

Ein Iterationsverfahren zur Berechnung von Kraftkonstanten aus Grundschwingungsfrequenzen

W. HÜTTNER

Zentrum Chemie–Physik–Mathematik der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. 25 a, 1274–1280 [1970]; eingegangen am 19. März 1970)

A method for the adjustment of force constants from vibrational frequencies is presented. It represents an alternative to the various types of least-squares procedures which are widely used in force constant calculations, and avoids some of the well-known divergence difficulties which may occur in such least-squares iterations. Solving a system of normal equations is replaced by two simpler operations which cannot become ill-conditioned by singularities. The method applies preferably to cases where the number of excess data is small or zero.

I. Einleitung

In einer früheren Arbeit über die Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Tertiärbutylhalogenide¹ benutzten wir zur Lösung des inversen Eigenwertproblems ein neu entwickeltes Iterationsverfahren, weil bei Anwendung anderer bekannter Verfahren beträchtliche Konvergenzschwierigkeiten auftraten. Eine ausführliche Beschreibung dieses Iterationsverfahrens sowie eine Diskussion seiner bevorzugten Anwendungsmöglichkeiten sollen in der vorliegenden Arbeit nachgeholt werden.

Es soll vorausgesetzt werden, daß es möglich sei, die Zahl der unabhängigen Kraftkonstanten durch plausible Modellvorstellungen soweit zu reduzieren, daß gleichviel oder eine größere Anzahl von Frequenzen zu ihrer Bestimmung zur Verfügung stehen². Das Problem besitzt dann maximal $\Pi_r(n^{(r)})!$ voneinander verschiedene Lösungen, wovon nur eine physikalisch sinnvoll sein kann. Dabei ist $n^{(r)}$ die Ordnung des Säkularproblems der Symmetrieklasse r .

Ein iteratives Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe ist – zumindest bei größeren Molekülen – zu bevorzugen. Einmal führt der Versuch der direkten Lösung auf ein kompliziertes Gleichungssystem höherer Ordnung³, zum zweiten setzt die Existenz physikalisch nicht sinnvoller Lösungen bereits die Kenntnis einer recht guten Näherungslösung voraus, mit deren Hilfe man – durch Vorwärtsrechnung –

die Zuordnung treffen muß. Zuordnung ist hier im Sinne einer eindeutigen Abbildung des Kraftkonstantensatzes über die berechneten Eigenwerte auf das gemessene Spektrum gemeint. Diese Definition ist notwendig, weil der übliche spektroskopische Zuordnungsbegriff von der Voraussetzung ausgeht, daß die verwendeten Koordinaten den Normalkoordinaten des Problems sehr ähnlich sind. Das ist aber bei stark gekoppelten Systemen, die hier ganz bewußt berücksichtigt werden sollen, nicht der Fall.

Es existiert eine recht umfangreiche Literatur über iterative Methoden zur Ermittlung von Kraftkonstanten, die im wesentlichen das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate benutzen. Eine Übersicht findet man bei PAPOUŠEK, TOMAN und PLÍVA⁴. Viele Autoren berichten über Konvergenzschwierigkeiten. Sie treten auf, wenn das Normalgleichungssystem des linearisierten Problems „ill-conditioned“ ist, und können evtl. durch eine Einschränkung der Zahl der Unbekannten beseitigt werden. Hierbei setzt aber eine gewisse Problematik ein, die sich bei stark gekoppelten Systemen besonders bemerkbar macht. Mit starker kinetischer Kopplung geht die Aktivierung einer vergleichsweise großen Anzahl von Elementen des Typs $J_{r, ik} = \partial \lambda_r / \partial F_{ik}$, $i \neq k$, der Jacobi-Matrix einher, die dazu zwingt, eine Reihe von außerdiagonalen Symmetriekraftkonstanten zu berücksichtigen, die man ihrer dynamischen Bedeutung nach als vernachlässigbar klein abschätzen würde. Ihre Nichtberücksichtigung kann einmal zur Folge

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. HÜTTNER, Zentrum Chemie–Physik–Mathematik der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35 II.

¹ W. HÜTTNER u. W. ZEIL, Spectrochim. Acta 22, 1007 [1966].

² Über Versuche zur Ermittlung von $n(n+1)/2$ Kraftkonstanten aus n Frequenzen siehe A. FADINI, ZAMM 44, 506 [1964]; 45, T 29 [1965]; und F. BILLES, Acta Chim. Acad.

Sci. Hung. 47, 53 [1966]. Eine Bemerkung zur letztgenannten Arbeit findet sich bei D. E. FREEMAN, J. Mol. Spectr. 22, 305 [1967].

³ M. DAVIES, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1963.

⁴ D. PAPOUŠEK, S. TOMAN u. J. PLÍVA, J. Mol. Spectr. 15, 502 [1965].



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.

haben, daß die gemessenen Frequenzen nicht gut verifiziert werden können, hat aber immer zur Folge, daß die bei der Iteration mitgeführten Kraftkonstanten verfälschte Werte annehmen. Dieses Verhalten führt automatisch zu einem weitgehenden Verlust überschüssiger Bestimmungsstücke, und für die Lösung des inversen Eigenwertproblems werden mit anwachsender kinetischer Kopplung statistische Verfahren immer ungünstiger.

Einige Autoren haben sich näher mit Konvergenzproblemen befaßt. PAPOUŠEK, TOMAN und PLÍVA⁴ schlagen das sogen. „damped least squares“-Verfahren von LEVENBERG⁵ vor. SHIMANOUCHI und SUZUKI⁶ vermeiden die Linearisierung der Frequenz-Kraftkonstanten-Beziehungen sowie das Auflösen eines linearen Gleichungssystems und suchen das Minimum der Quadratsumme der Frequenzabweichungen durch systematisches Variieren der Kraftkonstanten. Diese Methode ist sehr sicher. Allerdings ist der Aufwand an Rechenzeit, da in jedem der zahlreichen Schritte ein Eigenwertproblem gelöst werden muß, beträchtlich. Das gilt insbesondere für größere Moleküle, weil mit der Ordnung der Säkulargleichungen auch die Zahl der Iterationsschritte schnell wächst.

Das im folgenden zu beschreibende Verfahren verwendet linearisierte Eigenwert-Kraftkonstanten-Beziehungen, es tritt jedoch normalerweise kein Gleichungssystem mit variablen Koeffizienten auf. Es hat sich besonders in den Fällen als nützlich erwiesen, in denen mit Ausgleichsverfahren keine Konvergenz erzielt werden konnte.

II. Theorie

Die Berechnung der Eigenschwingungen von Punktsystemen in inneren Koordinaten führt in den üblichen Bezeichnungen der Wilsonschen Methode auf ein Eigenwertproblem bzw. ein diesem äquivalentes Paar von Matrizengleichungen der Form

$$L^0' F^0 L^0 = \Lambda^0, \quad (1 \text{ a})$$

$$L^0' G^{-1} L^0 = 1, \quad (1 \text{ b})$$

wobei F^0 die Matrix der Kraftkonstanten, G^{-1} die Matrix der kinetischen Energie, L^0 eine Matrix, die spaltenweise die Eigenvektoren enthält, Λ^0 die Diagonalmatrix der Eigenwerte und 1 die Einheitsmatrix bedeuten⁷. L^0' ist die zu L^0 transponierte Matrix. Bei Berücksichtigung von Symmetrien sind F^0 , G und L^0 Stufenmatrizen. Eigenwerte und Eigenfrequenzen sind durch die Beziehung

$$\lambda_i = 4 \pi^2 \nu_i^2 \quad (2)$$

verknüpft. Eine Störung ΔF bewirkt im allgemeinen die Änderung von L^0 und Λ^0 , so daß (1) übergeht in

$$(L^0 + \Delta L)' (F^0 + \Delta F) (L^0 + \Delta L) = \Lambda^0 + \Delta \Lambda, \quad (3 \text{ a})$$

$$(L^0 + \Delta L)' G^{-1} (L^0 + \Delta L) = 1. \quad (3 \text{ b})$$

$\Delta \Lambda$ enthält ebenfalls nur Diagonalelemente, nämlich – aus der Sicht des inversen Eigenwertproblems – die Differenzen

$$\Delta \lambda_i = \lambda_i^g - \lambda_i^0, \quad (4)$$

mit λ_i^g als den gemessenen Eigenwerten. Bei Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung und unter Verwendung von (1 b) folgt aus (3 b) zunächst die Beziehung

$$\Delta L' L^{0'-1} = -L^{0-1} \Delta L \quad (5)$$

und damit weiter aus (3 a) unter Verwendung von (1 a)

$$L^0' \Delta F L^0 = \Delta \Lambda + \Delta A, \quad (6)$$

mit

$$\Delta A = (L^{0-1} \Delta L) \Lambda^0 - \Lambda^0 (L^{0-1} \Delta L). \quad (7)$$

Gleichung (7) lautet ausführlicher:

$$\Delta A_{ik}^\gamma = (\lambda_{kk}^{0\gamma} - \lambda_{ii}^{0\gamma}) \sum_m^{n^{(\gamma)}} (L^{0\gamma-1})_{im} \Delta L_{mk}^\gamma \quad (7 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} \gamma &= 1, \dots, n^0, \\ i, k &= 1, \dots, n^{(\gamma)}, \end{aligned}$$

wobei γ die Symmetrieklassen bzw. Isotope zählt und $n^{(\gamma)}$ die Ordnung des Stufenproblems γ bedeutet. ΔA besitzt nur Außerdiagonalelemente.

Viele der herkömmlichen Verfahren gründen sich auf die diagonalen Beziehungen

$$\Delta \lambda_i^\gamma = \sum_m^{n^{(\gamma)}} L_{ki}^{0\gamma} L_{mi}^{0\gamma} \Delta F_{km}^\gamma, \quad \begin{aligned} \gamma &= 1, \dots, n^0, \\ i &= 1, \dots, n^{(\gamma)}, \end{aligned} \quad (8)$$

der Matrizengleichung (6), die dabei zumeist als Fehlergleichungen in ein Ausgleichsverfahren eingeführt werden. Da diese Verwendung offenbar zu den eingangs erwähnten Konvergenzschwierigkeiten führt,

⁵ K. LEVENBERG, Quart. Appl. Math. **2**, 164 [1944].

⁶ T. SHIMANOUCHI u. I. SUZUKI, J. Chem. Phys. **42**, 296 [1965].

⁷ E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

soll hier (6) zur Ermittlung der Korrekturen $\Delta F'_{km}$ in aller Vollständigkeit benutzt werden. In Umkehrung der bisherigen Betrachtungsweise führt das auf die Aufgabe, solche Korrekturen ΔF und ΔL zu finden, die mit $\Delta A = 0$ und $\Delta \Lambda = \Delta^g - \Delta^0$ [s. Gl. (4)] sowie mit den Beziehungen (5) bis (7) verträglich sind. Dieses Problem besitzt eine sehr einfache und eindeutige Lösung, nämlich

$$\Delta F = (L^0)^{-1} \Delta \Lambda L^{0-1} = G^{-1} L^0 \Delta \Lambda L^0 G^{-1}, \quad (9)$$

$$\Delta L = 0. \quad (10)$$

Addiert man die mittels Gl. (9) gewonnene Matrix ΔF zur Matrix der Ausgangskraftkonstanten F^0 und berechnet mit dem so korrigierten Potential die Schwingungsfrequenzen, so erhält man exakt die experimentellen Werte. Zum Beweis genügt es, sich an die Definition (4) sowie die noch geltende Gl. (1 b) zu erinnern und die Beziehung

$$\begin{aligned} L^0 (F^0 + \Delta F) L^0 &= L^0 F^0 L^0 + L^0 (L^{0-1})' \Delta \Lambda L^{0-1} L^0 \\ &= \Delta^0 + \Delta \Lambda = \Delta^g \end{aligned} \quad (11)$$

hinzuschreiben. Die soeben in einem einzigen Schritt erhaltene Lösung (9) hängt von der Wahl der Ausgangskraftkonstanten F^0 ab. Sie ist innerhalb jeder Symmetrieklasse $n^{(\gamma)}$ ($n^{(\gamma)} - 1$)/2-fach unendlich vielseitig. Es ist deshalb notwendig, eine Relation zum endlich mehrdeutigen inversen Eigenwertproblem herzustellen, die insbesondere auch die Verwendung von Frequenzen isotoper Spezies gestattet. Zu diesem Zweck wird vor das Eigenwertproblem (1) eine lineare Transformation der Form

$$F_{ij}^{0\gamma} = \sum_m^N Z_{ij,m}^{0\gamma} \varphi_m^0, \quad i, j = 1, \dots, n^{(\gamma)}, \quad (12)$$

geschaltet, wie es auch in verschiedenen Verfahren geschieht, die die Gl. (8) verwenden⁸⁻¹⁰. Die

$$N \leqq \sum_\gamma n^{(\gamma)} \quad (13)$$

Größen φ_m sind die eigentlichen Unbekannten. Ihre Anzahl N ist durch die Zahl der Bestimmungsstücke nach oben hin begrenzt. Die Transformationsmatrix Z – vgl. OVEREND und SCHERER⁸ und ALDOUS und MILLS⁹ – enthält alle notwendigen Angaben über die gewählte Potentialfunktion, sei es das Urey-Bradley- oder ein modifiziertes Valenzkraftfeld. Z ist keine Stufenmatrix. Die Reihenfolge ihrer Zeilen ist

⁸ J. OVEREND u. J. R. SCHERER, J. Chem. Phys. **32**, 1289 [1960].

⁹ J. ALDOUS u. I. M. MILLS, Spectrochim. Acta **19**, 1567 [1963].

durch eine im Prinzip willkürlich festlegbare Aufeinanderfolge der Dreitupeln $(i j \gamma)$ gegeben.

Der Algorithmus ist nun durch sukzessive Anwendung der Beziehungen (12), (1) und (9) bereits teilweise festgelegt. Der nächste Schritt besteht in der Ermittlung der Korrekturen $\Delta \varphi_i$ für die Startkonstanten φ_i^0 . Für gegebene Variationen $\delta \varphi_i$ lässt sich die Transformation (12) widerspruchsfrei in differentieller Form hinschreiben. In Matrizenbeschreibweise führt das auf

$$\{\delta F\} = Z \delta \Phi, \quad (14)$$

wobei $\Phi' = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\}$. Die Schreibweise $\{F\}$ soll anzeigen, daß die Matrixelemente von F entsprechend der Zeilenanordnung von Z und gemäß Gl. (12) in einen Spaltenvektor umgeordnet wurden. Betrachtet man umgekehrt δF als gegeben und verwendet speziell die Inkremente $\Delta F'_{ij}$ aus (9), so stellt (14) ein überstimmtes Gleichungssystem für die gesuchten Korrekturen $\Delta \varphi_m$ dar. Es liegt nahe, die Lösung nach dem Prinzip der minimalen Fehlerquadratsumme aufzusuchen. Entsprechende Anwendung der Gaußschen Transformation führt auf das Gleichungssystem

$$Z' \{\Delta F\} = Z' Z \Delta \Phi, \quad (15)$$

durch das die $\Delta \varphi_m$ eindeutig bestimmt sind.

In speziellen Ansätzen kann (12) auch durch eine nichtlineare Beziehung zwischen $\{F\}$ und Φ ersetzt werden. Dann sind die $Z_{ij,m}^{0\gamma}$ in Gln. (14) und (15) Funktionen der φ_m und müssen in jedem Iterationsschritt neu berechnet werden, was jedoch keine Auswirkungen auf die Durchführbarkeit des Verfahrens hat. Wenn die $Z_{ij,m}^{0\gamma}$ Konstante sind, ist es zweckmäßig, vor Beginn der Iteration die Inverse von $Z' Z$ zu ermitteln und die Korrekturen mittels

$$\Delta \Phi = (Z' Z)^{-1} Z' \{\Delta F\} \quad (16)$$

durch einfaches Ausmultiplizieren zu gewinnen.

Im Anschluß an (16) wird Φ^0 durch $\Phi^0 + \Delta \Phi$ ersetzt und die Iteration durch zyklische Anwendung der Beziehungen (12), (1), (9) und (16) fortgesetzt, bis sich die φ_m nicht mehr ändern. Auf Besonderheiten in der numerischen Durchführung wird in Abschnitt III eingegangen.

¹⁰ J. H. SCHACHTSCHNEIDER u. R. G. SNYDER, Spectrochim. Acta **19**, 117 [1963].

Die Beziehungen (9) und (15) sind die bestimmenden Gleichungen des beschriebenen Iterationsverfahrens und treten als solche an die Stelle des Normalgleichungssystems

$$(JZ)' P\{\Delta A\} = (JZ)' P(JZ) \Delta \Phi, \quad (17)$$

wie es in der hier benutzten Nomenklatur z. B. bei OVEREND und SCHERER⁸ Verwendung findet. Dabei sind

$$J_{i,lk}^{\gamma} = L_{li}^{\gamma} L_{lk}^{\gamma} \quad l, k = 1, \dots, n^{(\gamma)}, \quad i = 1, \dots, n^{(\gamma)} \quad (18)$$

die Elemente der Jacobi-Matrix, $\partial \lambda_i^{\gamma} / \partial F_{lk}^{\gamma}$, und P ist die Diagonalmatrix der Gewichte.

Die Anwendung der Gaußschen Transformation in (15) bzw. (16) erinnert an eine Ausgleichung nach vermittelnden Beobachtungen mit Einheitsgewichten, wobei die F_{ij}^{γ} als unabhängige Quasibeobachtungen gleicher Genauigkeit betrachtet werden müßten. In Wirklichkeit sind die ΔF_{ij}^{γ} durch die Beziehung (9) mit den eigentlichen Beobachtungen verknüpft und deshalb nicht unabhängig, was durch Einführen einer nicht-diagonalen Gewichtsmatrix

$$\mathcal{G} = (KP^{-1}K')^{-1} \quad (19)$$

zu berücksichtigen wäre. In (19) ist P wieder die Diagonalmatrix, die die Gewichte der $\lambda_i^{\gamma g}$, also der eigentlichen Beobachtungen enthält, und die Rechteckmatrix K setzt sich aus den Koeffizienten

$$K_{ij,l}^{\gamma} = (L^{-1})_{il}^{\gamma} (L^{-1})_{lj}^{\gamma} \quad i, j = 1, \dots, n^{(\gamma)}, \quad l = 1, \dots, n^{(\gamma)} \quad (20)$$

aus (9) zusammen, wobei die Indizes (i, j, γ) in der gleichen Reihenfolge wie in Gl. (12) erscheinen. Statt (15) hätte man die wesentlich aufwendigeren Normalgleichungen

$$Z' \mathcal{G} \{\Delta F\} = Z' \mathcal{G} Z \Delta \Phi \quad (21)$$

zu benutzen, deren Koeffizienten, im Gegensatz zu Gl. (15), in jedem Iterationsschritt neu zu berechnen wären. Auf Gl. (21) soll hier nicht näher eingegangen werden, weil die übliche statistische Behandlung des Problems auf der Grundlage der Fehlergleichungen (8) bzw. der Normalgleichungen (17) einfacher ist; allein die wiederholte Ermittlung von \mathcal{G} nach Gl. (19) würde eine erhebliche Mehrbelastung für den Algorithmus bedeuten. Hier soll davon ausgegangen werden, daß das Normalgleichungssystem (17) „ill-conditioned“ ist, was der praktische

Anlaß für die Bemühungen um ein diese Gleichungen vermeidendes Iterationsverfahren war. In solchen Fällen liegt ein verschiedentlich diskutiertes „flaches Lösungstal“ vor, d. h. je nach dem Grad der Singularität von $(JZ)' P(JZ)$ aus Gl. (17) existiert ein mehr oder weniger großer kontinuierlicher Bereich von Lösungsvektoren $(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N)$, die alle die Meßwerte gleich gut verifizieren. Es ist offensichtlich nicht erforderlich, sich in einer solchen Situation mit großem Aufwand [s. Gl. (21)] um „statistische Korrektheit“ zu bemühen, zumal der Formalismus der Standardabweichungen sich hier nur als eine vereinbarte Festlegung auf das Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme versteht. In diesem Sinne werden wahrscheinlich auch die mit dem LEVENBERG-Verfahren⁵ gewonnenen Lösungen „verfälscht“ sein. Überdies haben einige Testrechnungen in Fällen, in denen die Normalgleichungen (17) und (21) genügend gut konditioniert waren, so daß die drei diskutierten Iterationsmöglichkeiten, nämlich A) Gl. (17), B) Gl. (15) im Anschluß an Gl. (9) und C) Gl. (21) im Anschluß an Gl. (9), miteinander verglichen werden konnten, gezeigt, daß die Ergebnisse nur im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen variieren. Als Beispiel sind in Tab. 1

$\varphi_i = F_{ii}^{(H)} = F_{ii}^{(D)}$	Verfahren A Gl. (17)	Verfahren B Gln. (9), (15)	Verfahren C Gln. (9), (21)
C—H	$6,01 \pm 0,07$ (6,0)	$6,00$ (6,2)	$6,02 \pm 0,04$ (6,0)
C≡C	$15,89 \pm 0,38$ (15,8)	$15,81$ (15,8)	$15,81 \pm 0,06$ (15,8)
C—F	$8,54 \pm 0,32$ (8,8)	$8,62$ (8,8)	$8,47 \pm 0,17$ (5,4)

Tab. 1. Vergleichsrechnungen zwischen den drei hier diskutierten Iterationsmöglichkeiten am Beispiel der Valenzkraftkonstanten des Fluoracetylens. Es wurden die Valenzschwingungen (in cm^{-1}) 3355, 2255 und 1053 des HCCF und 2645, 2065 und 1048 des DCCF zugrunde gelegt. Die Startkraftkonstanten sind jeweils in Klammern gesetzt, und bei A und C sind die am Ende der Iteration berechneten Standardabweichungen gegeben. Zahlenwerte in mdyn/A.

die mit den Frequenzen des H—C≡C—F und D—C≡C—F ermittelten Valenzkraftkonstanten des Fluoracetylens zusammenfaßt. In Klammern sind die jeweils benutzten Startkonstanten angegeben. Für P wurde, wie allgemein üblich, $(A^g)^{-1}$ eingesetzt. Ein ähnlicher Vergleich war bei unseren Rechnungen an einigen Tertiärbutylacetylenen möglich. Diese Ergebnisse sind der Tab. 5 der nachfolgenden Publikation zu entnehmen und dort auch näher dis-

kutiert¹¹. Danach ist die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Verfahren A und B auch bei größeren Systemen zufriedenstellend.

Problematisch ist die Ermittlung der Fehler der iterativ mittels Gl. (9) und (15) gewonnenen Kraftkonstanten. Im Falle gleicher Zahl von Unbekannten und Bestimmungsstücken, in denen die Iteration – vorbehaltlich der Existenz der angestrebten Lösung – bis zur vollständigen Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Frequenzen fortgeführt werden kann, ist das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz anzuwenden. Man könnte erwarten, daß damit auch im Falle einer geringen Zahl von überzähligen Bestimmungsstücken gute Abschätzungen möglich sind, wobei man die Gln. (16) und (9) zur Be-rechnung der erforderlichen Werte

$$\begin{aligned}\partial \varphi_i / \partial \lambda_k^{\gamma} &= \sum_{l,m} (\partial \varphi_i / \partial F_{lm}^{\gamma}) (\partial F_{lm}^{\gamma} / \partial \lambda_k^{\gamma}) \\ &= \sum_{l,m} (\partial \varphi_i / \partial F_{lm}^{\gamma}) K_{lm,k}^{\gamma}\end{aligned}$$

heranziehen würde. Die so vermittelte

$$\sigma_i = \left[\sum_{k,\gamma} (\partial \varphi_i / \partial \lambda_k^{\gamma})^2 (\delta \lambda_k^{\gamma})^2 \right]^{1/2}$$

berechneten Fehler fallen jedoch im allgemeinen zu klein aus, weil die Abhängigkeit zwischen Kraftkonstanten und Eigenwerten stark nichtlinear ist. Eine zuverlässige Fehlerabschätzung ist nur mit größerem numerischen Aufwand durchzuführen, wobei insbesondere die Variation der Eigenvektorkomponenten mitberücksichtigt werden muß. Um zumindest einen Anhaltspunkt zu bekommen, ist es zweckmäßig, im Anschluß an die (statistisch nicht korrekt verlaufende) Iteration eine statistische Analyse durchzuführen, also als Fehler von φ_i den Wert

$$\sigma_i = \left[(\mathcal{N}^{-1})_{ii} \frac{[\Delta \Lambda]}{\sum_{\gamma} n(\gamma) - N} \right]^{1/2} \quad (22)$$

zu übernehmen. Dabei kann für \mathcal{N} die Matrix des einfacheren Normalgleichungssystems (17) verwendet werden. $[\Delta \Lambda]$ ist die Summe der Fehlerquadrate. Gleichung (22) vermittelt zumindest eine relative Genauigkeitsskala, die sich in etwa im Konvergenzverhalten der einzelnen φ_i widerspiegelt.

III. Programmierung

Die Rechenoperationen der Gln. (12), (1), (9) und (16) wurden in der Programmiersprache ALGOL zunächst für die Siemens-Rechenanlage 2002

programmiert. Nach seiner Erprobung wurde das Programm für die Anwendungen auf Molekülen mit 14 und mehr Atomen auf FORTRAN umgeschrieben und die Rechnungen an der Anlage IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt.

Das Strukturdiagramm in Abb. 1 gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Aufeinanderfolge der Rechenschritte. Alle Matrizen in dem Block „Symmetrieklassen- und Isotopen-abhängige Rech-

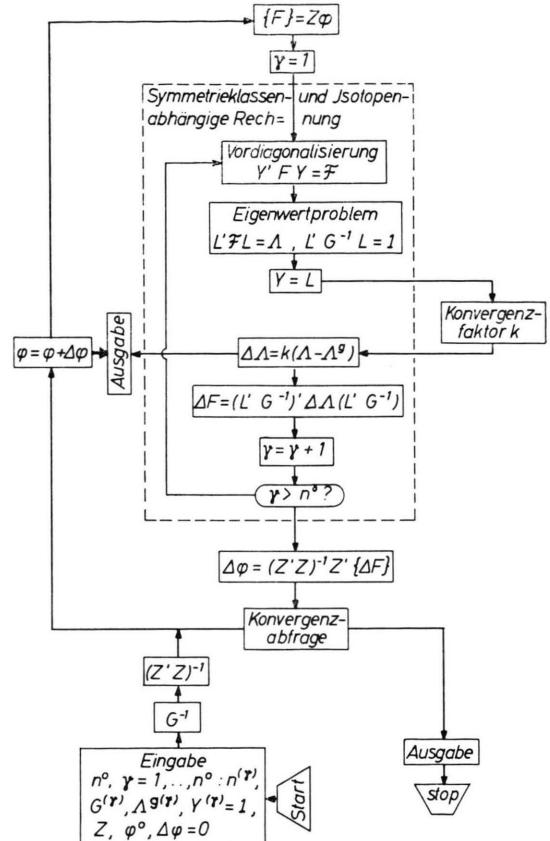


Abb. 1. Strukturdiagramm des Verfahrens. Alle in dem Block „Symmetrieklassen- und Isotopen-abhängige Rechnung“ vorkommenden Größen sind mit einem Index γ versehen zu denken. Die Bezeichnungen sind im Text erläutert.

nung“ sind mit einem Index γ versehen zu denken. Es ist dafür Sorge getragen, daß die im allgemeinen große Zahl von Nullelementen in Z die Speicherkapazität nicht belastet. Bei Rechnungen am Tertiärbutylacetylen konnten auf diese Weise etwa 9000 Speicherplätze eingespart werden.

¹¹ W. HÜTTNER u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. 25 a, 1281 [1970], nachstehende Arbeit.

Zur Lösung der Eigenwertprobleme wird das Jacobische Rotationsverfahren für reellsymmetrische Matrizenpaare nach FALK und LANGEMEYER verwendet¹². Zur Bildung der Inversen, $(Z' Z)^{-1}$ und G^{-1} , wird ebenfalls diese Routine herangezogen (siehe FALK und LANGEMEYER¹²). Vom zweiten Iterationsschritt an wird mit den Eigenvektoren des jeweils vorhergehenden Schrittes, $L^{(r-1)}$, mittels der Beziehung

$$\begin{aligned} L^{(r-1)'} F^{(r)} L^{(r-1)} &= \mathcal{F}(r), \\ r &= 2, 3, 4, \dots \end{aligned} \quad (23)$$

eine Vordiagonalisierung durchgeführt. Damit wird vor allem erreicht, daß die nach der Vorwärtsrechnung bzw. dem ersten Iterationsschritt vereinbarte Zuordnung zwischen Eigenvektoren und gemessenen Frequenzen nicht verlorengeht. Letzteres wäre möglich, wenn man mit den nach Gl. (9), (16) und (12) modifizierten Symmetriekraftkonstanten direkt in die Jacobi-Routine eingeinge, da sich die Reihenfolge der berechneten Eigenvektoren und Eigenwerte gegenüber dem vorhergehenden Iterationsschritt beim Durchlaufen des Rotationsverfahrens ändern kann.

Nachdem zu Beginn der Iteration die Matrizen $(Z' Z)^{-1}$ und G^{-1} ermittelt sind, kommen im weiteren Verlauf des Rechenganges neben der Lösung von n^0 Eigenwertproblemen je Iterationsschritt nur Matrixmultiplikationen vor. Das Konvergenzverhalten ist weitgehend durch Gl. (9) bestimmt. Zu Beginn der Iteration, wenn größere Frequenzabweichungen $\Delta\lambda_i$ vorliegen, wird die Lösung in schnellen Schritten angestrebt. Später ist das Verhalten approximativ. Man kann die Konvergenz beschleunigen, indem man Konvergenzfaktoren k benutzt, die größer als 1 sind (vgl. Abb. 1). Bei schlechten Ausgangsnäherungen wählt man zweckmäßig zunächst k -Werte, die zwischen 0 und 1 liegen (gleitende Konvergenz). Bei gleicher Zahl von Kraftkonstanten und Bestimmungsstücken wird die Rechnung beendet, wenn berechnete und gemessene Frequenzen übereinstimmen. Überwiegt die Zahl der Bestimmungsstücke, so wird die Iteration abgebrochen, wenn keine merklichen Korrekturen $\Delta\varphi_1, \dots, \Delta\varphi_N$ mehr auftreten.

Durch Überspringen der Operation

$$\Delta F = (L' G^{-1})' \Delta \Lambda (L' G^{-1})$$

und anschließende Lösung des Normalgleichungs-

systems (17) [an Stelle von $\Delta\varphi = (Z' Z)^{-1} Z' \{\Delta F\}$, siehe Abb. 1] lassen sich die wesentlichen Teile des Maschinenprogramms auch für Iterationen mit der konventionellen Ausgleichsmethode verwenden. Iterationen mit Gl. (21) an Stelle von Gl. (16) sind ebenfalls durch eine Erweiterung des Programms möglich. Mit diesen Modifikationen wurden die Ergebnisse in den Spalten 1 und 3 der Tab. 1 erhalten.

IV. Schlußbemerkung

Das in diesem Beitrag vorgeschlagene und in Abb. 1 skizzierte Verfahren zur iterativen Ermittlung von Kraftkonstanten ist bisher an einer Reihe von Molekülen, vornehmlich der Symmetrieklasse C_{3v} , erprobt worden und hat zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Beim Vorliegen eines flachen Lösungstals nähert sich die Iteration diesem und verweilt in ihm, ohne zu oszillieren. In den meisten vorliegenden Fällen wird ein solches Tal nur von einem Teil der Lösungsparameter aufgespannt, während die übrigen in isoliert liegenden Minima wertmäßig gut festgelegt sind und sinnvoll etwa zur Diskussion von Bindungseigenschaften herangezogen werden können. Konvergenz ist deshalb in jedem Falle von Vorteil, insbesondere wenn sie, wie offenbar hier, nicht nur auf spezielle Potentialansätze beschränkt bleibt. Der Grund für das günstige Konvergenzverhalten ist offensichtlich in der Verwendung der Beziehung (9) zu suchen, die in gewissem Sinne reziprok zum Gleichungssystem (8) ist.

Besonders vorteilhaft wirkt sich aus, daß durch eine Erhöhung der Zahl der unabhängigen Kraftkonstanten eine bessere Beschreibung der experimentellen Schwingungsfrequenzen erreicht werden kann, ohne daß ungünstige numerische Nebenwirkungen hervorgerufen werden. Dieses Verhalten ist im Zusammenhang mit Gl. (11) verständlich und zeichnet das Verfahren gegenüber der konventionellen Ausgleichsmethode aus, bei der die Verringerung des Freiheitsgrades meistens mit einer Verschlechterung des numerischen Verhaltens des Normalgleichungssystems (17) einhergeht. Ein wichtiger Hinweis darauf, daß die Umgehung eines Normalgleichungssystems vorteilhaft sein kann, kommt von TAUSSKY¹³. Die Autorin hat gezeigt, daß der Singularitätsgrad einer Matrix $A' A$ immer größer als

¹² S. FALK u. P. LANGEMEYER, Elektron. Datenverarb. **1960**, 30.

¹³ O. TAUSSKY, Math. Tables and Aides to Computation, **4**, III [1950]; siehe auch Ref. ¹⁴.

der der Matrix A selbst ist. Daraus folgt, daß eine schlecht konditionierte Frequenz-Kraftkonstanten-Beziehung durch Verwendung eines Normalgleichungssystems bei der Lösung des inversen Eigenwertproblems numerisch noch weiter benachteiligt werden kann.

Ein Maß für die Konditioniertheit eines Gleichungssystems ist die Größe e^{\max}/e^{\min} , wobei e^{\max} und e^{\min} der größte und kleinste Eigenwert der Matrix des Gleichungssystems bedeuten sollen; das Gleichungssystem ist „ill-conditioned“, wenn der Quotient groß ist im Vergleich zu eins¹⁴. Um einen quantitativen Vergleich für die Leistungsfähigkeit des Algorithmus in Abb. 1 gegenüber der konventionellen Ausgleichsmethode zu haben, wurde in einigen Fällen e^{\max}/e^{\min} für die Matrix $(JZ)'P(JZ)$ des Normalgleichungssystems (17) bestimmt, wobei, unabhängig von der Wahl der Gewichte, Werte bis zur Größenordnung 10^7 berechnet wurden. Während eine derart schlechte Konditioniertheit die iterative Verwendung von Gl. (17) vollkommen ausschließt, verhielt sich das hier vorgeschlagene Verfahren in allen Fällen stabil konvergierend.

Möglicherweise kann sich die Tatsache ungünstig auswirken, daß in jeder berücksichtigten Symmetrieklasse sämtliche Schwingungsfrequenzen gemessen sein müssen, was bei Verwendung von Gl. (8) nicht erforderlich ist. Man kann sich hier behelfen, indem man fehlende Meßwerte näherungsweise durch die jeweils im vorhergehenden Iterationsschritt berechneten Frequenzen ersetzt.

¹⁴ D. R. HARTREE, Numerical Analysis, Oxford at the Clarendon Press, London 1955, S. 152 ff.

¹⁵ J. C. DECIUS, J. Chem. Phys. **38**, 241 [1963].

Abschließend sei erwähnt, daß die von DECIUS¹⁵ vorgeschlagene und von PAPOUŠEK und PLÍVA¹⁶ numerisch mittels eines Ausgleichsverfahrens verwertete Formulierung des Schwingungsproblems mit Hilfe von „Compliance“-Konstanten, $(F^{-1})_{ij}$, direkt auf das hier verwendete Verfahren übertragen werden kann. Indem man an Stelle von (1 a) und (1 b) die Gleichungen

$$L_c' F^{-1} L_c = A^{-1} \quad (23 \text{ a})$$

und

$$L_c' G L_c = 1 \quad (23 \text{ b})$$

benutzt, ist es leicht, mit Hilfe der Beziehung

$$L' = L_c^{-1} \quad (24)$$

sämtliche Gleichungen des Verfahrens so umzuschreiben, daß an Stelle von $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ mittels

$$\{F^{-1}\} = Z_c \Phi_c \quad (25)$$

definierte generalisierte „Compliance“-Konstanten $\varphi_{c1}, \dots, \varphi_{cN}$ iterativ ermittelt werden können. Diese Formulierung des Problems erweist sich als besonders günstig, wenn mit Zentrifugalverzerrungskonstanten und mittleren Amplitudenquadraten noch zusätzliche Meßdaten zur Verfügung stehen.

Herrn Prof. Dr. W. ZEIL danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Herrn Direktor SIMON von der kaufmännischen Leitung M des Werner-Werkes für Meßtechnik Karlsruhe der Siemens & Halske AG danke ich für die kostenlose Überlassung von Rechenzeit an der Anlage S 2002.

¹⁶ D. PAPOUŠEK u. J. PLIVA, Spectrochim. Acta **21**, 1147 [1965].