

140. Theorie der Intensitäten der Schwingungsspektren von Kettenmolekeln.

II. Zur Berechnung der Intensitäten der Infrarotspektren von freien Kettenmolekeln der Symmetrie C_{2h}

von H. Primas und Hs. H. Günthard.

(25. IV. 56.)

20. Bezeichnungen.

Wir bezeichnen mit M^* die Konjugiert-Komplexe, mit \tilde{M} die Transponierte und mit M^\dagger die konjugiert-komplex Transponierte der Matrix M . $M+N$ ist die direkte Summe der Matrizen M und N . Fettgedruckte Buchstaben sind dreidimensionale Vektoren.

21. Verbesserte Methode zur Lösung des Eigenwertproblems des Schwingungsspektrums einer Kettenmolekel.

In IK-1 und IK-2¹⁾ behandelten wir die Eigenwertprobleme von Kettenmolekeln des Typus $X-(CH_2-CH_2)_n-X$ und der Symmetrie C_{2h} . In einer bestimmten irreduziblen Darstellung möge jedes der n Kettenglieder H Schwingungen zum Spektrum beitragen. Die Wilsonschen Matrizen, geschrieben in einer Basis von Symmetriekoordinaten der betreffenden irreduziblen Darstellung, seien \mathfrak{F} und \mathfrak{G} . Die Matrix der Kraftkonstanten F haben wir als diagonal angenommen. Dann kann die Matrix $A = \mathfrak{F}^{1/2} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ des zu diesem Problem gehörigen Eigenwertproblems

$$A(x) = \lambda(x) \quad (1-1)$$

in H^2 Submatrizen A^{KL} der Dimension $(n \times n)$ aufgeteilt werden, wobei bei Vernachlässigung von Unterschieden in den Randgliedern die Matrizen A^{KL} die allgemeine Form

$$A^{KL} = \sum_{j=-n}^n a_j^{KL} C_j \quad (1-2)$$

mit

$$C_j = (\delta_{i, k+j})$$

haben. Zur Lösung des Eigenwertproblems (1) haben wir folgende Methoden benützt:

In IK-1: Durch eine Löwdin'sche Störungsrechnung wurde das Problem (1) zunächst in H -Teilräume zerfällt. Die in den H -Einzelproblemen auftretenden Matrizen waren Linearkombinationen von Kontinuanten $K_j = (\delta_{i, k+j} + \delta_{i+j, k})$, die exakt diagonalisiert werden konnten.

In IK-2: Die Kontinuantenmethode von IK-1 kann auf Konvergenzschwierigkeiten führen. Es wurde gezeigt, dass man für die Eigenwertberechnung in guter Näherung die

¹⁾ IK-1 bzw. IK-2: H. Primas & Hs. H. Günthard, „Die Infrarotspektren von Kettenmolekeln“, *Helv.* **36**, 1659 bzw. 1791 (1953).

Matrizen C_j durch Zirkulanten Z_j der Dimension $(n \times n)$ $Z_j = (\delta_{i, k+j(\text{mod } n)})$ approximieren darf. Da alle Zirkulanten exakt dieselben Eigenvektoren haben, kann man dann das Eigenwertproblem analytisch in n $(H \times H)$ -Probleme zerfallen, in welche $j = 1, 2, \dots, n$ als analytischer Parameter eingeht. Da H eine kleine Zahl ist (z. B. $H = 3$), können die $(H \times H)$ -Probleme leicht analytisch gelöst werden.

Die Methode von IK-1 ist für eine Intensitätsberechnung nicht gut geeignet, da darnach weder die Eigenvektoren von (1) leicht angegeben werden können, noch die Sätze von TISK-1²⁾ in bequemer Weise angewandt werden können.

Die Methode von IK-2 wäre dagegen prinzipiell auch für Intensitätsberechnungen geeignet. Da aber durch die Approximation der C_j durch Zirkulanten Z_j eine viel zu hohe Symmetrie eingeführt wird, würden bei einer direkten Verwendung der Zirkulanteneigenvektoren (ohne Anwendung einer sehr mühsamen Störungsrechnung) für die Intensitäten ganz falsche Resultate erzielt werden³⁾4). Wir geben daher im folgenden eine Modifikation der Methode von IK-2. Zunächst ein mathematisch fast trivialer Satz:

Satz 1. Sind in einer *Hermite'schen* Matrix $A = (A^{KL})$ die Submatrizen A^{KL} normal und alle miteinander vertauschbar

$$A = A^\dagger, A^{KL\dagger} A^{KL} = A^{KL} A^{KL\dagger}, {}^5) [A^{KL}, A^{K'L}] = 0,$$

so hat die Matrix $B = (B^{KL})$ mit den Submatrizen

$$2 B^{KL} = A^{KL} + A^{KL\dagger}$$

dieselben Eigenwerte und dieselben Eigenvektoren.

Definition 1. Zwei normale $(n \times n)$ -Matrizen X und Y sollen „beinahe vertauschbar“ heissen

$$[X, Y] = XY - YX = 0(\epsilon),$$

wenn nach einer unitären Diagonaltransformation von X

$$\bar{X} = T^\dagger X T = \text{Diagonalmatrix}$$

$$\bar{Y} = T^\dagger Y T$$

für die Eigenwerte λ_j der Matrix \bar{Y} eine solche Numerierung existiert, dass

$$\sum_{j=1}^n |\lambda_j - \bar{Y}_{jj}| < n\epsilon$$

gilt, wobei $\epsilon \ll \lambda_j$ für alle j .

²⁾ TISK-1: *H. Primas & Hs. H. Günthard*, „Theorie der Intensitäten der Schwingungsspektren von Kettenmolekeln I“, *Helv.* **38**, 1254 (1955).

³⁾ Für die Berechnung der Eigenwerte ist dagegen die zu hohe Symmetrie der Z_j fast belanglos.

⁴⁾ Dagegen eignet sich die in IK-2 beschriebene Zirkulantenmethode für eine Intensitätsberechnung an zyklischen Molekeln.

⁵⁾ $A^{KL\dagger}$ sei die konjugiert-komplex Transponierte der Submatrix A^{KL} (und nicht etwa die K, L -te Submatrix $A^{L'K'}$ von A^\dagger).

Die in (1) auftretenden Submatrizen A^{KL} sind nun untereinander im Sinne der Definition 1 beinahe vertauschbar. Setzen wir in Anlehnung an Satz 1

$$B^{KL} = \frac{1}{2}(A^{KL} + A^{KL\dagger}), \quad (1-3)$$

so sind die Matrizen B^{KL} bei Vernachlässigung der Unterschiede in den Randgliedern mit den Kontinuanten $K_j = (\delta_{i,k+j} + \delta_{i+k,j})$ exakt vertauschbar, also für nicht zu kleine Dimensionszahlen infolge der Unterschiede in den Randgliedern beinahe vertauschbar. Mit Hilfe einer Störungsrechnung kann man zeigen, dass die Eigenvektoren von K_1 in nullter Näherung auch diejenigen von A sind und ebenfalls bereits die richtige Symmetrie aufweisen. Ferner sind die Eigenwerte von B in erster Näherung gleich denjenigen von A und exakt gleich denjenigen der Zirkulantenmethode, falls man die in IK-2 vorgenommene Normierung gemäss der dortigen Gleichung (3.3-7) vornimmt. Wir kennen also die Matrix N , die das $(nH \times nH)$ -Problem (1) in n Probleme der Dimension $(H \times H)$ zerfällt, nur in nullter Näherung. Da es im allgemeinen sehr schwierig ist, zu beurteilen, wie sich ein Fehler in der Reduktionsmatrix N in der Intensitätsberechnung fortpflanzt, müssen wir versuchen, eine höhere Näherung der Matrix N zu erhalten. Die beiden folgenden Sätze 2 und 3 erlauben für den Fall $H = 2$ die exakte Lösung bzw. eine höhere Näherung des Problems.

22. Exakte Lösung des Eigenwertproblems für $H = 2$ und Fehlerabschätzungen.

Satz 2. Bidiagonalisierung einer 2×2 -Stufenmatrix. Es seien X und Y zwei normale, positiv definite, sonst aber beliebige $(n \times n)$ -Matrizen, weiter sei Z eine beliebige (auch singuläre) $(n \times n)$ -Matrix. Dann existiert eine Kongruenztransformation mit einer Matrix

$$N = N_1 + N_2,$$

die die Matrix

$$A = \begin{pmatrix} X & Z \\ Z^\dagger & Y \end{pmatrix}$$

auf die folgende Bidiagonalform bringt:

$$N^\dagger A N = \begin{pmatrix} E & D \\ D^* & E \end{pmatrix} \quad E = (\delta_{jk}) \quad D = (d_j \delta_{jk}).$$

Die Matrizen N_1 und N_2 sind dabei definiert durch

$$N_1 = T D_1^{-1/2} U; \quad N_2 = T D_2^{-1/2} V,$$

wobei T, U, V die Transformationsmatrizen folgender Diagonaltransformationen sind:

$$T^\dagger X T = D_1 = \text{diagonal}, \quad T^\dagger Y T = D_2 = \text{diagonal},$$

$$U^\dagger W W^\dagger U = D^2 = \text{diagonal}, \quad U^\dagger U = U U^\dagger = E,$$

$$V^\dagger W^\dagger W V = D^2 = \text{diagonal}, \quad V^\dagger V = V V^\dagger = E,$$

wobei

$$W = D_1^{-1/2} T^\dagger Z T D_2^{-1/2} \quad \text{und} \quad D = + \sqrt{|D^2|}.$$

Zum Beweis beachte man, dass man zunächst die Matrizen X und Y durch eine Kongruenz simultan diagonalisieren kann. Somit kann man durch eine Kongruenztransformation aus A die Matrix

$$\begin{pmatrix} E & W \\ W^\dagger & E \end{pmatrix}$$

erhalten. Nach einem Satz von *Beltrami & Cosserat*⁶⁾ in der Verallgemeinerung für auch singuläres W von *H. Bückner*⁷⁾ existieren zwei unitäre Matrizen U, V mit

$$U^\dagger W V = V^\dagger W^\dagger U = D = \text{diagonal},$$

mit

$$U^\dagger W W^\dagger U = V^\dagger W^\dagger W V = D^2, \text{ wobei } D_{jj} = \left| \sqrt{D_{jj}^2} \right|.$$

Damit folgt der Satz sofort.

Satz 3. Es seien X und Y zwei normale positiv definite $(n \times n)$ -Matrizen und Z eine beliebige, auch singuläre $(n \times n)$ -Matrix. Es seien weiter X, Y und $(Z^\dagger Z)$ beinahe vertauschbar:

$$[X, Y] = 0(\epsilon), [Z^\dagger Z, X] = 0(\epsilon), [Z^\dagger Z, Y] = 0(\epsilon).$$

Für eine Transformation auf Bidiagonalform

$$\begin{pmatrix} N_1^\dagger & 0 \\ 0 & N_2^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X & Z \\ Z^\dagger & Y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1 & 0 \\ 0 & N_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 & D_3 \\ D_3^* & D_2 \end{pmatrix} \quad (D_j = \text{diagonal})$$

sind die Matrizen N_j und D_j bis auf Grössen ϵ^2 gegeben durch

$$N_1 = T D_1^{-1/2} U D_1^{+1/2}$$

$$N_2 = T D_2^{-1/2} V D_2^{1/2}$$

$$D_1 = T^\dagger X T$$

$$D_2 = T^\dagger Y T$$

$$D_3 = + \left| \sqrt{D_1^{1/2} T^\dagger Z T D_2^{-1} T^\dagger Z^\dagger Z D_1^{1/2}} \right|$$

$$W = D_1^{-1/2} T^\dagger Z T D_2^{-1/2}$$

$$U = E - \epsilon_1$$

$$V = E - \epsilon_2$$

$$(\epsilon_1)_{jk} = \frac{(W W^\dagger)_{jk}}{(W W^\dagger)_{jj} - (W W^\dagger)_{kk}} \quad \text{für } j \neq k, (\epsilon_1)_{jj} = 0$$

$$(\epsilon_2)_{jk} = \frac{(W^\dagger W)_{jk}}{(W^\dagger W)_{jj} - (W^\dagger W)_{kk}} \quad \text{für } j \neq k, (\epsilon_2)_{jj} = 0$$

Der Beweis folgt sofort aus Satz 2 und einer variationsmässig korrekten Störungsrechnung 1. Ordnung für die Eigenvektoren⁸⁾.

Auf Grund dieser beiden Sätze 2 und 3 haben wir für den Fall $H = 2$ und $n = 8$ ausgedehnte numerische Rechnungen angestellt, mit verschiedenen Arten von Wechselwirkungen. Es zeigte sich, dass die

⁶⁾ Vgl. *MacDuffee*, The Theory of Matrices, Chelsea Publishing Co. 1946, S. 78.

⁷⁾ Vgl. *R. Zurmühl*, Matrizen, Springer-Verlag, 1950, S. 163.

⁸⁾ Vgl. *L. C. Biedenharn & J. M. Blatt*, Phys. Rev. **93**, 230 (1954).

Eigenvektoren in der Tat oft nicht unbeträchtlich von denjenigen der nullten Näherung abweichen. Da aber die Matrix, welche die Eigenvektoren nuller Näherung mit den exakten verknüpft, in erster Näherung schieferhermitisch ist, ist der Einfluss dieser Korrekturen mässig. Das Resultat der numerischen Rechnungen können wir wie folgt zusammenfassen:

Regel 1. Benützt man bei einer Kettenmolekel $X-(CH_2-CH_2)_n-X$ der Symmetrie C_{2h} und bei $n \geq 8$ zur Reduktion des $(nH \times nH)$ -Eigenwertproblems (1-1) auf n Probleme der Dimension $(H \times H)$ statt der exakten Reduktionsmatrix die Matrix

$$N = T^{\dagger} T^{\dagger} \dots T^{\dagger} T$$

mit

$$T = (T_{jk}), T_{jk} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi jk}{n+1}\right) \quad (j, k = 1, 2, \dots, n),$$

so darf man in den praktisch vorkommenden Fällen rechnen, dass für alle Normalschwingungen, die nicht im wesentlichen von den Endgruppen herrühren, sich die Fehler in folgenden Grenzen halten:

- a) Der relative Fehler der Eigenfrequenzen ist nicht grösser als $\pm 5\%$.
- b) Für die Intensitäten hat man den grösseren der beiden folgenden Fehler anzusetzen:

Relativer Fehler: max. $\pm 25\%$,

Absoluter Fehler: max. $\pm 10\%$ derjenigen Normalschwingung derselben Schwingungsart⁹⁾¹⁰⁾, die die grösste Intensität aufweist.

Ist die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schwingungsarten nicht sehr beträchtlich, so ist der Fehler wesentlich kleiner. Weiter wird der Fehler mit zunehmenden n immer kleiner und geht im Grenzfall $n \rightarrow \infty$ gegen Null.

Ein relativer Fehler von 25% in den Intensitäten ist zur Orientierung über den Intensitätsverlauf in komplizierten Molekeln durchaus tragbar. Dagegen ist zu beachten, dass überall dort, wo wir im folgenden eine verschwindende oder sehr kleine Intensität voraussetzen, der absolute Fehler der Rechnung zu berücksichtigen ist. Berechnen wir z. B. für eine bestimmte twisting-Normal-Schwingung die Intensität Null, so heisst das nur, dass die Linie höchstens 10% der Intensität der stärksten twisting-Normalschwingung aufweist. Dagegen hat man den absoluten Fehler wirklich nur auf dieselbe Schwingungsart anzusetzen, im obigen Beispiel hat man also nicht etwa den viel grösseren Fehler von 10% der stärksten Rockingschwingung an-

⁹⁾ Unter einer Schwingungsart verstehen wir die Gruppenschwingungen der in IK-1 und IK-2 verwendeten CH_2 -twisting-, CH_2 -rocking-, CH_2 -wagging-, C-C-stretching-, C-C-C-bending-Koordinaten. Würde man z. B. die CH_2 -wagging-Koordinaten durch Linearkombinationen von anderen CH_2 -Deformationskoordinaten darstellen, so wäre u.U. die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schwingungsarten grösser und in Regel 1 wäre ein grösserer Fehler anzusetzen.

¹⁰⁾ Unter einer Normalschwingung der Schwingungsart A verstehen wir diejenige Normalschwingung, die aus der Gruppenschwingung der Schwingungsart A durch langsames Einschalten der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schwingungsarten stetig hervorgeht.

zusetzen. Es sei betont, dass obige Regel 1 nur das Resultat einiger numerischer Rechnungen ist und keineswegs generelle Gültigkeit beansprucht, obwohl wir glauben, dass wir die extremsten Fälle mitberücksichtigt haben. In IK-1 und IK-2 haben wir zur Vereinfachung nicht sämtliche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schwingungsarten berücksichtigt. Inzwischen haben wir den dabei gemachten Fehler durch Störungsrechnungen abgeschätzt:

Regel 2. Die in IK-1 und IK-2 angegebenen Eigenfrequenzen einer Kettenmolekel des Typus $X-(CH_2-CH_2)_n-X$ der Symmetrie C_{2h} und $n = 8$ sind bei Berücksichtigung sämtlicher Wechselwirkungen und der Endgruppen für alle Normalschwingungen, die nicht wesentlich mit denen der Endgruppen verknüpft sind, bis auf $\pm 5\%$ richtig, sofern man die dort angegebenen Kraftkonstanten benützt und die Matrix F als diagonal voraussetzt.

23. Allgemeiner Gang der Intensitätsberechnungen.

\mathfrak{F} und \mathfrak{G} seien die Wilson'schen Matrizen der Dimension $(nH \times nH)$ in einer Basis von irreduziblen internen Symmetriekoordinaten \mathfrak{R} einer Kettenmolekel mit n Kettengliedern. Die Matrix \mathfrak{F} setzen wir wie in IK-1 und IK-2 als H -fache direkte Summe von konstanten Matrizen voraus:

$$\mathfrak{F} = f^I E_n + \dots + f^H E_n, \quad E_n = (\delta_{ik}), \quad i, k = 1, \dots, n \quad (3-1)$$

Die Matrix \mathfrak{G} sei in H^2 -Submatrizen \mathfrak{G}^{KL} ($K, L = 1, 2, \dots, H$) geteilt, welche wir für die wichtigsten Schwingungsarten in IK-1 und IK-2 angegeben haben. Approximativ¹¹⁾ ersetzen wir nun die Matrix \mathfrak{G} durch die Matrix $1/2 (\mathfrak{G}^{KL} + \mathfrak{G}^{KL\dagger}) = \mathfrak{G}$ mit

$$\mathfrak{G}^{KL} + \mathfrak{G}^{KL\dagger} = 2 \sum_{j=0}^n g_j^{KL} K_j \quad (K, L = 1, \dots, H),$$

$$2 g_j^{KL} = \mathfrak{G}_{i,i+j}^{KL} + \mathfrak{G}_{i,i-j}^{KL} \quad (j = 1, \dots, n), \quad (3-2)$$

$$2 g_0^{KL} = \mathfrak{G}_{ii}^{KL}.$$

Die Reduktionsmatrix der Kontinuante K_1

$$(\tilde{T}K_1 T)_{jk} = 2 \cos\left(\frac{\pi j k}{n+1}\right) \delta_{jk} \quad (3-3)$$

$$T = (T_{jk}), \quad T_{jk} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi j k}{n+1}\right)$$

reduziert approximativ¹¹⁾ auch die Kontinuanten K_j für $j > 1$, da die K_j mit K_1 „beinahe vertauschbar“ sind. Somit wird die Matrix $\mathfrak{F}^{1/2} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ durch die H -fache direkte Summe von $(n \times n)$ -Matrizen T

$$N = T + T + \dots + T \quad (3-4)$$

¹¹⁾ Der durch die Approximationen gemachte Fehler wurde in Regel 1 von Kap. 22 abgeschätzt.

auf eine „H-fache Diagonalform“ transformiert

$$\tilde{N} \mathfrak{F}^{1/2} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{1/2} N = \mathfrak{F}^{1/2} G \mathfrak{F}^{1/2}, \quad (3-5)$$

wobei nun die Submatrizen G^{KL} von $G = (G^{KL})$ Diagonalmatrizen sind:

$$G_{ik}^{KL} = 2 \sum_{j=0}^n g_j^{KL} \cos \left(\frac{\pi j k}{n+1} \right) \delta_{ik}. \quad (3-6)$$

Somit kann das nH-dimensionale verallgemeinerte Eigenwertproblem der *Wilson*'schen Matrix \mathfrak{F} bezüglich der Metrik von \mathfrak{G}^{-1}

$$\begin{aligned} 2 T &= \sum_{\alpha=1}^{nH} \sum_{\beta=1}^{nH} \mathfrak{R}_{\alpha} \mathfrak{G}_{\alpha\beta}^{-1} \mathfrak{R}_{\beta}, \\ 2 V &= \sum_{\alpha=1}^{nH} \sum_{\beta=1}^{nH} \mathfrak{R}_{\alpha} \mathfrak{F}_{\alpha\beta} \mathfrak{R}_{\beta}, \end{aligned} \quad (3-7)$$

durch eine unitäre Transformation mit der Matrix N in n Eigenwertprobleme der Dimension H zerfällt werden, wobei gilt:

$$T = \sum_{j=1}^n T_j, \quad 2 T_j = \sum_{K=1}^H \sum_{L=1}^H k_j^K (G_j^{KL})^{-1} k_j^L, \quad (3-8)$$

$$V = \sum_{j=1}^n V_j, \quad 2 V_j = \sum_{K=1}^H \sum_{L=1}^H k_j^K \mathcal{F}_j^{KL} k_j^L, \quad (3-9)$$

$$G_j^{KL} = 2 \sum_{i=1}^n g_i^{KL} \cos \left(\frac{\pi j i}{n+1} \right), \quad (3-10)$$

$$\mathcal{F}_j^{KL} = f^K \delta_{KL} = \mathfrak{F}^{KL} \quad (K, L = 1, \dots, H), \quad (3-11)$$

$$k_j^K = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^n \mathfrak{R}_i^K \sin \left(\frac{\pi j i}{n+1} \right). \quad (3-12)$$

Nach dieser Reduktion ist es leicht, die Eigenwerte λ_{α} von $\mathcal{F}^{1/2} G \mathcal{F}^{1/2}$ zu berechnen¹²⁾, doch ist es kaum möglich, die Eigenvektoren in einer analytisch brauchbaren Form zu erhalten. Dagegen kann man nun sehr bequem die Sätze von TISK-1 anwenden und die Intensitäten direkt berechnen. Man hat in den Formeln von TISK-1 lediglich F durch \mathcal{F} , G durch G und R durch k zu ersetzen. Weiter heisst die dort vorkommende Ableitung P_j^r des Dipolmomentvektors $\mathbf{p} = (p^x, p^y, p^z)$ nach den Basiskoordinaten jetzt sinngemäss:

$$P_{j,K}^r = \partial p^r / \partial k_j^K = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^n (\partial p^r / \partial \mathfrak{R}_i^K) \sin \left(\frac{\pi j i}{n+1} \right). \quad (3-13)$$

Sobald wir diese Grössen $P_{j,k}$ kennen, ist die Berechnung der Intensitäten nach den Sätzen von TISK-1 eine einfache Rechnung.

¹²⁾ Für die Eigenwerte erhält man exakt dieselben Werte wie mit der in IK-2 beschriebenen Methode.

24. Die Ableitung des Dipolmomentvektors einer Kettenmolekel nach den Basiskoordinaten.

241. Einleitung. Die exakte Berechnung des Dipolmomentvektors $\mathbf{p} = (p^x, p^y, p^z)$ in Funktion der Basiskoordinaten ist eine bei grossen Molekeln wohl nicht zu bewältigende Aufgabe. Wir können aber in unserem Falle genügend Eigenschaften der Grössen $\partial \mathbf{p} / \partial \mathfrak{R}_j$ herleiten, die zusammen mit der plausiblen Annahme 1 (siehe weiter unten, Kap. 245.) genügen, um den Intensitätsverlauf qualitativ zu diskutieren. Anhand einer in einer späteren Arbeit diskutierten einfachen Modellvorstellung kann man auch approximative quantitative Resultate erhalten.

242. Bezeichnungen und Konventionen. In IK-1 und IK-2 haben wir die Basis, in welcher wir die \mathfrak{G} -Matrix aufstellten, nicht publiziert, da die Wahl irgendeiner anderen Basis lediglich eine triviale Ähnlichkeitstransformation darstellt. Wollen wir aber alle Resultate von IK-1 und IK-2 für eine Intensitätsberechnung direkt auswerten, so müssen wir selbstverständlich dieselbe Basis benützen. Daher geben wir nun die Konventionen, die unseren früheren Eigenwertberechnungen zugrunde liegen, explizite an:

a) Koordinatensystem. Wir errichten im Zentrum der Molekel ein rechtshändiges kartesisches Koordinatensystem, wobei die z-Achse mit der zweizähligen Symmetrieachse zusammenfällt und die x-Achse längs der Kettenrichtung orientiert sei. Die Einheitsvektoren längs den Koordinatenachsen bezeichnen wir mit $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$.

b) Numerierung der CH_2 -Gruppen. Wir beginnen mit der Numerierung der CH_2 -Gruppen bei derjenigen CH_2 -Gruppe, die am nächsten dem Zentrum liegt und deren x-Koordinate positiv ist. Die Bezifferung steige monoton mit dem x-Abstand der CH_2 -Gruppen. Die CH_2 -Gruppen mit negativen x-Koordinaten brauchen wir nicht zu nummerieren, da wir immer in einer Basis von Symmetriekoordinaten arbeiten werden.

c) Definition der internen Koordinaten¹³). Die hier verwendeten internen Koordinaten R sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \text{CH}_2\text{-twisting:} \quad dR_j^T &= d \arccos(\mathbf{n}_j, \mathbf{N}_j), \\ \text{CH}_2\text{-rocking:} \quad dR_j^R &= d \arccos(\mathbf{w}_j, \mathbf{N}_j), \\ \text{CH}_2\text{-wagging:} \quad dR_j^W &= d \arccos(\mathbf{n}_j, \mathbf{w}_j), \\ \text{CH}_2\text{-bending:} \quad dR_j^B &= d\psi_j, \\ \text{C—C-stretching:} \quad dR_j^S &= dl_j, \end{aligned} \tag{4-1}$$

wobei bedeuten:

\mathbf{n}_j : Einheitsvektor in Richtung der Normalen auf der Ebene, die von den 3 Atomen der j-ten CH_2 -Gruppe aufgespannt wird.

\mathbf{N}_j : Einheitsvektor in Richtung der Normalen auf der Ebene, die von den drei C-Atomen der j-ten C— CH_2 —C-Gruppe aufgespannt wird.

\mathbf{w}_j : Einheitsvektor in Richtung der Winkelhalbierenden des Winkels H—C—H der j-ten CH_2 -Gruppe.

\mathbf{W}_j : Einheitsvektor in Richtung der Winkelhalbierenden des Winkels C—C—C der j-ten CH_2 -Gruppe.

¹³) Vgl. *Hs. H. Günthard, T. Gümman & E. Heilbronner, Helv. 32, 1784 (1949).*

ψ_j : Valenzwinkel der j -ten CH_2 -Gruppe.

l_j : Bindungslänge der j -ten C—C-Bindung.

d) Gewählte Basis. Die bei der Aufstellung der \mathfrak{G} -Matrix gewählte Basis war derart, dass für den Gleichgewichtszustand gilt:

$$\mathbf{n}_j = \mathbf{e}_x; \quad \mathbf{w}_j = -(-)^j \mathbf{e}_y; \quad \mathbf{N}_j = \mathbf{e}_z; \quad \mathbf{W}_j = (-)^j \mathbf{e}_y. \quad (4-2)$$

243. Die *Sayvetz*-Bedingungen. Da der Dipolmomentvektor einer freien Molekel gegenüber einer translatorischen Bewegung des Molekelschwerpunkts invariant ist, brauchen wir die erste *Sayvetz*-Bedingung (Konstanz des linearen Impulses) nicht weiter zu beachten. Dagegen sind die Komponenten des Dipolmomentvektors gegenüber einer rotatorischen Bewegung der Molekel nicht invariant. Daher haben wir bei der Berechnung der Ableitungen des Dipolmomentvektors nach den Basiskoordinaten die zweite *Sayvetz*-Bedingung zu berücksichtigen, d. h. wir haben zu beachten, dass bei der betrachteten Gruppenschwingung der Drehimpuls der Molekel konstant bleibt. Im Falle der Molekelsymmetrie C_{2n} liegen speziell einfache Verhältnisse vor, da die Symmetrieklassen A_u und B_u der infrarotaktiven Schwingungen die Rotationen nicht enthalten. Bei Verwendung von Symmetriekoordinaten \mathfrak{R} ist somit die zweite *Sayvetz*-Bedingung automatisch erfüllt. Damit findet man sofort:

$$\begin{aligned} \partial p^v / \partial \mathfrak{R}_j^W &= \partial p^v / \partial \varphi_j, & \partial p^z / \partial \mathfrak{R}_j^T &= \partial p^z / \partial \theta_j, \\ \partial p^v / \partial \mathfrak{R}_j^B &= \partial p^v / \partial \psi_j, & \partial p^z / \partial \mathfrak{R}_j^R &= \partial p^z / \partial \omega_j, \\ \partial p^v / \partial \mathfrak{R}_j^S &= \partial p^v / \partial l_j, \end{aligned} \quad (4-3)$$

wobei

$$\cos \varphi_j = (\mathbf{n}_j, \mathbf{e}_y); \quad \cos \omega_j = (\mathbf{w}_j, \mathbf{e}_y); \quad \cos \theta_j = (\mathbf{n}_j, \mathbf{e}_x)$$

und ψ_j und l_j die in 242. definierten Bedeutungen haben.

244. Formale Eigenschaften der Ableitungen des Dipolmoments nach den internen Symmetriekoordinaten. Die Abhängigkeit der Grössen $\partial p^v / \partial \mathfrak{R}_j^K$ vom Index j kann man immer wie folgt darstellen:

$$\partial p^v / \partial \mathfrak{R}_j^K = \mu_r + \xi_r(j) \eta_r \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (4-4)$$

wobei die Funktion $\xi_r(j)$ wie folgt normiert sei:

$$\text{Max } \xi_r(j) = 1, \quad 1 \leq j \leq n. \quad (4-5)$$

Für eine Kettenmolekel $\text{X} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{X}$ der Symmetrie C_{2n} stellt μ_r formal ein permanentes Dipolmoment dar, das von den Endgruppen unabhängig ist. Die Funktion $\xi_r(j)$ ergibt den Verlauf eines zusätzlichen, von den Endgruppen induzierten Dipolmoments η_r über die Kettenglieder. Unter sehr allgemeinen Annahmen ist die Funktion $\xi_r(j)$ eine im Bereich $1 \leq j \leq n$ monoton abnehmende Funktion von j und nie negativ.

Benützt man diese Schreibweise, so findet man bei Berücksichtigung der in Kap. 242. gemachten Konventionen und mit Gl. (4-3) für

die betrachtete Kettenmolekel¹⁴⁾15) (Symmetrie C_{2h} und exakte Tetraederwinkel):

$$\text{twisting: } \partial p^z / \partial \mathcal{R}_j^T = -\xi_1(j) \eta_1, \quad (4-6)$$

$$\text{rocking: } \partial p^z / \partial \mathcal{R}_j^R = -\mu_2 - \xi_2(j) \eta_2, \quad (4-7)$$

$$\text{wagging: } \partial p^x / \partial \mathcal{R}_j^W = -\mu_3 - \xi_3(j) \eta_3, \quad (4-8)$$

$$\partial p^y / \partial \mathcal{R}_j^W = -(-)^j \xi_4(j) \eta_4, \quad (4-9)$$

$$\text{bending: } \partial p^y / \partial \mathcal{R}_j^B = (-)^j \mu_5 + (-)^j \xi_5(j) \eta_5, \quad (4-10)$$

$$\partial p^x / \partial \mathcal{R}_j^B = \xi_6(j) \eta_6, \quad (4-11)$$

$$\text{stretching: } \partial p^x / \partial \mathcal{R}_j^S = \xi_7(j) \eta_7, \quad (4-12)$$

$$\partial p^y / \partial \mathcal{R}_j^S = (-)^j \xi_8(j) \eta_8. \quad (4-13)$$

245. Die analytische Form der Grössen $P'_{i,K}$. An diesem Punkt der Rechnung müssen wir eine Annahme über die Form der Funktionen $\xi_r(j)$ machen. Die folgende Annahme 1 dürfte recht allgemein sein und keine sehr einschränkenden Konsequenzen haben.

Annahme 1. Bei der in Kap. 242. gewählten Numerierung der CH_2 -Gruppen soll sich bei einer Kettenmolekel $X-(CH_2-CH_2)_n-X$ der Symmetrie C_{2h} die Funktion $\xi_r(j)$ schreiben lassen als

$$\xi_r(j) = \kappa_r^{n-j} \quad \text{mit} \quad \kappa_r < 1.$$

Damit schreiben wir also jedem Kettenglied eine konstante Abschwächung um den Faktor κ_r des Einflusses der Endgruppe zu. Das heisst z. B. in einem Modell, das den Einfluss der Endgruppen durch Polarisierbarkeitstensoren beschreibt, dass die Eigenwerte dieser Tensoren feldunabhängig sein sollen.

Damit und mit den Gl. (4-6 bis 4-13) lassen sich die Grössen $P'_{j,K}$ (vgl. Gl. (3-13)) als Linearkombinationen der folgenden vier geometrischen Summen schreiben:

$$S_1(j) = \frac{\pi}{2(n+1)} \sum_{i=1}^n \sin\left(\frac{\pi j i}{n+1}\right) = \frac{\pi}{2(n+1)} \frac{1 - (-)^j}{2} \cdot \sqrt{\frac{1+I}{1-I}},$$

$$S_2(j) = \frac{\pi}{2(n+1)} \sum_{i=1}^n (-)^i \sin\left(\frac{\pi j i}{n+1}\right) = \frac{\pi}{2(n+1)} - \frac{1 + (-)^{n+j}}{2} \cdot \sqrt{\frac{1-I}{1+I}},$$

¹⁴⁾ Zur Ableitung dieser Formeln muss man gewisse (rein mathematisch mögliche) pathologische Verhältnisse ausschliessen. In einem Modell, das den Einfluss der Endgruppen durch Polarisierbarkeitstensoren ausdrückt, muss man beispielsweise die physikalisch selbstverständliche Forderung stellen, dass die Eigenwerte dieser Tensoren alle nicht negativ sind.

¹⁵⁾ Die Vorzeichen von μ_r und η_r sind rein konventionell, wurden aber der Modellrechnung einer späteren Arbeit angepasst.

¹⁶⁾ Es ist durchaus denkbar, dass η_6 von Null verschieden ist, obwohl diese Grösse wohl immer sehr klein sein wird.

$$S_3(j) = \frac{\pi}{2(n+1)} \sum_{i=1}^n \kappa^i \sin\left(\frac{\pi j i}{n+1}\right) = \frac{\pi}{2(n+1)} \frac{1 - (-)^j \kappa^{n+1}}{2} \cdot \frac{2\kappa\sqrt{1-\Gamma^2}}{1 + \kappa^2 - 2\kappa\Gamma},$$

$$S_4(j) = \frac{\pi}{2(n+1)} \sum_{i=1}^n (-)^i k^i \sin\left(\frac{\pi j i}{n+1}\right) = -\frac{\pi}{2(n+1)} \frac{1 + (-)^{j+n} k^{n+1}}{2} \cdot \frac{2\kappa\sqrt{1-\Gamma^2}}{1 + \kappa^2 + 2\kappa\Gamma},$$

wobei

$$\Gamma = \Gamma(j) = \cos\left(\frac{\pi j}{n+1}\right).$$

Für den Fall, dass wir keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gruppenschwingungsarten hätten, wären die Quadrate der Grössen $P_{j,k}^v$ bereits proportional den Intensitäten. Diese Funktionen $(S_m)^2$ lassen bereits viele Rückschlüsse auf die zu erwartende Intensitätsverteilung zu.

In folgenden Arbeiten werden wir den Einfluss des Kristallgitters auf die Intensitäten behandeln und einige auf Grund eines Modelles gerechnete Intensitäten angeben und mit den experimentellen Resultaten vergleichen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 201).

Zusammenfassung.

Es wird eine im Prinzip exakte Theorie der Intensitäten des Infrarotspektrums einer Kettenmolekel der Formel $Y-(CH_2-CH_2)_n-Y$ der Symmetrie C_{2h} aufgestellt. Die für die praktische Auswertung notwendigen Approximationen werden diskutiert und Fehlerabschätzungen für $n \geq 8$ werden angegeben.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Erratum.

Helv. **39**, 951 (1956), Abhandlung Nr. 113 von *J. Büchi, A. Aebi, R. Bosshardt* und *E. Eichenberger*, 4. Zeile, lies: Dioxo-tetrahydro-pyridine (Persedon, VI) anstatt Dioxo-tetrahydro-pyrimidine (Persedon VI).