Extremaleigenschaften von Kraftkonstanten

III. Über einen Zusammenhang des "progressive rigidity model" mit Extremaleigenschaften von Kraftkonstanten der Schwingungsbewegung von Molekülen

G. STREY

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 729—730 [1969]; eingegangen am 15. Februar 1969)

Es wird der Beweis geführt, daß das Modell der progressiven Starrheit von Torkington mit sukzessive eingeführten Minimalforderungen an die diagonalen Elemente der Matrix der Kraftkonstanten verknüpft ist.

In der letzten Zeit sind in mehreren Arbeiten [1–8] Extremaleigenschaften von Kraftkonstanten der Schwingungsbewegung von Molekülen diskutiert worden. FREEMAN [5], sowie PEACOCK und MÜLLER [6] haben dabei darauf aufmerksam gemacht, daß im Falle einer Symmetrierasse mit zwei Schwingungsmoden ($n=2$) die Extremalforderung

$$F_{22} = \text{Min}\, F_{22}(\varphi)$$

identisch ist mit dem schon früher von TORKINGTON [9] und LARNAUDIE [10] vorgeschlagenen Modell der progressiven Starrheit: "progressive rigidity model". Noch um einiges früher haben jedoch russische Autoren [11, 12] das gleiche Modell als 0-te Näherung zur Berechnung von Kraftkonstanten benutzt und auch in der Folgezeit an zahlreichen Beispielen diskutiert [13–17].

Es soll in dieser Arbeit gezeigt werden, daß das Modell der progressiven Starrheit nicht nur im Spezialfall $n=2$, sondern auch im allgemeinen Falle von n Schwingungsmoden in einer Symmetrierasse mit bestimmten Extremalforderungen an die Diagonalelemente F_{ii} der Kraftkonstantenmatrix $\boldsymbol{F}$ zusammenhängt.

Die Säkulargleichung der Schwingungsbewegung eines Moleküls lautet in der Notation von WILSON, DECIUS und CROSS [18]

$$(\boldsymbol{G}\,\boldsymbol{F})\,\boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}\boldsymbol{\Lambda}, \tag{1}$$

wobei die Eigenvektormatrix $\boldsymbol{L}$ durch die Gleichung

$$\boldsymbol{L}\,\tilde{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{G} \tag{2}$$

normiert ist. Die Eigenwerte λ_i der Säkularmatrix $(\boldsymbol{G}\,\boldsymbol{F})$, zusammengefaßt in der Diagonalmatrix $\boldsymbol{\Lambda}$, seien fallend geordnet

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \ldots > \lambda_n > 0\,. \tag{3}$$

Mit der Bezeichnung $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{L}^{-1}$ (4)

folgt dann $\boldsymbol{F} = \tilde{\boldsymbol{A}}\,\boldsymbol{\Lambda}\,\boldsymbol{A}$ (5)

und $\boldsymbol{G}^{-1} = \tilde{\boldsymbol{A}}\,\boldsymbol{A}\,.$ (6)

Das Modell der progressiven Starrheit beruht in dieser Notation darin [9, 13], die Matrix $\boldsymbol{L}$ und damit auch die Matrix $\boldsymbol{A}$ in der Form einer unteren Dreiecksmatrix anzunehmen.

Wegen Gl. (5) kann man die Diagonalelemente F_{ii} von $\boldsymbol{F}$ als Funktionen der jeweils n Elemente a_{ki} $(k=1, 2, \ldots, n)$ der i-ten Spalte von $\boldsymbol{A}$ ansehen. Diese Elemente erfüllen jedoch wegen Gl. (6) noch eine bestimmte Anzahl von Nebenbedingungen. STREY und KLAUSS [3] haben gezeigt, daß, wenn die Kraftkonstante F_{nn} unter der Nebenbedingung

$$a_{1n}^2 + a_{2n}^2 + \ldots + a_{nn}^2 = (G^{-1})_{n,\,n}$$

[1] G. STREY, Raman-Kolloquium, Magdeburg 1966; J. Mol. Spectry **24**, 87 [1967].
[2] H. J. BECHER u. K. BALLEIN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **54**, 302 [1967].
[3] G. STREY u. K. KLAUSS, Frühjahrstagung der DPG, Augsburg 1967; Z. Naturforsch. **23 a**, 1717 [1968].
[4] G. STREY u. K. KLAUSS, Z. Naturforsch. **23 a**, 1667 [1968].
[5] D. E. FREEMAN, J. Mol. Spectry. **27**, 27 [1968].
[6] C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, J. Mol. Spectry. **26**, 454 [1967]; Z. Naturforsch. **23 a**, 1029 [1968].
[7] A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. Leipzig **238**, 116 [1968].
[8] D. E. FREEMAN, Chem. Phys. Letters **2**, 615 [1968].
[9] P. TORKINGTON, J. Chem. Phys. **17**, 1026 [1949].
[10] M. LARNAUDIE, J. Phys. Radium **15**, 365 [1954].
[11] M. A. ELIASHEVICH, Zh. Fiz. Khim. **15**, 847 [1941].
[12] M. V. VOLKENSHTEIN, M. A. ELIASHEWICH u. B. I. STEPANOV, „Kolebania molekul", Bd. 1, Gittl, Moskau 1949.
[13] I. V. ORLOVA u. I. N. GODNEV, Opt. Spectry. USSR **6**, 284 [1959].
[14] I. N. GODNEV, A. M. ALEKSANDROVSKAYA u. I. V. RIGINA, Opt. Spectry. USSR **7**, 172, 495 [1959].
[15] A. M. ALEKSANDROVSKAYA u. I. N. GODNEV, Opt. Spectry. USSR **9**, 144 [1960]; **10**, 14 [1961].
[16] V. N. VINOGRADOVA u. I. N. GODNEV, Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii **1965**, Nr. 1, S. 57; Opt. Spectry. USSR Suppl. 2, 40 [1966].
[17] A. M. ALEKSANDROVSKAYA, V. N. VINOGRADOVA u. I. N. GODNEV, Opt. i Spektroskopiya, Suppl. 3, 64 [1967].
[18] E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

ihren minimalen Wert annimmt, die Elemente a_{jn} der n-ten Spalte von $\boldsymbol{A}$ durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} a_{jn} &= 0 \quad \text{für} \quad j \neq n\,, \\ a_{nn} &= (\mathbf{G}^{-1})^{1/2}_{n,n} \end{aligned} \tag{7}$$

gegeben sind. Wegen Gl. (6) gilt dann aber

$$a_{n,\,n-1} = (\mathbf{G}^{-1})_{n-1,\,n} (\mathbf{G}^{-1})^{1/2}_{n,n}, \tag{8}$$

während die restlichen Elemente $a_{j,\,n-1}$ $(j = 1, 2, \ldots, n-1)$ der $(n-1)$-ten Spalte von $\boldsymbol{A}$ noch freie Variablen sind. Faßt man nun die Kraftkonstante $F_{n-1,\,n-1}$ als Funktion dieser $n-1$ Variablen auf,

$$\begin{aligned} F_{n-1,\,n-1} = (\lambda_1\, a^2_{1,\,n-1} + \lambda_2\, a^2_{2,\,n-1} \\ + \ldots + \lambda_{n-1}\, a^2_{n-1,\,n-1}) + \lambda_n\, a^2_{n,\,n-1} \end{aligned} \tag{9}$$

und berücksichtigt zusätzlich die Nebenbedingung

$$\begin{aligned} \Phi_{n-1} = (\mathbf{G}^{-1})_{n-1,\,n-1} - (\mathbf{G}^{-1})^2_{n-1,\,n} / (\mathbf{G}^{-1})_{n,\,n} \\ - (a^2_{1,\,n-1} + a^2_{2,\,n-1} + \ldots + a^2_{n-1,\,n-1}) = 0\,, \end{aligned} \tag{10}$$

so lautet die Extremalforderung

$$\frac{\partial f_{n-1}}{\partial a_{j,\,n-1}} = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, n-1), \tag{11}$$

worin $f_{n-1} = F_{n-1,\,n-1} + \varrho\, \Phi_{n-1}$ und ϱ der Lagrange-Multiplikator ist. Daraus folgt das Gleichungssystem

$$a_{j,\,n-1} (\lambda_j - \varrho) = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, n-1). \tag{12}$$

Wäre hierin $\varrho \neq \lambda_j$ für alle j, so würde $a_{j,\,n-1} = 0$ für alle j folgen. Das kann aber nicht sein, weil dann aus Gl. (6)

$$a^2_{n,\,n-1} = (\mathbf{G}^{-1})_{n-1,\,n-1}$$

folgen würde, was mit Gl. (8) zur Folge hätte, daß der Hauptminor $M_{n-1,\,n}$, der aus $\mathbf{G}^{-1}$ entsteht, wenn man alle Zeilen und Spalten bis auf die $(n-1)$-te und die n-te streicht, verschwindet. Die Matrix $\mathbf{G}^{-1}$ ist aber positiv definit [18] und hat daher nur positive Hauptminoren.

Das Gleichungssystem (12) hat daher nur die Lösungen

$$\begin{aligned} &\varrho = \lambda_k \\ &a_{j,\,n-1} = 0 \quad \text{für} \quad j \neq k \\ &a^2_{k,\,n-1} = ((\mathbf{G}^{-1})_{n-1,\,n-1} \cdot (\mathbf{G}^{-1})_{n,\,n} - \\ &- (\mathbf{G}^{-1})^2_{n-1,\,n}) / (\mathbf{G}^{-1})_{n,\,n}\,, \quad k = 1, 2, \ldots, n-1. \end{aligned} \tag{13}$$

Die stationären Lösungen für $F_{n-1,\,n-1}$ ergeben sich daraus zu

$$\begin{aligned} F_{n-1,\,n-1} &= \lambda_k\, a^2_{k,\,n-1} + \lambda_n\, a^2_{n,\,n-1}, \\ k &= 1, 2, \ldots, n-1. \end{aligned}$$

Seinen Minimalwert nimmt die Kraftkonstante $F_{n-1,\,n-1}$ infolgedessen an, wenn $k = n-1$ gesetzt wird. Dann ist

$$\begin{aligned} a_{j,\,n-1} &= 0 \quad \text{für} \quad j = 1, 2, \ldots, n-2, \\ a_{n-1,\,n-1} &= (M_{n-1,\,n} / M_n)^{1/2}. \end{aligned} \tag{14}$$

Hierin soll $M_{n-j,\,n-j+1,\ldots,n}$ $(j = 1, 2, \ldots, n-1)$ den Hauptminor der Matrix $\mathbf{G}^{-1}$ bedeuten, der entsteht, wenn man in $\mathbf{G}^{-1}$ die Zeilen und Spalten $1, 2, \ldots, n-j-1$ herausstreicht. Das Vorzeichen von $a_{n-1,\,n-1}$ darf positiv gewählt werden, weil die Eigenvektoren der Säkulargleichung nur bis auf ihr Vorzeichen festgelegt sind.

Man kann auf diese Weise fortfahren. Die Elemente $a_{n-1,\,n-2}$ und $a_{n,\,n-2}$ der $(n-2)$-ten Spalte von $\boldsymbol{A}$ sind auf Grund des bisherigen und der Gl. (6) bereits bestimmt. Die übrigen können hingegen wieder durch eine Minimalforderung an die Kraftkonstante $F_{n-2,\,n-2}$,

$$\begin{aligned} F_{n-2,\,n-2} = (\lambda_1\, a^2_{1,\,n-2} + \ldots + \lambda_{n-2}\, a^2_{n-2,\,n-2}) \\ + \lambda_{n-1}\, a^2_{n-1,\,n-2} + \lambda_n\, a^2_{n,\,n-2}\,, \end{aligned}$$

unter der Nebenbedingung

$$\begin{aligned} (a^2_{1,\,n-2} + a^2_{2,\,n-2} + \ldots + a^2_{n-2,\,n-2}) + a^2_{n-1,\,n-2} \\ + a^2_{n,\,n-2} = (\mathbf{G}^{-1})_{n-2,\,n-2} \end{aligned}$$

festgelegt werden. Es ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} a_{j,\,n-2} &= 0 \quad \text{für} \quad j < n-2\,, \\ a_{n-2,\,n-2} &= (M_{n-2,\,n-1,\,n} / M_{n-1,\,n})^{1/2}, \end{aligned} \tag{15}$$

wobei das Vorzeichen von $a_{n-2,\,n-2}$ wieder positiv gewählt werden darf.

Sukzessive können auf diese Weise durch Minimalforderungen an die diagonalen Kraftkonstanten F_{ii} alle Elemente der Matrix $\boldsymbol{A}$ derart bestimmt werden, daß eine untere Dreiecksmatrix entsteht.

Herrn Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit.