

# Die Anwendbarkeit verschiedener Näherungsmethoden zur Berechnung von Kraftkonstanten bei Säkulargleichungen der Ordnung $n > 2$

Hans Hermann Eysel, Walter J. Lehmann \*, Kai Lucas

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Achim Müller und Karlheinz Schmidt

Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. **29 a**, 332–337 [1974]; eingegangen am 30. November 1973)

*The Applicability of Different Approximation Methods for the Calculation of Force Constants  
in Secular Equations of Order  $n > 2$*

Force constants for molecules with secular equations of order  $n > 2$  have been determined with the help of various approximation methods based on the General Valence Force Field. The applicability of the approximations have been tested empirically. It cannot be predicted with certainty whether any approximation method yields reliable force constants. Some methods have been found to be inapplicable. The calculation of off-diagonal force constants with any approximation method is impossible. The principle of the quasi-determination of off-diagonal force constant matrix elements from the form of the  $\mathbf{G}$  matrix on which most approximation methods are based, is critically discussed. It is shown that diagonal force constants calculated with approximation methods are more reliable if the coupling between the vibrations in the same species is low. The application of approximation methods for the determination of force constants without critical consideration is not meaningful.

Es ist allgemein bekannt, daß sich Kraftkonstanten nur dann aus Schwingungsfrequenzen allein berechnen lassen, wenn die Ordnung der Säkulargleichung

$$|\mathbf{G} \mathbf{F} - \lambda \mathbf{E}| = 0$$

nicht größer ist als  $n=1$ . Bei Säkulargleichungen höherer Ordnung sind Zusatzdaten wie Isotopenfrequenzen, Coriolis-Kopplungskonstanten, Zentrifugal-Dehnungskonstanten oder bedingt relative Raman-Intensitäten zur Berechnung von Kraftkonstanten erforderlich. Da diese Zusatzdaten häufig entweder nicht bekannt sind oder ihre Zahl zur Lösung des inversen Eigenwertproblems nicht ausreicht, ist man auch bei kleinen Molekülen meist schon auf Näherungsmethoden angewiesen. Besonders bei Ionen sind häufig zuverlässige Zusatzdaten nicht erhältlich. Mehrere Näherungsmethoden zur Berechnung von Kraftkonstanten werden von uns an anderer Stelle<sup>1</sup> beschrieben und in ihren Besonderheiten diskutiert.

In einer früheren Arbeit<sup>2</sup> wurde gezeigt, ob und unter welchen Bedingungen die Ergebnisse bestimmter Näherungsmethoden bei Säkulargleichungen der Ordnung  $n=2$  die Potentialverhältnisse richtig be-

schreiben. Dazu wurden jeweils mit verschiedenen Näherungsmethoden Kraftkonstanten berechnet und mit Kraftkonstanten aus Zusatzdaten verglichen, um Aussagen über die Anwendbarkeit von Näherungsmethoden für Säkulargleichungen der Ordnung  $n \geq 3$  zu ermöglichen. Wegen der geringen Zahl von zuverlässigen Kraftkonstanten in Rassen  $n > 3$  beschränkt sich diese Untersuchung im wesentlichen auf Säkulargleichungen dritter Ordnung. Wir halten die vorliegende Untersuchung für sinnvoll, da fortwährend von vielen Autoren Näherungsmethoden benutzt werden, die von falschen physikalischen Voraussetzungen ausgehen. Die Unzuverlässigkeit der mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse soll an Beispielen nachgewiesen werden.

## Durchführung der Rechnungen

### a) Verwendete Näherungsmethoden

Den in dieser Arbeit verwendeten Näherungsmethoden liegt das allgemeine Valenzkraftfeld zu-

tät Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, D-6900  
Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7.

\* Gastprofessor aus USA.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. H. Eysel, Universi-



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.

grunde. Bei folgenden Methoden wird die **F**-Matrix durch Annahme von speziellen Eigenvektoren berechnet:

- Methode von Torkington<sup>3</sup> in der Form von Müller<sup>4</sup> (Abkürzung: M);
- Methode von Herranz und Castaño<sup>5</sup> (Abkürzung: H-C);
- Methode von Billes<sup>6</sup> (Abkürzung: B) [vgl. Freemann<sup>7</sup>].

Die B-Methode verlangt eine spezielle Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (Sortierung der Symmetriekoordinaten nach Größe der Eigenwerte der **G**-Matrix sowie der Frequenzen nach steigenden Wellenzahlen). Da bei einem Vergleich verschiedener Methoden die Zuordnung der Frequenzen in allen Fällen die gleiche sein muß, wurden die Ergebnisse der B-Methode nicht in die Tabellen aufgenommen.

Bei drei weiteren Näherungsmethoden, die auf einer grundlegenden Idee von Fadini<sup>8</sup> aufbauen, werden die Nichtdiagonalelemente der **G**-Matrix in einem *m*-stufigen Berechnungszyklus eingeführt (Kopplungsstufenverfahren) mit Startkraftkonstanten

$$F_{ii} = \lambda_i / G_{ii};$$

- Fadini-Methode<sup>8, 9</sup> (Abkürzung: F);
- Methode von Becher und Mattes<sup>10</sup> (Abkürzung: B-M);
- Methode von Chacon und Matzke<sup>11</sup> (Abkürzung: C-M).

Bei den Kopplungsstufenverfahren ist das Ergebnis abhängig von der Zahl der Stufen und von der Art des stufenweisen Aufbaus der **G**-Matrix. Einer von uns<sup>12</sup> hat festgestellt, daß die gleichmäßigste Verteilung der Abweichungen von den gemessenen Frequenzen unter die einzelnen Kopplungsstufen dann gegeben ist, wenn der in den ersten und letzten Stufen eingeführte Anteil der nichtdiagonalen **G**-Matrix-Elemente kleiner ist als bei den mittleren Stufen. Aus Gründen der Originalität wurden die von den Autoren selbst angegebenen Aufbaufunktionen für die Rechnungen benutzt, d. h. ein linearer Aufbau im F-Verfahren und eine quadratische Aufbaufunktion bei B-M sowie bei C-M. Bei F und B-M wurde mit 8 Stufen gerechnet, bei C-M — wie von Matzke in einem freundlicherweise zur Verfügung gestellten Testbeispiel angegeben — mit 40 Stufen. Wenn Isotopendaten erhältlich waren, wurden die C-M-Kraftkonstanten unter Verwendung dieser Daten ermittelt.

### b) Rechenprogramme

Die Rechnungen wurden mit einem Siemens 2002- und einem IBM-Rechner des Universitätsrechenzentrums Heidelberg durchgeführt. Die verwendeten Programme liegen in den Formelsprachen ALGOL (**G**-Matrix-Programm, M-, B-, H-C- und F-Methode), PL 1 (**G**-Matrix-Programm, M-, B-M- und H-C-Methode) und FORTRAN (C-M-Methode) vor. Die **G**-Matrix-Programme wurden aus einem Programm von Sawodny und Pulay entwickelt.

### c) Symmetriekoordinaten und Energimatrizen

Die Symmetriekoordinaten für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurden in allen Fällen aus den Veröffentlichungen übernommen, in denen die dem Vergleich zugrunde gelegten Kraftkonstanten aus Schwingungsfrequenzen und Zusatzdaten („exakte“ Kraftkonstanten) aufgeführt sind. Die Schwingungsfrequenzen jeder Rasse eines Moleküls wurden nach fallenden Wellenzahlen sortiert und die Anordnung der Symmetriekoordinaten entsprechend vorgenommen. Dieses Prinzip wurde auch beibehalten, wenn sich für normale und isotopensubstituierte Moleküle eine andere Reihenfolge der Symmetriekoordinaten ergab.

Alle berechneten Kraftkonstanten haben die Dimension mdyn/Å, alle **G**-Matrix-Elemente die Dimension a.m.u.<sup>-1</sup>.

Eine einheitliche Dimensionierung wurde durch Normierung der Verschiebungsvektoren mit dem geometrischen Mittel der beteiligten Bindungslängen beim Aufstellen der **G**-Matrizen erreicht (vgl. Wilson, Decius und Cross<sup>13</sup>).

### d) Beispiele

In der vorliegenden Untersuchung wurden Rechnungen für folgende Moleküle durchgeführt (Rassen mit *n* > 1 in Klammern):

- Typ ZXY, C<sub>s</sub>-Symmetrie (3A'):   
<sup>16</sup>O<sup>14</sup>NF, <sup>16</sup>O<sup>15</sup>NF, <sup>18</sup>O<sup>14</sup>NF, <sup>18</sup>O<sup>15</sup>NF<sup>14, 15</sup>;   
<sup>16</sup>O<sup>14</sup>NCI, <sup>16</sup>O<sup>15</sup>NCI, <sup>18</sup>O<sup>14</sup>NCl, <sup>18</sup>O<sup>15</sup>NCl<sup>16</sup>;   
<sup>16</sup>O<sup>14</sup>NBr, <sup>16</sup>O<sup>15</sup>NBr, <sup>18</sup>O<sup>14</sup>NBr, <sup>18</sup>O<sup>15</sup>NBr<sup>17</sup>;   
NSF<sup>18</sup>, NSCl<sup>19</sup>;   
H<sup>16</sup>OCl, H<sup>18</sup>OCl, D<sup>16</sup>OCl, D<sup>18</sup>OCl<sup>20</sup>;   
H<sup>16</sup>OB<sub>r</sub>, H<sup>18</sup>OB<sub>r</sub>, D<sup>16</sup>OB<sub>r</sub>, D<sup>18</sup>OB<sub>r</sub><sup>20</sup>;
- Typ ZXY<sub>3</sub>, C<sub>3v</sub>-Symmetrie (3A<sub>1</sub>+3E):   
<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>F, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>F, <sup>12</sup>CD<sub>3</sub>F<sup>21, 22</sup>;   
<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>Cl, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>Cl, <sup>12</sup>CD<sub>3</sub>Cl<sup>23</sup>;   
<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>Br, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>Br, <sup>12</sup>CD<sub>3</sub>Br<sup>23</sup>;   
<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>J, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>J, <sup>12</sup>CD<sub>3</sub>J<sup>23</sup>;   
HCF<sub>3</sub>, DCF<sub>3</sub><sup>24</sup>; HCCl<sub>3</sub>, DCCL<sub>3</sub><sup>25</sup>; HCB<sub>3</sub>, DCB<sub>3</sub><sup>26</sup>;   
HSiCl<sub>3</sub>, DSiCl<sub>3</sub><sup>27</sup>; HSiBr<sub>3</sub>, DSiBr<sub>3</sub><sup>26</sup>;

- c) dto. (3E):  $\text{FCIO}_3$ ,  $\text{OVF}_3$ ,  $\text{OPF}_3$ ,  $\text{SPF}_3$ <sup>28</sup>;
- d) Typ  $\text{ZXY}_2$ ,  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie ( $3\text{A}_1 + 2\text{B}_1$ ):  $\text{COCl}_2$ <sup>29, 30</sup>;  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{D}_2\text{CO}$ <sup>29</sup>;  $\text{NO}_2\text{F}$ <sup>31</sup>;
- e) Typ  $\text{Z}_2\text{XY}_2$ ,  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie ( $4\text{A}_1 + 2\text{B}_1 + 2\text{B}_2$ ):  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiD}_2\text{Cl}_2$ <sup>32</sup>;
- f) Typ  $\text{Y}_3\text{XXZ}_3$ ,  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie ( $5\text{A}_1 + 6\text{E}$ ):  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CF}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CCl}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{CBr}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CBr}_3$ <sup>33</sup>.

Bei allen Molekülen liegt wenigstens eine Rasse der Dimension  $n \geq 3$  vor. Es muß darauf hingewiesen werden, daß viele in der Literatur mitgeteilten „exakten“ Kraftkonstanten mit Hilfe bestimmter Zusatzzannahmen ermittelt wurden. Auf den Grad der Zuverlässigkeit der exakten Kraftkonstanten kann hier nicht eingegangen werden. Auf die Angabe der mit den einzelnen Näherungsmethoden berechneten  $F_{ij}$  wurde aus Platzgründen verzichtet. Die Ergebnisse der Näherungsrechnungen sind in Heidelberg archiviert.

## Ergebnisse

### a) Vergleich von exakten mit nach Näherungsmethoden berechneten Kraftkonstanten (Einzelwerte)

Aus Tab. 1 geht der prozentuale Anteil der nach Näherungsmethoden berechneten Kraftkonstanten

Tab. 1. Prozentualer Anteil der mit Näherungsmethoden berechneten Kraftkonstanten, die innerhalb bestimmter Fehlerbreiten der exakten Kraftkonstanten liegen. (Die berechneten Kraftkonstanten wurden einzeln mit den Literaturdaten verglichen.)

Näherungsmethode	Diagonalkraftkonstanten (%)		Nichtdiagonalkraftkonstanten (%)	
	innerhalb einer Fehlerbreite von		$\pm 20\%$	$\pm 33\%$
	$\pm 2\%$	$\pm 5\%$		
M	28	43	6	18
H-C	17	28	5	8
F	23	46	17	27
B-M	24	43	13	19
C-M	33	51	13	27

hervor, die innerhalb bestimmter Fehlerbreiten der in der Literatur beschriebenen exakten Kraftkonstanten für die o. a. Moleküle liegen (die Kraftkonstanten in zweidimensionalen Rassen wurden ebenfalls berücksichtigt). Es wurden jeweils die einzelnen **F**-Matrix-Elemente miteinander verglichen.

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, gibt ein mathematisch so einfacher Ansatz wie die M-Methode  $L_{ij} = 0 (j > i)$  mehr als ein Viertel aller berech-

neten diagonalen **F**-Matrix-Elemente mit einer Abweichung von  $\leqq 2\%$  von den Literaturwerten wieder; fast die Hälfte aller berechneten  $F_{ij}$  zeigen eine Abweichung von 5% und weniger. Übertroffen wird dieses Ergebnis in der 2%-Schranke vom C-M-Verfahren und in der 5%-Schranke vom F- und vom C-M-Verfahren. Bei letzterem ist zu bedenken, daß die Ergebnisse in den meisten Fällen unter Verwendung von Isotopendaten erhalten wurden und somit keine Näherungen ohne Zusatzdaten darstellen. Bei den Molekülen, für die keine Isotopendaten bekannt sind, ist der prozentuale Anteil der nach den drei Kopplungsstufenverfahren berechneten Kraftkonstanten innerhalb der in Tab. 1 angegebenen Fehlerbreiten fast immer praktisch gleich groß.

Die nichtdiagonalen **F**-Matrix-Elemente werden von allen Näherungsmethoden erheblich schlechter wiedergegeben als die Diagonalelemente. Von einer Näherungsmethode zur Berechnung von Kraftkonstanten sollte erwartet werden, daß sie Größenordnung und Vorzeichen von Nichtdiagonalkraftkonstanten richtig wiedergibt. In Tab. 1 sind die der Einordnung zugrunde gelegten Fehlerbreiten deshalb sehr groß bemessen. Der prozentuale Anteil von berechneten  $F_{ij}$  innerhalb dieser Fehlergrenzen ist äußerst gering. Insbesondere die H-C- sowie die in der Tabelle nicht aufgeführte B-Methode geben die nichtdiagonalen **F**-Matrix-Elemente meist extrem schlecht wieder. Die Kopplungsstufenverfahren (vor allem die F-Methode) ergeben im allgemeinen zu kleine  $F_{ij}$ , besonders dann, wenn auch die entsprechenden  $G_{ij}$  klein sind. Die mit den Eigenvektormethoden berechneten  $F_{ij}$  sind meist zu groß, die mit der H-C- sowie mit der B-Methode berechneten in vielen Fällen erheblich zu groß. Wegen der geringen Signifikanz der  $F_{ij}$  sollen im folgenden nur die Diagonalkraftkonstanten diskutiert werden.

### b) Mittlere Fehler der Diagonalkraftkonstanten

Bezeichnet man  $F_{ii}$ (Näherungsmethode) –  $F_{ii}$ (exakt) mit  $\Delta F_{ii}$ , so ist der prozentuale mittlere Fehler der mit Näherungsmethoden ermittelten  $n$  Diagonalkraftkonstanten in einer Rasse mit

$$m = 100 \sqrt{\sum (\Delta F_{ii}/F_{ii})^2/n}$$

definiert. Tabelle 2 gibt den Anteil der mit den Methoden M, H-C, F, B-M und C-M berechneten Kraftkonstantenmatrizen wieder, bei denen der mittlere Fehler der Diagonalelemente innerhalb eines bestimmten Bereiches liegt. Toleriert man einen mitt-

Tab. 2. Prozentualer Anteil der mit Näherungsmethoden berechneten Kraftkonstantenmatrizen, bei denen der prozentuale mittlere Fehler  $m^a$  der Diagonalelemente innerhalb eines bestimmten Bereiches liegt.

	Näherungs-Kraftkonstantenmatrizen (%) mit				
	$m < 2\%$	$m < 5\%$	$m < 10\%$	$m > 50\%$	$m > 100\%$
M	7	25	38	4	0
H-C	9	13	30	40	12
F	3	21	56	4	0
B-M	6	21	60	4	0
C-M	12	25	62	4	0

$$a \quad m = 100 \sqrt{\sum (\Delta F_{ii}/F_{ii})^2/n}.$$

leren Fehler bis zu 10%, so sieht man, daß die Kopplungsstufenverfahren der M-Methode überlegen sind; bei kleineren mittleren Fehlern ist das nicht mehr der Fall. Der hohe Anteil der mit der H-C-Methode (ebenso mit der B-Methode) berechneten Diagonalkraftkonstanten mit einem mittleren Fehler von mehr als 50% oder 100% lassen diese Methoden als völlig unzuverlässig erscheinen.

### c) Gute Näherungskraftkonstanten einzelner Moleküle

Für NSF sowie für die E-Rassen  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  lassen sich nach den Kopplungsstufenverfahren Kraftkonstanten berechnen, die ausgezeichnet mit den exakten Kraftkonstanten übereinstimmen. (Als Beispiele sind in Tab. 3 die  $m$ -Werte für NSF,  $^{12}\text{CH}_3\text{J}$ ,  $^{13}\text{CH}_3\text{J}$  und  $^{12}\text{CD}_3\text{J}$  aufgeführt.) Die genannten Moleküle haben alle in  $A'$  bzw. E sehr kleine  $G_{ij}$ -Werte verglichen mit den  $G_{ii}$ - und  $G_{jj}$ -Werten. Nach Alix und Bernard<sup>34</sup> kann man die Größen

$$\sin 2\psi(i, j) = -G_{ij}/(G_{ii} G_{jj})^{1/2}$$

als Kopplungskoeffizienten bezeichnen. Sie sind für die angegebenen Fälle kleiner als 0,2. Die Berechnung der Potentialenergieverteilung zeigt, daß die Schwingungsfrequenzen der E-Rassen der Moleküle  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  sehr charakteristisch sind. Das trifft auch für die Frequenzen der  $A_1$ -Rassen zu. Hier ist jedoch  $\sin 2\psi(2, 3) \approx 0,4$ . Die mit den Kopplungsstufenverfahren berechneten  $A_1$ -Diagonalkraftkonstanten weisen mittlere Fehler von mehr als 5% auf.

### d) Extrem schlechte Näherungskraftkonstanten einzelner Moleküle

Tabelle 3 zeigt die prozentualen mittleren Fehler  $m$  der mit den angegebenen Näherungsmethoden be-

Tab. 3. Prozentuale mittlere Fehler  $m$  der mit Näherungsmethoden berechneten Diagonalelemente der Kraftkonstantenmatrizen von ausgewählten Molekülen.

	$m = 100 \sqrt{\sum (\Delta F_{ii}/F_{ii})^2/n}$					
	mit Näherungsmethode	M	H-C	F	B-H	C-M
NSF ( $A'$ )		3,6	13,8	0,3	0,3	0,3
$^{12}\text{CH}_3\text{J}$ (E)		4,5	7,0	2,7	0,9	0,9
$^{13}\text{CH}_3\text{J}$ (E)		1,9	3,2	1,0	1,0	0,9
$^{12}\text{CD}_3\text{J}$ (E)		0,7	7,9	1,0	1,0	0,9
$\text{HCF}_3$ ( $A_1$ )		23,6	34,9	11,9	11,9	10,0
$\text{DCF}_3$ ( $A_1$ )		20,8	32,2	10,7	10,7	10,0
$\text{HCF}_3$ (E)		29,2	80,3	15,9	15,8	23,4
$\text{DCF}_3$ (E)		11,8	49,7	8,5	8,5	23,4
$\text{HCCl}_3$ ( $A_1$ )		31,2	62,4	17,4	17,2	13,7
$\text{DCCl}_3$ ( $A_1$ )		28,6	61,9	15,8	15,8	13,7
$\text{HCCl}_3$ (E)		19,9	123,4	15,1	14,9	13,4
$\text{DCCl}_3$ (E)		19,9	110,7	17,4	17,3	13,4
$\text{HCBr}_3$ ( $A_1$ )		43,1	155,7	28,6	28,4	23,2
$\text{DCBr}_3$ ( $A_1$ )		40,8	151,6	26,6	26,4	23,2
$\text{HCBr}_3$ (E)		14,3	375,9	16,6	11,7	14,6
$\text{DCBr}_3$ (E)		15,0	341,7	15,6	15,3	14,6
$\text{FCIO}_3$ (E)		27,1	33,0	26,7	26,6	26,6
$\text{OVF}_3$ (E)		27,9	35,4	25,5	25,5	25,5
$\text{OPF}_3$ (E)		12,6	26,0	9,2	9,2	9,2
$\text{SPF}_3$ (E)		35,5	47,0	32,1	32,1	31,8
$^{16}\text{O}^{14}\text{NBr}$ ( $A'$ )		82,6	193,8	62,9	62,8	61,3

rechneten Diagonalkraftkonstanten von Molekülen des Typs  $\text{HCX}_3$  und  $\text{DCX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). Bei allen diesen Molekülen sind die Massen der Halogenatome größer als die Masse des Zentralatoms C. Das hat zur Folge, daß nichtdiagonale **G**-Matrix-Elemente  $G_{ij}$  ihrem Betrage nach größer als eines der Diagonalelemente  $G_{ii}$  oder  $G_{jj}$  werden können. Die Kopplungskoeffizienten  $\sin 2\psi$  steigen auf Beträge von 0,6 bis 0,9 an. Die großen mittleren Fehler in den Diagonalkraftkonstanten basieren auf einer Überbewertung der kinematischen Kopplung in allen Näherungsmethoden, da bei ihnen die Gestalt der **F**-Matrix wesentlich von der **G**-Matrix beeinflußt wird. Es ergibt sich daraus, daß ein  $F_{ij}$  dem Betrage nach zu groß berechnet wird, und es resultiert wegen des negativen Vorzeichens von  $F_{ij}$  ein zu großes  $F_{ii}$  und ein zu kleines  $F_{jj}$ .

Ebenfalls große prozentuale mittlere Fehler weisen die Näherungskraftkonstanten (E-Rasse) von  $\text{FCIO}_3$ ,  $\text{OVF}_3$ ,  $\text{OPF}_3$  und  $\text{PSF}_3$  auf (Tabelle 3). (Allerdings ist bei diesen Molekülen die Genauigkeit der exakten Kraftkonstanten<sup>28</sup> nicht sehr groß.) Im Gegensatz zu den Haloformen sind hier die nichtdiagonalen **G**-Matrix-Elemente  $G_{ij}$  kleiner als  $G_{ii}$  oder  $G_{jj}$ . Mit den Kopplungsstufenverfahren sowie mit der M-Methode berechnen sich zu kleine  $F_{ij}$ , während die H-C-Methode viel zu große  $F_{ij}$  liefert.

Mit zu kleinem  $F_{ij}$  (positives Vorzeichen) wird  $F_{ii}$  zu groß und  $F_{jj}$  zu klein berechnet.

Aus den **L**-Matrizen in E ergibt sich, daß der Zahlenwert von  $L_{23}$  nicht vernachlässigbar klein ist und daß dieses **L**-Matrix-Element betragsmäßig größer ist als  $L_{32}$ . Da die M-Methode von  $L_{ij}=0$  für  $j > i$  ausgeht, weichen die mit dieser Methode berechneten Kraftkonstanten stark von den Literaturwerten ab. Bei den Kopplungsstufenverfahren werden  $L_{23}$  und  $L_{32}$  erheblich zu niedrig berechnet. Es entspricht der Eigenart dieser Verfahren, daß sich aus kleinen  $G_{ij}$  auch kleine  $L_{ij}$  und  $F_{ij}$  ergeben.

Bei ONBr weichen die Ergebnisse aller Näherungsmethoden extrem von den in Ref. 17 angegebenen Kraftkonstanten ab (Tabelle 3). Nur bei diesem Molekül übersteigen die mittleren Fehler der mit den Kopplungsstufenverfahren berechneten Diagonalkraftkonstanten 50%.

### Schlußfolgerung

1. Bei allen Säkulargleichungen mit  $n \geq 2$  ist die Anzahl der zu bestimmenden Kraftkonstanten größer als die Zahl der Schwingungsfrequenzen. Es kann in diesen Fällen nicht vorausgesagt werden, ob eine bestimmte Methode mit Sicherheit ein zuverlässiges Kraftfeld liefert.

2. Eine Interpretation von berechneten Nichtdiagonalkraftkonstanten ist nicht sinnvoll. Die Angabe von Zahlenwerten für die  $F_{ij}$  hat lediglich einen Sinn, wenn man die Werte als Rechengrößen (z. B. zur Reproduzierbarkeit von Frequenzdaten) ansieht.

3. Nichtdiagonalkraftkonstanten lassen sich bei den meisten Molekülen nur effektiv durch Zusatzdaten festlegen, während der Bereich von Diagonalkraftkonstanten im wesentlichen durch die Schwingungsfrequenzen eingeengt wird.

4. Das praktisch allen Näherungsmethoden zugrunde liegende Prinzip der Quasi-Bestimmung von Nichtdiagonalkraftkonstanten aus der Form der **G**-Matrix (kinematisches Modell) ist vom physikalischen Standpunkt falsch, da die Größe von **F**-Matrix-Elementen lediglich durch quantenchemische Faktoren bestimmt ist. Die Tatsache, daß die F-Methode bei Säkulargleichungen der Ordnung  $n=2$  (Moleküle des Typs  $XY_n$ ) in fast allen Fällen ausgezeichnete Ergebnisse auch für die Nichtdiagonalelemente liefert, ist zufällig, da mit abnehmenden Werten von  $G_{ra} \triangleq G_{12} \sim 1/m_X$  (d. h. mit schwerer werdendem Zentralatom) zufällig auch die Werte

von  $F_{ra} \triangleq F_{12}$  kleiner werden (die Länge-Winkel-Wechselwirkung wird wegen des zunehmenden Bindungsabstandes kleiner) und da die F-Methode  $F_{ra}$  um so kleiner berechnet, je kleiner  $G_{ra}$  ist. Bei aus dem Rahmen fallenden Bindungsverhältnissen wie bei  $XeO_4^{35}$  wird  $F_{ra}$  mit der F-Methode viel zu klein berechnet.

5. Diagonalkraftkonstanten lassen sich um so zuverlässiger berechnen, je geringer die Kopplung zwischen den Schwingungen ist (kleine Werte für die Quotienten  $G_{ij}/(G_{ii}G_{jj})^{1/2}$  und  $F_{ij}/(F_{ii}F_{jj})^{1/2}$ ; denn in diesen Fällen werden die  $F_{ij}$ -Werte im wesentlichen durch die Frequenzen in engen Bereichen festgelegt. Da jedoch grundsätzlich nichts über die Größe der  $F_{ij}$ -Werte vorausgesagt werden kann, ist die Bedingung  $G_{ij} \ll (G_{ii}G_{jj})^{1/2}$  zur Berechnung von Näherungskraftkonstanten günstig. Der Einfluß von unrichtig berechneten  $F_{ij}$ -Werten auf die  $F_{ii}$ -Werte ist dann nur gering. Für den Fall, daß wie bei ONBr<sup>17</sup> ( $F_{NO} = 15,25$ ;  $F_{NBr} = 1,13$ ;  $F_{\text{ONBr}} \triangleq F_a = 0,46$ ;  $F_{NO,NBr} = 1,47$ ;  $F_{NO,a} = 0,70$ ;  $F_{NBr,a} = 0,064$  mdyn/Å) wegen des sehr großen Wertes von  $F_{NO,NBr}$  die Bedingung  $F_{ij} \ll (F_{ii}F_{jj})^{1/2}$  nicht erfüllt ist ( $G_{ij} \ll (G_{ii}G_{jj})^{1/2}$  ist ebenfalls nicht gültig), lassen sich auch Diagonalkraftkonstanten nicht bestimmen (vgl. Tabelle 3).

6. Wenn auch keine allgemeine Bewertung der in dieser Untersuchung benutzten Näherungsverfahren gegeben werden kann, läßt sich dennoch sagen, daß die B- und die H-C-Methode nicht anwendbar sind. Die H-C-Methode geht von der falschen physikalischen Voraussetzung einer symmetrischen **L**-Matrix aus.

7. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Berechnung von Kraftkonstanten mit Näherungsmethoden ohne kritisches Überdenken nicht sinnvoll ist. Sind weder die  $G_{ij}$  klein gegen  $(G_{ii}G_{jj})^{1/2}$  noch die  $F_{ij}$  klein gegen  $(F_{ii}F_{jj})^{1/2}$ , ist eine Berechnung nicht möglich. Bei Molekülen, für die die erste Bedingung nicht gilt, ist grundsätzlich Vorsicht bei der Anwendung von Näherungsmethoden zur Berechnung von Kraftkonstanten geboten.

Wir danken Herrn Professor P. Matzke (Paris) für die Überlassung einer Liste seines Fortran-Programmes nebst wertvollen Testunterlagen und input-output-instructions. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- <sup>1</sup> A. J. P. Alix, H. H. Eysel, B. Jordanov, R. Kebabciooglu, N. Mohan, A. Müller u. S. N. Rai (in Vorbereitung).
- <sup>2</sup> C. J. Peacock u. A. Müller, Z. Naturforsch. **23a**, 1029 [1968].
- <sup>3</sup> P. Torkington, J. Chem. Phys. **17**, 357 [1949]; **17**, 1026 [1949].
- <sup>4</sup> A. Müller, Z. Phys. Chem. [Leipzig] **238**, 116 [1968]. C. J. Peacock u. A. Müller, J. Mol. Spectrosc. **26**, 454 [1968].
- <sup>5</sup> J. Herranz u. F. Castaño, Spectrochim. Acta **22**, 1965 [1966].
- <sup>6</sup> F. Billes, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **47**, 53 [1966].
- <sup>7</sup> D. E. Freeman, J. Mol. Spectrosc. **27**, 27 [1968].
- <sup>8</sup> A. Fadini, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964].
- <sup>9</sup> W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, Spectrochim. Acta **21**, 995 [1965].
- <sup>10</sup> H. J. Becher u. R. Mattes, Spectrochim. Acta **23 A**, 2449 [1967].
- <sup>11</sup> O. Chacon u. P. Matzke, J. Mol. Structure **9**, 243 [1971].
- <sup>12</sup> H. Eysel (unveröffentlicht).
- <sup>13</sup> E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, MacGraw-Hill, New York 1955.
- <sup>14</sup> L. H. Jones, L. B. Asprey u. R. R. Ryan, J. Chem. Phys. **47**, 3371 [1967].
- <sup>15</sup> R. R. Ryan u. L. H. Jones, J. Chem. Phys. **50**, 1492 [1969].
- <sup>16</sup> L. H. Jones, R. R. Ryan u. L. B. Asprey, J. Chem. Phys. **49**, 581 [1968].
- <sup>17</sup> J. Laane, L. H. Jones, R. R. Ryan u. L. B. Asprey, J. Mol. Spectrosc. **30**, 485 [1969].
- <sup>18</sup> R. C. Cook u. W. H. Kirchhoff, J. Chem. Phys. **47**, 4521 [1967].
- <sup>19</sup> T. Beppu, E. Hirota u. Y. Morino, J. Mol. Spectrosc. **36**, 386 [1970].
- <sup>20</sup> I. Schwager u. A. Arkell, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6006 [1967].
- <sup>21</sup> J. Aldous u. I. M. Mills, Spectrochim. Acta **18**, 1073 [1962].
- <sup>22</sup> J. L. Duncan, D. C. McKean u. G. K. Speirs, Mol. Phys. **24**, 553 [1972].
- <sup>23</sup> J. L. Duncan, A. Allen u. D. C. McKean, Mol. Phys. **18**, 289 [1970].
- <sup>24</sup> A. Ruoff, H. Bürger u. S. Biedermann, Spectrochim. Acta **27 A**, 1359 [1971]; **27 A**, 1377 [1971].
- <sup>25</sup> A. Ruoff u. H. Bürger, Spectrochim. Acta **26 A**, 989 [1970].
- <sup>26</sup> H. Bürger u. J. Cichon, Spectrochim. Acta **27 A**, 2191 [1971].
- <sup>27</sup> H. Bürger u. A. Ruoff, Spectrochim. Acta **26 A**, 1449 [1970].
- <sup>28</sup> L. C. Hoskins, J. Chem. Phys. **50**, 1130 [1969].
- <sup>29</sup> H. J. Becher u. A. Adrian, J. Mol. Structure **7**, 323 [1971].
- <sup>30</sup> A. M. Mirri, L. Ferretti u. P. Forti, Spectrochim. Acta **27 A**, 937 [1971].
- <sup>31</sup> A. M. Mirri, G. Cazzioli u. L. Ferretti, J. Chem. Phys. **49**, 2775 [1968].
- <sup>32</sup> D. H. Christensen u. O. F. Nielsen, J. Mol. Spectrosc. **33**, 425 [1970].
- <sup>33</sup> T. R. Stengle u. R. C. Taylor, J. Mol. Spectrosc. **34**, 33 [1970].
- <sup>34</sup> A. Alix u. L. Bernard, Z. Naturforsch. **27 a**, 593 [1972].
- <sup>35</sup> R. S. McDowell u. L. B. Asprey, J. Chem. Phys. **57**, 3062 [1972].