text{XY}_3(\text{D}_{3h})$ und $\text{XY}_2(\text{D}_{\infty h})$ bleibt beim Ersetzen von Y durch Y' im Problem der Ordnung $n=2$ wenigstens noch ein Glied in \mathbf{G} und \mathbf{G}' unverändert.

Diese Invarianz zahlreicher Elemente $G_{ik}^{(j)}$ von $\mathbf{G}^{(j)}$ erlaubt aus der linearen Beziehung der Säkulargleichung

$$\text{Sp}(\mathbf{G}^{(j)} \mathbf{F}) = \text{Sp} \mathbf{\Lambda}^{(j)} \quad (1)$$

mit $j=0$ für das Ausgangsmolekül, $j=1, 2, \dots$ für die isotopen Moleküle und mit je $n(n+1)/2$ Unbekannten f_{ik} durch Auswahl geeigneter Isotopensubstitutionen und durch Subtraktion zweier linearer Gleichungen aus (1) die Reduktion auf eine lineare Gleichung mit einer Anzahl von f_{ik} -Gliedern entsprechend der Anzahl der veränderten Elemente $G_{ik}^{(j)}$ der beiden Matrizen³ $\mathbf{G}^{(j)}$.

Einige Anwendungen

Die Reduktion der Zahl der Unbekannten in der Lineargleichung der Säkulargleichung läßt zahlreiche Anwendungen zu, von denen wir hier einige aufzählen:

1. Es sind gelegentlich vollständig lineare Berechnungen sämtlicher oder einiger Kraftkonstanten möglich. Für die Ordnung $n=2$ sei $\text{XYZ}(\text{C}_{\infty v})$ genannt, das mit einem einzigen Isotopenfrequenzsatz von $\text{X'YZ}(\text{C}_{\infty v})$ linear berechnet werden kann. Für die Ordnung $n=3$ kann $\text{XYZ}_2(\text{C}_{2v})$ angeführt werden, bei dem die Symmetriekraftkonstante $\mathbf{F}_{22} = f_{\text{XY}}$ mit einer Isotopensubstitution $\text{XY'Z}_2(\text{C}_{2v})$ aus den beiden linearen Gleichungen exakt berechnet werden kann. Dabei setzen wir bei den Matrizen \mathbf{F} und \mathbf{G} nach⁴ das allgemeine Valenzkraftfeld voraus.

2. Für zahlreiche höheratomige, nichtzyklische Moleküle reduziert sich die Zahl der betreffenden Kraftkon-

läßt sich oft nicht erzielen, wie das Beispiel $\text{XYZ}(\text{C}_s)$ beweist. Erst bei höheratomigen Molekülen kann auch damit eine Reduktion der Anzahl der unbekannten Kraftkonstanten durchgeführt werden. Ganz allgemein aber bricht das Reduktionsvermögen für die algebraischen Gleichungen eines Grades größer als 1 rasch zusammen.

⁴ K. VENKATESWARLU, P. THIRUGNANASAMBANDAM u. C. BALASUBRAMANIAN, Z. phys. Chem. **218**, 7 [1961].

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

¹ E. B. WILSON JR., J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, Verlag McGraw-Hill, New York 1955.

² J. C. DECIUS, J. Chem. Physics **16**, 1025 [1948].

³ Eine entsprechende Vereinfachung analog Gl. (1) mit den quadratischen Gleichungen für \mathbf{F} aus der Säkulargleichung



stanten bis auf 2. Liegen in einer reduzierten linearen Gleichung nur noch Valenz- und Deformationskraftkonstanten vor, so können exakte obere Grenzen angegeben werden. Als Beispiel sei $XYZ(C_s)$ erwähnt, für das mit $XYZ(C_s)$ eine lineare Beziehung zwischen f_{XY} und f_{XYZ} , für $XYZ'(C_s)$ eine Lineargleichung zwischen f_{YZ} und f_{XYZ} besteht.

3. Können für eine Valenz- oder Deformationskraftkonstante zwei verschiedene obere Grenzen angegeben werden, so ergibt sich eine entsprechende und exakt gültige Intervallverkleinerung. Damit erhalten wir z. B. für $XYZ(C_s)$ zwei obere Grenzen für die Deformationskraftkonstante f_{XYZ} , wodurch sich für f_{XY} auch eine untere Grenze ergibt.

4. Sind in den reduzierten Gleichungen neben den Valenz- und Deformationskraftkonstanten auch Kopplungskraftkonstanten vorhanden, so erhält man hier neben Grenzwerten für die Kopplungskraftkonstanten noch brauchbare Näherungswerte für die Valenz- bzw. Deformationskraftkonstanten. Es sei dafür $XYZ_2(C_s)$ genannt⁵.

5. Diese Näherungswerte können als Ausgangslösungen zur Berechnung des gesamten Problems mit dem Newton-Verfahren verwertet werden. [So läßt sich z. B. das inverse Eigenwertproblem für $XYZ(C_s)$ mit 6 Gleichungen noch mit der Tischrechenmaschine lösen.]

6. Diese Näherungsrechnungen nach Newton lassen sich durch gestaffelte Gleichungssysteme stark vereinfachen. Neben dem in 5. genannten Beispiel kann dafür auch $XYZU(C_s)$ angeführt werden.

7. Weiterhin können mit diesen Linearbeziehungen einfache Regeln zur Auswahl von Lösungen aus der diskreten Lösungsmannigfaltigkeit⁶ von \mathbf{F} aufgestellt werden, wenn das gesamte inverse Eigenwertproblem mit dem „Erweiterten Kopplungsstufenverfahren mit Isotopenfrequenzen“⁷ und mit dem „Frequenzgangverfahren“⁸ gelöst worden ist. Als Beispiel sei $XYZ_2(C_s)$ erwähnt, das neben einem Problem der Ordnung $n=2$ ein Problem mit $n=4$ enthält^{5, 6}.

8. Mit diesen einfachen Linearbeziehungen können die vollständigen Rechnungen nach anderen Verfahren leicht überprüft werden. So ergab sich z. B. für XYZ

(C_s) , speziell für ONF, eine 3-stellige Übereinstimmung von f_{ON} und f_{ONF} mit den Rechnungen von JONES, ASPREY und RYAN⁹.

9. Mit diesen Linearbeziehungen können auch obere Grenzen für die Valenz- und Deformationskraftkonstanten ohne zusätzliche Isotopendaten abgeschätzt werden, wenn man z. B. aus der Entkopplungslösung eine Näherungslösung ins Diagramm einzeichnet, da z. B. bei 2 Variablen die Richtung der Geraden unabhängig von den Frequenzen ist.

10. Für den Fall $n=2$ sind Bindungswinkel aus Isotopendaten ermittelt worden¹⁰. Dies läßt sich mit diesen Linearbeziehungen auch für höhere Ordnungen n näherungsweise bewerkstelligen. Als einfaches Beispiel sei $XYZ(C_s)$ mit der Ordnung $n=3$ genannt.

11. Zugleich erschließen sich neue Möglichkeiten der Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Bindungen bei hinreichender Charakteristik, wie Punkt 1 besonders deutlich zeigt.

Vergleich und Erweiterung

Die aus geeigneten Isotopensubstitutionen aufgebaute Reduktionsmethode für Molekülkraftkonstanten erlaubt auch für große nichtsymmetrische Moleküle die Aufstellung einfacher linearer Zusammenhänge, die häufig das Reduktionsvermögen gruppentheoretischer Methoden übertrifft. Daneben vereinfacht sie wirkungsvoll die durch Symmetriebetrachtungen erhaltenen reduzierten Probleme.

Für eine Reihe von Betrachtungen sind lediglich Teilkenntnisse von zusätzlichen Isotopendaten nötig, wie sie in der Praxis öfters nur vorliegen.

Darüber hinaus kann diese Reduktionsmethode sinngemäß auch auf die übrigen Verfahren der Zusatzdaten wie Schwingungsamplituden, Coriolis-Kopplungen, Zentrifugaldehnungseffekte usw. übertragen werden. Dabei fällt besonders die Analogie zu den Schwingungsamplituden nach der Formulierung der Säkulargleichung nach CYVIN¹¹ auf.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSEY danke ich besonders für die Unterstützung meiner Arbeiten.

⁵ E. G. CLAEYS u. G. P. VAN DER KELEN, Spectrochim. Acta **22**, 2095 [1966].

⁶ A. FADINI, Z. Naturforsch. **24 a**, 208 [1969].

⁷ A. FADINI, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **72**, 1057 [1968]; Verhandl. DPG (VI) **4**, 380 [1969].

⁸ A. FADINI, Bunsen-Tagung in Frankfurt/Main v. 15. bis 18. Mai 1969, Vortragsauszug; Ber. Bunsenges. **73** [1969] (im Druck).

⁹ L. H. JONES, L. B. ASPREY u. R. R. RYAN, J. Chem. Physics **47**, 3371 [1967].

¹⁰ K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Verlag Springer, Berlin 1938, S. 132–133; G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II, Verlag Van Nostrand, New York 1962, S. 163, 170; W. SAWODNY u. K. BALLEIN, Verhandl. DPG (VI) **4**, 378 [1969].

¹¹ S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968, S. 94.