

Theoretische Überlegungen zur Wechselwirkung zwischen verschiedenen Schwingungstypen, 1. Mitt.:

Wechselwirkung zwischen Streckschwingungen und Ringwellungsschwingungen (ring-puckering vibrations)

Von

Jerzy Konarski

Abteilung für Photochemie, A. Mickiewicz-Universität Posen, Posen

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1969)

Es werden die Folgen der zwei Gleichgewichtszustände bei Ringwellungsschwingungen besprochen. Kopplung zwischen Streckschwingungen mit Deformationsschwingungen einerseits und Ringwellungsschwingungen andererseits muß zu der experimentell beobachteten Abweichung der differentiellen Spektrumsverschiebung führen. Die Frequenzen der Deformationsschwingungen nehmen ab, die der Ringwellungsschwingungen nehmen zu.

Theoretical Discussion of the Interaction between Different Types of Vibration, I.: Interaction between Stretching and Ring-Puckering-Vibrations

The consequences of the two equilibrium states in ring-puckering vibrations are discussed. Coupling between valence and deformation vibration on the one hand and ring-puckering vibrations on the other has to lead to the experimentally observed irregularity in differential spectrum progression; the deformation frequencies will decrease, and the ring-puckering frequencies will increase.

Einleitung

Vergleichende Untersuchungen von IR-Spektren erwiesen sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Bestimmung von Molekülstrukturen. Die Nützlichkeit der Methode liegt darin, daß eine Atomgruppe unabhängig von dem Atom, an das sie gebunden ist, stets in demselben Spektralgebiet absorbiert. Das gilt solange, als man die Kopplung zwischen den Schwingungen der betrachteten Gruppe und denen anderer Atome als ver-

nachlässigbar ansehen kann. Drückt man diesen Sachverhalt theoretisch aus, so bedeutet er, daß die Wellenfunktion der Molekülschwingung als ganzes als Produkt der Wellenfunktionen der Schwingungen der einzelnen Atomgruppierungen, die das Molekül aufbauen, angeschrieben werden kann.

Andererseits zeigten *Moffit* und *Liehr*¹ und unabhängig davon *Longouet-Higgins*² in ihrer Untersuchung des *Jahn—Teller*- und des *Renner*-Effekts, daß bestimmte Fälle von Entartung der Energiezustände eine spezifische Kopplung zwischen schnellen und langsamen Bewegungen, die sich in ihrer Energie stark unterscheiden, mit sich bringen können. Diese Effekte treten in Molekülen mit entarteten Elektronenniveaus auf und führen zur sogenannten Schwingkopplung (vgl. ³⁻⁶). Für diesen Effekt ist es eine notwendige Bedingung, daß die entartete schnellere Bewegung als parametrisch abhängig von der nichtentarteten langsameren Bewegung angenommen werden kann. Derartige Kopplung führt zu Aufspaltung und Aufweitung des energiereicheren Teils des Spektrums und kann die Auswahlregeln für die energiereicheren Übergänge beeinflussen.

Ringwellungsschwingungen

Die für eine derartige schnell—langsam-Kopplung notwendigen Voraussetzungen können auch bei Schwingungen im IR-Bereich auftreten und lassen sich für cyclische Kohlenwasserstoffe, cyclische und aliphatische Anhydride, Äther, Acetylene und Nitrile voraussagen. Bei den letzteren wiesen *Brown* und *Sheppard*⁷, wenn auch nur qualitativ, darauf hin, daß eine Kopplung zwischen Streck- und Deformationsschwingungen möglich ist. Ziel der vorliegenden Reihe von Veröffentlichungen ist es, die oben erwähnten Kopplungen zu besprechen.

Zuerst wollen wir die Effekte untersuchen, die durch die Kopplung der verschiedenen bei cyclischen Kohlenwasserstoffen auftretenden Schwingungen verursacht werden. In den IR-Spektren cyclischer Kohlenwasserstoffe lassen sich folgende Schwingungsarten unterscheiden: Streckschwingungen der CH₂-Gruppen, Streckschwingungen der C—C- und der C=C-Bindungen und verschiedene Deformationsschwingungen.

¹ *W. Moffit* und *A. D. Liehr*, *Physic. Rev.* **106**, 1195 (1957).

² *H. C. Longouet-Higgins*, *Adv. Spectr.* **2**, 429 (1961).

³ *A. Witkowski* und *W. Moffit*, *J. Chem. Physics* **33**, 872 (1960).

⁴ *A. Witkowski*, *Roczn. Chemii* **35**, 1409 (1961).

⁵ *R. E. Foulton* und *M. Guterman*, *J. Chem. Physics* **35**, 1059 (1961).

⁶ *J. Konarski*, *Acta physica Polon.* **30**, 251 (1966).

⁷ *J. K. Brown* und *N. Sheppard*, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 129 (1967).

Kürzlich wurde noch eine weitere Art von Schwingungen gefunden⁸⁻¹⁹, die mit Ringwellungsschwingung (ring-puckering) bezeichnet und von *Bell*²⁰ vorhergesagt wurde. *Bell* zeigte, daß ein ebener viergliedriger Ring eine Schwingung zeigen müßte, die mit der vierten Potenz von der Entfernung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage abhängen müßte. Das erste experimentelle Ergebnisse über diese Schwingungen erhielten *Chan* und Mitarb.^{8, 10} bei der Untersuchung des Mikrowellenspektrums des Trimethylenoxids. In Tab. 1 sind die seither auf Ringwellenschwingungen untersuchten Moleküle zusammengestellt. Kürzlich zeigten *Ueda* und *Shimanouchi*^{14, 19}, daß diese Schwingungen als schwache Differenzbanden in der Nachbarschaft der Streckschwingungen der CH₂-Gruppe zugänglich sind. Die Bande der Ringwellung liegt im Gebiet von 70 bis 200 cm⁻¹. Diese Form kann angenähert erhalten werden, wenn man die *Schrödinger*-gleichung mit dem Potential $V(x) = ax^4 + bx^2$ löst. Hierin ist x die Koordinate der Verschiebung aus der Ringebene; a und b sind für verschiedene Moleküle verschiedene empirische Konstanten, die sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus dem Spektrum ermitteln lassen (vgl.¹⁴). Bei manchen Verbindungen, wie z. B. dem 2,3-Dihydrofuran, ist der Wert des Koeffizienten positiv, was auf freie Ringwellungsschwingungen um die Ringebene hinweist, bei anderen, z. B. dem Trimethylenoxid, erhält man einen negativen Koeffizienten, der auf zwei Gleichgewichtsminima der Ringwellungsschwingungen schließen läßt, die beide außerhalb der Ringebene liegen. Berechnungen und Untersuchungen der Spektren^{14, 19} lieferten die Höhe der Potentialbarriere zwischen den beiden Gleichgewichtslagen. Diese Barrieren für die verschiedenen Moleküle sind in Tab. 1 aufgenommen.

⁸ *S. J. Chan, J. Zinn, J. Fernandez und W. D. Gwinn, J. Chem. Physics* **33**, 1643 (1960).

⁹ *A. Dauti, W. J. Lafferty und R. C. Lord, J. Chem. Physics* **33**, 294 (1960).

¹⁰ *S. J. Chan, T. R. Borgers, J. W. Russell, H. L. Strauss und W. D. Gwinn, J. Chem. Physics* **44**, 947 (1966).

¹¹ *J. R. Daring und R. C. Lord, J. Chem. Physics* **45**, 61 (1966).

¹² *T. R. Borgers und L. H. Strauss, J. Chem. Physics* **45**, 947 (1966).

¹³ *J. Laane und R. C. Lord, J. Chem. Physics* **47**, 4941 (1967).

¹⁴ *T. Ueda und T. Shimanouchi, J. Chem. Physics* **47**, 4042 (1967).

¹⁵ *T. Ueda und T. Shimanouchi, J. Chem. Phys.* **47**, 5018 (1967).

¹⁶ *J. Laane und R. C. Lord, J. Chem. Physics* **48**, 1508 (1968).

¹⁷ *W. H. Green und A. B. Harvey, J. Chem. Physics* **49**, 117 (1968).

¹⁸ *L. H. Sharpen und V. W. Laurie, J. Chem. Physics* **49**, 221 (1968).

¹⁹ *T. Ueda und T. Shimanouchi, J. Chem. Physics* **49**, 470 (1968).

²⁰ *R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. [London] A* **183**, 328 (1945).

Tabelle 1

Verbindung	Höhe der Barriere in cm^{-1}	Lage der Minima \AA	Ablenkungs- winkel	Lit.
Cyclobutanon	7 ± 2	—	0°	18
Trimethylenoxid	35 ± 5	—	0°	8, 16
Trimethylensulfid	274	—	28°	11
Silacyclobutanon	440 ± 3	—	$35,9^\circ$	16
Cyclobutanon	448 ± 18	$0,1636 \pm 0,0026$	34°	19
Cyclopenten	232 ± 5	$0,1161 \pm 0,0004$	$23,3^\circ$	16, 19, 21
2,3-Dihydrothiophen	206	—	—	14
2,3-Dihydrofuran	86,6	—	—	14, 15

Ableitung der Gleichung

In manchen Molekülen haben die Ringwellungsschwingungen zwei Gleichgewichtslagen außerhalb der Ringebene^{14, 19}. Das heißt, man hat zwei Formen eines Moleküls, die dieselben Streck- und Deformationsschwingungen, aber wechselseitig verschobene Gleichgewichtslagen aufweisen. Mit anderen Worten, die Streckschwingungen dieser cyclischen Kohlenwasserstoffe zeigen Entartung. Überdenken wir nun die oben geschilderte Situation. Wir haben zwei Zustände von Streckschwingungen, die durch die Wellenfunktionen $\psi_A(q; q_b, z)$ und $\psi_B(q; q_b, z)$ dargestellt werden. Diese Funktionen hängen von den diese Schwingungen beschreibenden Koordinaten q ab und parametrisch von den Variablen q_b der Deformationsschwingung und der Variablen z der Ringwellungsschwingung. Der vollständige *Hamiltonoperator* hat die Form

$$H = H_v + H_b + H_z + V(q, q_b) \quad (1)$$

Es bedeutet

H_v den Operator der kinetischen Energie der Streckschwingungen mit dem Wert $\sum_{i=1}^N T_{v_i}$; N ist die Zahl der möglichen Streckschwingungen;

H_b den Operator der kinetischen Energie der Deformationsschwingungen mit dem Wert $\sum_{i=1}^M T_{b_i}$; M ist die Zahl der möglichen Deformationsschwingungen des Moleküls;

H_z den Operator der kinetischen Energie der Ringwellungsschwingung;

V den Operator der potentiellen Energie der Streckschwingungen, der parametrisch von den Deformations- und Ringwellungsschwingungen abhängt.

²¹ L. H. Sharpen, J. Chem. Physics **48**, 3552 (1968).

Im betrachteten Fall läßt sich die Wellenfunktion folgendermaßen schreiben

$$\psi = \varphi_1(q_b, z) \psi_A(q; q_b, z) + \varphi_2(q_b, z) \psi_B(q; q_b, z) \quad (2)$$

mit

$$[T_{v_i} + V(q_i, q_{b_i}, z) - E(q_{b_i}, z)] \psi_A = 0 \quad (3)$$

und einer analogen Gleichung für ψ_B .

Läßt man den Operator (1) auf die Wellenfunktion (2) einwirken und nimmt an, daß zwischen den verschiedenen Valenzschwingungen keine Kopplung auftritt, so erhält man für die Funktionen φ_1 und φ_2 für die i -te Streckschwingung eine Gleichung der Form

$$\begin{pmatrix} T + E_i^A + W - E, & (T + E_i^B - E) S_i + W_n \\ (T + E_i^A - E) S_i + W_n, & T + E_i^B + W - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4)$$

Hierbei bedeutet

$S_i = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$ ein Überlappungsintegral der Streckschwingungen

$W = \langle \psi_A | T | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | T | \psi_B \rangle$

$W_n = \langle \psi_A | T | \psi_B \rangle$

$$T = H_b + H_z.$$

Das Potential der Deformations- und der Ringwellungsschwingungen ist durch die Eigenenergie der Streckschwingungen gegeben, die parametrisch von den Koordinaten der Deformationsschwingungen und der Ringwellungsschwingung abhängt. Entwickelt man diese Energie in der Nähe der Gleichgewichtslagen, so erhält man:

$$E_i^A = E_i^0 + \frac{1}{2} \left[\sum_j \left(\frac{\partial^2 E_i^A}{\partial q_{b_j}^2} \right)_{l_j^i} (q_{b_j}^i - l_j^i)^2 + 2 \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^2 E_i^A}{\partial q_{b_j} \partial q_{b_k}} \right)_{l_j^i, l_k^i} (q_{b_j}^i - l_j^i) (q_{b_k}^i - l_k^i) - \right. \\ \left. + 2 \sum_j \left(\frac{\partial^2 E_i^A}{\partial q_{b_j} \partial z} \right)_{l_j^i, z_0} (q_{b_j}^i - l_j^i) (z - z_0) + \left(\frac{\partial^2 E_i^A}{\partial z^2} \right)_{z_0} (z - z_0)^2 \right]$$

$$E_i^B = E_i^0 + \frac{1}{2} \left[\sum_j \left(\frac{\partial^2 E_i^B}{\partial q_{b_j}^2} \right)_{l_{1_j}^i} (q_{b_j}^i - l_{1_j}^i)^2 + 2 \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^2 E_i^B}{\partial q_{b_j} \partial q_{b_k}} \right)_{l_{1_j}^i, l_{1_k}^i} (q_{b_j}^i - l_{1_j}^i) (q_{b_k}^i - l_{1_k}^i) - \right. \\ \left. + 2 \sum_j \left(\frac{\partial^2 E_i^B}{\partial q_{b_j} \partial z} \right)_{l_{1_j}^i, -z_0} (q_{b_j}^i - l_{1_j}^i)^2 (z + z_0) + \left(\frac{\partial^2 E_i^B}{\partial z^2} \right)_{-z_0} (z - z_0)^2 \right]$$

Dabei bedeutet l_j^i den Gleichgewichtsabstand für die j -te Deformationsschwingung der i -ten Bindung und $+z_0$ und $-z_0$ die Gleichgewichtslagen für die Ringwellungsschwingung, die in bezug auf den Ring symmetrisch angeordnet ist (vgl. ¹⁴).

Die hier betrachteten Moleküle zeigen verschiedene Knickschwingungen der CH_2 - und der $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -Gruppen. Da diese Schwingungen der CH_2 -Gruppe nicht in derselben Ebene liegen wie die der $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -Gruppe, kann man die Kopplung zwischen ihnen vernachlässigen im Vergleich zur Kopplung zwischen den Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppe und der Ringwellungsschwingung. Es gilt daher

$$\left(\frac{\partial^2 E_i^A}{\partial q_{b_j} \partial q_{b_k}} \right) = \left(\frac{\partial^2 E_i^B}{\partial q_{b_j} \partial q_{b_k}} \right) = 0$$

und man erhält:

$$\begin{aligned} E_i^A &= E_i^0 + \frac{1}{2} \left[\sum_j k_j (q_{b_j}^i - l_j^i)^2 + 2 \sum_j s_j (q_{b_j}^i - l_j^i) (z - z_0) + \kappa (z - z_0)^2 \right] \\ E_i^B &= E_i^0 + \frac{1}{2} \left[\sum_j k_j (q_{b_j}^i - l_{1j}^i)^2 + 2 \sum_j s_j (q_{b_j}^i - l_{1j}^i) (z + z_0) + \kappa (z + z_0)^2 \right] \end{aligned} \quad (5)$$

wobei k_j , s_j und κ Kraftkonstanten sind.

Da die Ringwellungsschwingung in der Ebene senkrecht zum Ring auftritt, muß diese Schwingung am stärksten mit den Schwingungen koppeln, die in derselben Ebene liegen, d. h. mit den Verdrillungsschwingungen der CH_2 -Gruppe. Folglich geht Gl. (5) über in

$$\begin{aligned} E_A &= E_0 + \frac{1}{2} [k(q_b - l)^2 + (z - z_0)^2] + s(q_b - l)(z - z_0) \\ E_B &= E_0 + \frac{1}{2} [k(q_b - l_1)^2 + \kappa(z + z_0)^2] + s(q_b - l_1)(z + z_0) \end{aligned} \quad (5)$$

Wir wollen nun die nichtdiagonalen Matrixelemente der Gl. (4) betrachten. Dieses Element hängt vom Überlappungsintegral der Streck-schwingungswellenfunktion der beiden Strukturen ab.

Betrachten wir den Fall, daß die Energiebarriere zwischen A und B groß ist im Vergleich zur Energie des Deformationsschwingungsquantums. Das führt zu Gleichgewichtsminima von A und B, die weit entfernt voneinander liegen, und zu $S_i \ll 1$ und einem nichtdiagonalen Matrixelement von Gl. (4) $\ll 1$ und constans ist eine gute Näherung. Diese Annahme kann bei tiefen Temperaturen erfüllt sein, ist aber bei hohen Temperaturen sicherlich nicht mehr gültig. Trotzdem wollen wir sie beibehalten, da sie der einzige Schlüssel zur Lösung von Gl. (4) ist. Die Lösung des allgemeinen Falles würde eine numerische Berechnung erfordern, zu der die erforderlichen experimentellen Werte, wie Kraftkonstanten etc. nicht vorliegen. Mit der oben gemachten Annahme können die nichtdiagonalen Terme in Gl. (4) als Störung der diagonalen

Terme betrachtet werden. Wir müssen also jetzt das nichtgestörte Problem in folgender Form lösen:

$$\left\{ \mathbf{T} + \mathbf{E}_0 + \mathbf{W} + \frac{1}{2} [k(q_b - l)^2 + \varkappa(z + z_0)^2 + 2s(q_b - l)(z + z_0)] - \mathbf{E} \right\} \varphi_1 = 0$$

$$\left\{ \mathbf{T} + \mathbf{E}_0 + \mathbf{W} + \frac{1}{2} [k(q_b - l_1)^2 + \varkappa(z - z_0)^2 + 2s(q_b - l_1)(z - z_0)] - \mathbf{E} \right\} \varphi_2 = 0 \quad (6)$$

Wir führen neue Variable ein:

$$x = \left(\frac{m \omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} (q_b - l); \quad x_1 = x - l - l_1$$

$$y = \left(\frac{m \omega_1}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} (z + z_0); \quad y_1 = y - 2z_0$$

m und m_1 sind die reduzierten Massen für die Deformations- und die Ringwellungsschwingung,

$$k = m \frac{\omega^2}{2}; \quad \varkappa = m_1 \frac{\omega_1^2}{2}$$

Gl. (6) nimmt also die Form an:

$$\left\{ \frac{\hbar \omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) + \frac{\hbar \omega_1}{2} \left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) + Cxy \right\} \varphi_1 = \varepsilon \varphi_1$$

$$\left\{ \frac{\hbar \omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dx_1^2} + x_1^2 \right) + \frac{\hbar \omega_1}{2} \left(-\frac{d^2}{dy_1^2} + y_1^2 \right) + Cx_1y_1 \right\} \varphi_2 = \varepsilon \varphi_2 \quad (7)$$

dabei ist $\varepsilon = E - E_0 - W$; $C = \frac{s \hbar}{(m \omega^2 m_1 \omega_1^2)^{\frac{1}{2}}}$

Die Terme Cxy und Cx_1y_1 können als Störung der Drillschwingungen durch die Ringwellungsschwingung aufgefaßt werden und umgekehrt. Da sie keinen Beitrag zur Näherung erster Ordnung darstellen, formen wir Gl. (7) um und kehren zu einer unitären Transformation $\exp iU$ zurück, die so gewählt wird, daß wir Gleichungen ohne Störterm erhalten

$$\mathbf{H}' = e^{iU} \mathbf{H}_0 e^{iU} \approx \mathbf{H}_0 + i[\mathbf{H}_0, U] - \left(\frac{1}{2} \right) [[\mathbf{H}_0, U], U].$$

Dabei ist [] ein Kommutator.

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\hbar \omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) + \frac{\hbar \omega_1}{2} \left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right)$$

Weiters muß die Transformation noch die Bedingung erfüllen:

$$i[\mathbf{H}_0, U] = -Cxy.$$

Diese Bedingung wird durch die Funktion

$$U = -A (\hbar \omega x p_y - \hbar \omega_1 y p_x) \text{ erfüllt.}$$

Hier bedeutet

$$A = \frac{C}{\hbar^2 (\omega^2 - \omega_1^2)}$$

und p_x und p_y sind den entsprechenden Variablen x und y konjugierte Momente.

Berechnet man den Kommutator $[[H_0, U], U]$ und setzt in Gl. (8) ein, erhält man

$$\left\{ \frac{\hbar \omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + (1-f)x^2 \right) + \frac{\hbar \omega_1}{2} \left(-\frac{d^2}{dy^2} + (1+f)y^2 \right) \right\} \varphi_1 = \varepsilon \varphi_1$$

Ebenso erhält man aus (7)

$$\left\{ \frac{\hbar \omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dx_1^2} + (1-f)x_1^2 \right) + \frac{\hbar \omega_1}{2} \left(-\frac{d^2}{dy_1^2} + (1+f)y_1^2 \right) \right\} \varphi_2 = \varepsilon \varphi_2 \quad (9)$$

mit
$$f = \frac{C^2 \omega_1}{2\hbar(\omega^2 - \omega_1^2)}$$

Die Lösung des Systems von Gl. (9) ist

$$\varepsilon = \hbar \omega \sqrt{1-f} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_1 \sqrt{1+f} \left(m + \frac{1}{2} \right)$$

mit

$$\varphi_1 = N_n N_m \exp \left[-\frac{1}{2} (x_2^2 + y_2^2) \right] H_n(x_2) H_m(y_2)$$

$$\varphi_2 = N_n N_m \exp \left[-\frac{1}{2} (x_3^2 + y_3^2) \right] H_n(x_3) H_m(y_3);$$

dabei ist

$$\begin{aligned} x_2 &= \left[(1+f)^{1/2} \frac{m\omega}{\hbar} \right]^{1/2} (q_b - l) & x_3 &= \left[(1-f)^{1/2} \frac{m\omega}{\hbar} \right]^{1/2} (q_b - l_1) \\ y_2 &= \left[(1+f)^{1/2} \frac{m_1 \omega_1}{\hbar} \right]^{1/2} (z + z_0) & y_3 &= \left[(1+f)^{1/2} \frac{m_1 \omega_1}{\hbar} \right]^{1/2} (z - z_0) \end{aligned} \quad (10)$$

Dieses Ergebnis erlaubt folgende Schlüsse:

a) die parametrische Abhängigkeit der Streckschwingungen von den Deformationsschwingungen führt zu neuen effektiven Kraftkonstanten für die letzteren;

b) als Folge von Schwingungskopplung geben Schwingungen höherer Energie (in unserem Falle die Deformationsschwingungen) an solche niedrigerer Frequenzen (in unserem Falle die Ringwellungsschwingung) Energie ab. Wir fahren nun mit der Berechnung der Korrektur durch die nichtdiagonalen Terme fort. Wir erhalten

$$E^+ = E^0 + W + W_n \frac{\langle 1 | 2 \rangle}{1 + S_i \langle 1 | 2 \rangle} + \hbar \omega \sqrt{1-f} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_1 \sqrt{1+f} \left(m + \frac{1}{2} \right)$$

$$E^- = E^0 + W + W_n \frac{\langle 1 | 2 \rangle}{\langle 1 | 2 \rangle S_i - 1} + \hbar \omega \sqrt{1-f} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_1 \sqrt{1+f} \left(m + \frac{1}{2} \right)$$

hierbei ist

$$\begin{aligned} \langle 1 | 2 \rangle = N \int \int dz dq_b \exp \left[-\frac{1}{2} (a^2(z+z_0)^2 + (z-z_0)^2) \right] H_n(a(z+z_0)) \cdot \\ \cdot H_n(a(z-z_0)) \times \exp \left[-\frac{1}{2} (b^2(q_b-l)^2 + (q_b-l_1)^2) \right] H_m(b(q_b-l)) \cdot \\ \cdot H_m(b(q_b-l_1)) \end{aligned}$$

E^0 — Energie des Streckschwingungsüberganges

$$a = \left[(1+f)^{\frac{1}{2}} \frac{m_1 \omega_1}{\hbar} \right]^{\frac{1}{2}} \quad b = \left[(1-f)^{\frac{1}{2}} \frac{m \omega}{\hbar} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

N — Normalisierungskonstanten.

Das Integral $\langle 1 | 2 \rangle$ kann nach der Methode von Koide²² berechnet werden. Das Ergebnis lautet

$$\frac{(-1)^{n+m}}{a \cdot b} e^{-\frac{1}{2}(a^2 z_0^2 + \frac{1}{2} b^2 (l-l_1)^2)} L_n^0(2a^2 z_0^2) L_m^0\left(\frac{1}{2} b^2 (l-l_1)^2\right)$$

Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) die Wechselwirkung zwischen den beiden Gleichgewichtslagen der Ringwellungsschwingungen führt zu einer Aufspaltung der entarteten Niveaus der Ringwellungsschwingung;

b) die Größe der Aufspaltung hängt von der durch die nichtdiagonalen Elemente der Gl. (4) gegebenen Wechselwirkungsenergie ab, d. h., von dem Überlappungsintegral der Wellenfunktion für die Streckschwingung und den Überlappungsintegralen der Ringwellungsschwingungen.

Ziemlich ähnliche Überlegungen gelten für die Ramanübergänge nicht IR-aktiver Streckschwingungen, wie die Streckübergänge von

²² S. Koide, Z. Naturforsch. **15 a**, 123 (1960).

C—C. Diese hängen parametrisch von den C—C—C-Knieckschwingungen ab. Ihre Frequenz ist kleiner als die der C—H-Streckschwingungen. Die Differenzbanden von Streck-, Deformations- und Ringwellungsschwingungen dürften einfacher zu bemerken sein. Bisher sind jedenfalls noch keine experimentellen Ergebnisse vorhanden.

Auswahlregeln

Wir gehen nun zu den Auswahlregeln und den Intensitätsregeln über. Wir müssen drei Fälle unterscheiden:

- I) Übergänge zwischen Niveaus unterhalb der Barriere.
- II) Übergänge zwischen Niveaus unter- und oberhalb der Barriere.
- III) Übergänge zwischen Niveaus oberhalb der Barriere.

Ad I) Die Wellenfunktion für den Grundzustand ist

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \varphi_1 \psi_A^0 + \varphi_2 \psi_B^0 \\ \varphi_1 \psi_A^0 + \varphi_2 \psi_B^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1^0 \\ \phi_2^0 \end{pmatrix}$$

für den angeregten Zustand hingegen gilt

$$\psi^n = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \varphi_1 \psi_A^n + \varphi_2 \psi_B^n \\ \varphi_1 \psi_A^n - \varphi_2 \psi_B^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1^n \\ \phi_2^n \end{pmatrix}$$

Es können daher zwei Übergänge erfolgen. Die entsprechenden Dipolmomente sind

$$\begin{aligned} D_{0,kl}^1 &= (\delta_{nk} \delta_{ml} \mu_1 + \langle 1 | 2 \rangle \mu_2)^2 \\ D_{0,kl}^2 &= (\delta_{nk} \delta_{ml} \mu_1 - \langle 1 | 2 \rangle \mu_2)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Die Indices n und k bezeichnen den Grundzustand und den angeregten Zustand der Ringwellungsschwingung, die Indices m und l die der Deformationsschwingung.

$\mu_1 = (\psi_A^0 | \mu | \psi_A^n) = (\psi_B^0 | \mu | \psi_B^n)$ ist das Dipolmoment des Deformationsüberganges für die Zustände A und B, wogegen $\mu_2 = (\psi_A^0 | \mu | \psi_B^0)$ das Moment des Deformationsüberganges bei gleichzeitigem Übergang von A nach B und umgekehrt. Das Spektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Wie man aus den Formeln ablesen kann, entsprechen die größten Intensitäten Übergängen, die keine Änderung der Deformationsquantenzahl mit sich bringen. Trotzdem sind auch Übergänge mit einer solchen Änderung möglich, wenn auch mit viel geringerer Intensität.

Weiters sollte bei höheren Temperaturen das Deformationsspektrum auftreten, wenn die Anharmonizität der Übergänge signifikant ist. Jede aus harmonischen Deformationsniveaus stammende Linie sollte

dann von einer Linie geringerer Übergangsenergie, einer „heißen Bande“, begleitet sein. Diese Linie sollte bei tieferen Temperaturen verschwinden.

Ad II) Die Übergänge erfolgen von einem Zustand mit Kopplung zu einem Zustand ohne Kopplung. Der Grundzustand wird demnach durch die Wellenfunktion

$$\psi^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \varphi_1 \psi_A^0 + \varphi_2 \psi_B^0 \\ \varphi_1 \psi_A^0 - \varphi_2 \psi_B^0 \end{pmatrix}$$

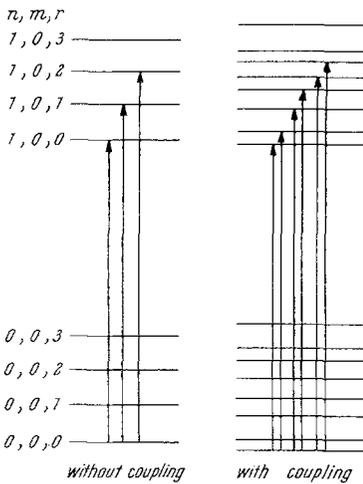


Abb. 1

Abb. 1. Vergleich des Spektrums mit Kopplung und ohne Kopplung. n = Quantenzahl der Streckschwingung, m = Quantenzahl der Deformationsschwingung, r = Quantenzahl der Ringwellungsschwingung

beschrieben, der angeregte Zustand durch

$$\psi^k = \varphi \psi_k^n \quad k = A, B$$

Daher sind folgende Übergänge möglich:

$$D_{0,kl}^1 = [(\varphi_1 | \varphi) + (\varphi_2 | \varphi)]^2 \mu_1^2$$

$$D_{0,kl}^2 = [(\varphi_1 | \varphi) - (\varphi_2 | \varphi)]^2 \mu_1^2$$

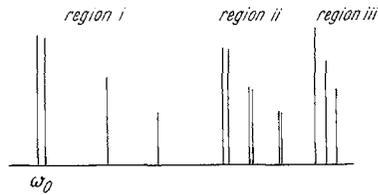


Abb. 2

Abb. 2. Theoretische Spektren für $S \leq 1$

da gilt $(\varphi_1 | \varphi) = \pm (\varphi_2 | \varphi)$, sind die Übergangsintensitäten beider Linien gleich und es treten entweder die Linien des einen oder des anderen Überganges auf.

Ad III) Die Übergänge liegen in einem Gebiet, wo keine Kopplung auftritt. Nach Gl. (10), in der man $f = 0$ annehmen kann, nimmt die Übergangsenergie im Vergleich zu der von a) ab und man erhält die üblichen Auswahlregeln für Schwingungsübergänge. Spektren für alle drei Fälle sind in Abb. 2 zusammengestellt.

Diskussion

Wir haben die Effekte der Kopplung zwischen Streck-, Deformations- und Ringwellungsschwingungen für den Fall des Vorliegens von

zwei Gleichgewichtslagen des Ringes besprochen. Weil keine Angaben über die verschiedenen Kraftkonstanten vorliegen, konnten wir nur eine vergleichende qualitative Untersuchung durchführen. Aus der Formel für die Energie läßt sich schließen, daß bei ebenen Ringen mit nur einer Gleichgewichtslage keine Kopplung auftreten sollte und das Differenzspektrum normal sein sollte, d. h., die Frequenzen wachsen allmählich, wenn man zu höher angeregten Ringwellungszuständen übergeht und die Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus abnehmen. Das ist tatsächlich der Fall beim 2,3-Dihydrofuran^{14, 15}, wo die beobachtete Bande wie folgt fortschreitet: 100,6, 117,1, 127,1, 138,5, 142,5, 148,9, 154,2 und 158,8 cm^{-1} . Es zeigt sich also eine normale Änderung, wenn sich die Abstände zwischen den Banden verringern. Tritt Kopplung auf, so sollte man die in Abb. 2 gezeigte Situation erwarten, nämlich drei verschiedene Gebiete. Im ersten sollten die Übergangsenergien größer sein als im dritten und es sollten zwei sprunghafte Änderungen der Intensitäten auftreten, wenn man nämlich zum zweiten Gebiet und dann wieder, wenn man zum dritten Gebiet übergeht. Diese Effekte wurden experimentell am Trimethylenoxid, am Cyclopenten, am Cyclobutan und an anderen Verbindungen^{15, 19} festgestellt, die zwei Gleichgewichtslagen für die Ringwellung besitzen. Für Übergänge, die unterhalb der Barriere liegen, die die beiden Gleichgewichtslagen trennt, z. B. beim Silacyclobutan¹⁶, läßt sich reguläre Progression der Bande vorhersagen.

Das theoretische Spektrum in Abb. 2 ähnelt dem Spektrum, das Ueda und Shimanouchi beobachteten¹⁹.

Überlegen wir noch die Folgen der Aufspaltung der Ringwellungsschwingungen. Für Streckerschwingungen erhalten wir zwei mögliche Übergänge. Eine von E_0^+ nach E_n^+ und eine zweite von E_0^- nach E_n^- . Wie wir aus Gl. (12) sehen, muß die Intensität dieser beiden Übergänge vergleichbar sein. Dieser Effekt wurde von vielen Autoren¹⁴⁻¹⁹ bei Streckerschwingungen der CH_2 -Gruppe beobachtet.

Dinhas, Gil-Av, Shabtai und *Altman*²³ fanden einen analogen Effekt, nämlich die Aufspaltung der Streckerschwingung der $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe an 3-Methylcyclobuten, 3-Methylcyclopenten und 3-Methylcyclohexen.

Die experimentellen Befunde lassen annehmen, daß die hier angenommene Kopplung tatsächlich auftritt.

Der Autor dankt Prof. Dr. *J. Wojtczak* für sein Interesse an dieser Arbeit und viele wertvolle kritische Hinweise.

²³ *S. Dinhas, E. Gil-Av, J. Shabtai* und *B. Altman*, *Spectrochim. Acta* **21**, 789 (1965).