

der Verschiebungspolarisation und der Orientierungspolarisation zustande kommt. Das andersartige dielektrische Verhalten der Azobenzolderivate und das Verhalten der höheren Azoxyanisol-Homologen ist jetzt voll verständlich. Über entsprechende Untersuchungen an diesen kristallinflüssigen Substanzen wird in Kürze berichtet werden^{16, 4}. Wir haben in der hier vorliegenden Arbeit die Theorie benutzt, um aus den gemessenen DK-Werten eine molekulare Größe, nämlich das permanente Dipolmoment und seine Orientierung im Molekül, zu gewinnen. Der

Erfolg beweist, daß es — umgekehrt — möglich ist, die Hauptwerte der statischen DK der nematischen Phase annähernd richtig zu berechnen, wenn die vollständigen elektrischen Daten des Moleküls und der nematische Ordnungsgrad gegeben sind (iteratives Verfahren wegen h und f).

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Freiburg/Br. durchgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Th. SCHMIDT, wir für seine freundliche Unterstützung hiermit vielmals danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für großzügige finanzielle Beihilfe ebenfalls zu großem Dank verbunden.

¹⁶ W. MAIER u. G. MEIER (in Vorbereitung).

Gruppentheoretische Betrachtungen zum Mikrowellenspektrum von Molekülen enthaltend zwei behindert drehbare Methylgruppen mit verschiedenen Kohlenstoffisotopen

Von H. DREIZLER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg
(Z. Naturforsch. 16 a, 477—484 [1961]; eingegangen am 28. Januar 1961)

Mit $C^{12}H_3SC^{13}H_3$ wird ein Typ eines asymmetrischen Moleküls mit zwei behindert drehbaren, symmetrischen Methylgruppen untersucht. Das Rotationsspektrum dieses Moleküls muß nach gruppentheoretischen Überlegungen Unterschiede gegenüber dem ebenfalls durch behinderte Rotation modifizierten Rotationsspektrum eines Moleküls etwa vom Typ des $(CH_3)_2CO$ aufweisen. Ausgehend vom exakten HAMILTON-Operator, der invariant gegen eine Gruppe von 18 Symmetrioperationen ist, werden der Entartungsgrad der Eigenwerte und die Auswahlregeln angegeben. Weiter werden über einen vereinfachten, näherungsweise gültigen HAMILTON-Operator die Aufspaltungsmuster der Rotationslinien, im äußersten Falle Quintetts, und die relativen Intensitäten der Komponenten der Multipletts abgeleitet. Die verwendeten Symmetriegruppen werden erläutert.

Eine vollständige Strukturanalyse eines Moleküls vom Typ des Dimethylsulfids¹, das als Beispiel gewählt wird, des Dimethyläthers² oder Acetons³ mit dreizähliger Symmetrie der drehbaren Gruppen verlangt die Untersuchung einer Reihe von isotypen Verbindungen. Dabei kommt der Kohlenstoffisotopie besondere Bedeutung zu, weil die Ersetzung der H durch D-Atome infolge wesentlicher Änderung der Nullpunktsschwingungsamplituden merkliche Fehler in den Strukturparametern verursacht, die bei der C^{13} -Substitution sicher weitaus kleiner sind. Da im allgemeinen die einfach C^{13} -substituierten Moleküle viel häufiger auftreten als die zweifach substituierten, wird man auch sie zweckmäßig zur Struktur-

aufklärung heranziehen, obwohl die einfache Substitution gewisse Komplikationen mit sich bringt, indem sich das Spektrum hinsichtlich des Aufspaltungsmusters der einzelnen Linien verändert, und weitere, wenn auch schwache Linien durch a-Übergänge erzeugt werden. Dies veranlaßte uns, allgemeine Überlegungen über den Aufbau des Rotationsspektrums von $C^{12}H_3SC^{13}H_3$ anzustellen. Das Spektrum dieses asymmetrischen Kreiselmoleküls ist wie bei allen derartigen Molekülen durch den Einfluß der beiden gehindert drehbaren Methylgruppen modifiziert. Gegenüber $C^{12}H_3SC^{12}H_3$, das eine C_{2v} -Konfigurationssymmetrie⁴ besitzt, ist die Konfigurationssymmetrie des einfach C^{13} -substituierten Moleküls je nach der

¹ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. W. MAIER, Z. Naturforsch. 15 a, 742 [1960].

² P. H. KASAI u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. 30, 1096 [1959].

³ J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. 31, 1562 [1959].

⁴ Private Mitteilung von Prof. R. J. MYERS über Symmetriestellung bei $(CH_3)_2O$ lassen bei $(CH_3)_2S$ gleiche Verhältnisse erwarten.



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 digitalized 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.

relativen Drehlage der H-Atome auf C_{1v} oder C_1 erniedrigt. Wegen der Symmetrierniedrigung lassen sich die theoretischen Überlegungen von SWALEN und COSTAIN und MYERS und WILSON JR.⁵, die eine C_{2v} - oder C_2 -Konfigurationssymmetrie voraussetzen, jeweils durch eine gewisse relative Drehlage der H-Atome bedingt, auf diesen Fall nicht anwenden. Da wir kürzlich einige Absorptionslinien von $CH_3S^{34}CH_3$ in natürlicher Konzentration ($S^{34} : S^{32} = 4 : 95$) mit unserem Spektrographen⁶ gefunden haben, dürfte es möglich sein, auch Absorptionslinien von $C^{12}H_3SC^{13}H_3$ in natürlicher Konzentration ($C^{13} : C^{12} = 1 : 99$) zu registrieren. Damit kann man sich möglicherweise die aufwendige künstliche Isotopen-substitution ersparen.

Hamilton-Operator

Es wird angenommen, daß der Rumpf C-S-C (frame) des Moleküls und die beiden Methylgruppen (tops) in sich starr sind, die Methylgruppen sich gegen den Rumpf, und das Molekül sich als Ganzes drehen können. Die Rotationsenergie eines solchen Gebildes ist nach CRAWFORD⁷:

$$2T = I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2 + I_\alpha \dot{\alpha}_1^2 + I_\alpha \dot{\alpha}_2^2 \quad (1)$$

$$+ 2I_\alpha \dot{\alpha}_1 (\lambda_{1x} \omega_x + \lambda_{1z} \omega_z) + 2I_\alpha \dot{\alpha}_2 (\lambda_{2x} \omega_x + \lambda_{2z} \omega_z).$$

Hierbei sind I_x , I_y und I_z die Hauptträgheitsmomente um die Hauptträgheitsachsen x , y und z (Abb. 1), I_α das Hauptträgheitsmoment einer Methylgruppe um die Achse der inneren Rotation, das durch die C^{13} -Substitution nicht verändert wird,

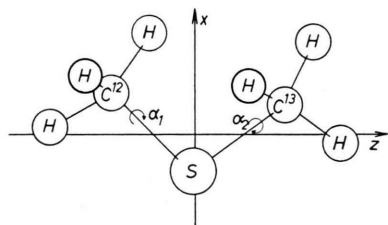


Abb. 1. Orientierung der Hauptträgheitsachsen und Drehwinkel im Dimethylsulfid (Einfluß der einfachen C^{13} -Substitution ist übertrieben dargestellt).

$\dot{\alpha}_1$ und $\dot{\alpha}_2$ die Winkelgeschwindigkeiten der Methylgruppen um die Achsen der inneren Rotation und λ_{1x} , λ_{1z} , λ_{2x} und λ_{2z} die Richtungskosinus zwischen

den Achsen der inneren Rotation und den Hauptträgheitsachsen x und z .

In Gl. (1) ist bereits enthalten, daß die Trägheitsmomente der beiden Methylgruppen gleich sind:

$$I_{\alpha_1} = I_{\alpha_2} = I_\alpha$$

und daß C-S-C und die Achsen der inneren Rotation koplanar sind, was

$$\lambda_{1y} = \lambda_{2y} = 0$$

zur Folge hat.

Mit den konjugierten Drehimpulsen

$$P_x = \partial T / \partial \omega_x = I_x \omega_x + I_\alpha (\dot{\alpha}_1 \lambda_{1x} + \dot{\alpha}_2 \lambda_{2x}),$$

$$P_y = \partial T / \partial \omega_y = I_y \omega_y,$$

$$P_z = \partial T / \partial \omega_z = I_z \omega_z + I_\alpha (\dot{\alpha}_1 \lambda_{1z} + \dot{\alpha}_2 \lambda_{2z}), \quad (2)$$

$$p_1 = \partial T / \partial \dot{\alpha}_1 = I_\alpha \dot{\alpha}_1 + I_\alpha (\omega_x \lambda_{1x} + \omega_z \lambda_{1z}),$$

$$p_2 = \partial T / \partial \dot{\alpha}_2 = I_\alpha \dot{\alpha}_2 + I_\alpha (\omega_x \lambda_{2x} + \omega_z \lambda_{2z}).$$

erhält man nach der Methode von CRAWFORD⁷, die die Inversion des fünffreihigen Trägheitstensors in vereinfachter Weise gestattet, aus (1) die kinetische Energie als Funktion der konjugierten Drehimpulse und damit in üblicher Weise⁸ den HAMILTON-Operator der kinetischen Energie, indem man P_x , P_y usw. als Drehimpulsoperatoren auffaßt:

$$T = B_x P_x^2 + C P_y^2 + A_z P_z^2 - D (P_x P_z + P_z P_x)$$

$$+ F_1 p_1^2 + F_2 p_2^2 + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) \quad (3)$$

$$- 2 Q_{1x} P_x p_1 - 2 Q_{2x} P_x p_2 - 2 Q_{1z} P_z p_1$$

$$- 2 Q_{2z} P_z p_2.$$

Die Bezeichnung der Koeffizienten der Drehimpulsoperatoren wurde in Anlehnung an SWALEN und COSTAIN³ gewählt. Die Koeffizienten enthalten die Faktoren \hbar^2/i und haben folgende Werte:

$$B_x = (\hbar^2/2) (I_z r_z / \delta), \quad A_z = (\hbar^2/2) (I_x r_x / \delta),$$

$$C = (\hbar^2/2) (1/I_y), \quad D = (\hbar^2/2) (I_\alpha A / \delta),$$

$$F_i = (\hbar^2/2) I_\alpha$$

$$\cdot [1 + (\lambda_{ix}^2 I_\alpha I_z r_z + \lambda_{iz}^2 I_\alpha I_x r_x - 2 \lambda_{ix} \lambda_{iz} I_\alpha^2 A) / \delta],$$

$$F' = (\hbar^2/2) I_\alpha \quad i=1, 2$$

$$\cdot [(\lambda_{1x} \lambda_{2x} I_\alpha I_z (2 r_z - 1) + \lambda_{1z} \lambda_{2z} I_\alpha I_x (2 r_x - 1)) / \delta],$$

$$Q_{ix} = (\hbar^2/2) [(\lambda_{ix} I_z r_z - \lambda_{iz} I_\alpha A) / \delta], \quad (4)$$

$$Q_{iz} = (\hbar^2/2) [(\lambda_{iz} I_x r_x - \lambda_{ix} I_\alpha A) / \delta], \quad i=1, 2$$

$$r_x = 1 - (I_\alpha / I_x) (\lambda_{1x}^2 + \lambda_{2x}^2), \quad A = \lambda_{1x} \lambda_{1z} + \lambda_{2x} \lambda_{2z},$$

$$r_z = 1 - (I_\alpha / I_z) (\lambda_{1z}^2 + \lambda_{2z}^2), \quad \delta = I_x r_x I_z r_z - I_\alpha^2 A^2.$$

⁵ R. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

⁶ Eine Veröffentlichung über den Mikrowellenspektrographen und über $(CH_3)_2S$ durch H. D. RUDOLPH befindet sich in Vorbereitung.

⁷ B. L. CRAWFORD JR., J. Chem. Phys. **8**, 273 [1940].

⁸ C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

Geht man zu der C_{2v} -Konfigurationssymmetrie³ zurück, so ist

$$\lambda_{1x} = \lambda_{2x} = \lambda_x, \quad \lambda_{1z} = -\lambda_{2z} = \lambda_z$$

zu setzen, womit $A=0$ und alle obigen Größen in die von SWALEN und COSTAIN angegebenen übergehen. Bei F_i und F' ist dazu eine Umformung der Ausdrücke notwendig.

Für die potentielle Energie setzen wir entsprechend SWALEN und COSTAIN, dort Gl. (5),

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2} V_1 (1 - \cos 3 \alpha_1) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 3 \alpha_2) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 + V'_{12} \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2. \quad (5)$$

$$\begin{array}{llll} E: & \Theta \rightarrow \Theta, & \Phi \rightarrow \Phi, & \gamma \rightarrow \gamma, \\ & (P_x \rightarrow P_x, & P_y \rightarrow P_y, & P_z \rightarrow P_z, \\ C'_{2y}: & \Theta \rightarrow \pi - \Theta, & \Phi \rightarrow \Phi + \pi, & \gamma \rightarrow \pi - \gamma, \\ & (P_x \rightarrow -P_x, & P_y \rightarrow P_y, & P_z \rightarrow -P_z, \end{array}$$

(modifizierte Symmetrietransformation der Vierergruppe V);

$$\begin{array}{llll} C_{31}^n: & \Theta \rightarrow \Theta, & \Phi \rightarrow \Phi, & \gamma \rightarrow \gamma, \\ & (P_x \rightarrow P_x, & P_y \rightarrow P_y, & P_z \rightarrow P_z, \\ C_{32}^m: & \Theta \rightarrow \Theta, & \Phi \rightarrow \Phi, & \gamma \rightarrow \gamma, \\ & (P_x \rightarrow P_x, & P_y \rightarrow P_y, & P_z \rightarrow P_z, \end{array}$$

Θ , Φ und γ sind hierbei die EULERSchen Winkel, die die Lage des molekülfesten Hauptachsensystems gegenüber einem raumfesten Koordinatensystem beschreiben. Die Gruppe 18, die eine Untergruppe von $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ ist, enthält folgende Elemente, die durch Kombination der oben genannten entstehen. (Die mit einer Klammer zusammengefaßten Elemente gehören jeweils einer Klasse an, die mit dem jeweils ersten Element gekennzeichnet wird.)

$$(E), (C_{31}, C_{31}^2), (C_{32}, C_{32}^2), (C_{31} C_{32}, C_{31}^2 C_{32}^2), (C_{31}^2 C_{32}, C_{31} C_{32}^2), (C'_{2y}, C'_{2y} C_{31}, C'_{2y} C_{31}^2, C'_{2y} C_{32}, C'_{2y} C_{32}^2, C'_{2y} C_{31} C_{32}, C'_{2y} C_{31}^2 C_{32}^2, C'_{2y} C_{31} C_{32}, C'_{2y} C_{31} C_{32}^2).$$

Die sechs Klassen lassen sechs irreduzible Repräsentationen erwarten, wovon zwei die Dimension 1, vier die Dimension 2 haben⁹. Die in Tab. 1 angegebene Charaktertafel läßt sich aus der Charaktertafel von $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ ableiten, da allgemeine Beziehungen zwischen Gruppe und Untergruppe bestehen. Man er-

Die Substitution von C^{13} dürfte die Größe der Potentialkoeffizienten V_1 und V_2 kaum verändern, weshalb wir wieder

$$V_1 = V_2 = V$$

setzen. Gleichfalls dürften auch V_{12} und V'_{12} unabhängig von einer C^{13} -Substitution sein.

Symmetrie des exakten HAMILTON-Operators

Der HAMILTON-Operator der kinetischen und potentiellen Energie (3) + (5) ist invariant gegen eine Gruppe von 18 Symmetrietransformationen (Gruppe 18), deren erzeugende Elemente folgende Transformationen bewirken (vgl. auch Anm.⁵):

$$\begin{array}{llll} \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, & \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 \\ p_1 \rightarrow p_1, & p_2 \rightarrow p_2; \\ \alpha_1 \rightarrow -\alpha_1, & \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2 \\ p_1 \rightarrow -p_1, & p_2 \rightarrow -p_2; \end{array} \quad (6)$$

hält sie mit den bei LITTLEWOOD¹⁰ angegebenen Relationen:

	E	$2 C_{31}$	$2 C_{32}$	$2 C_{31} C_{32}$	$2 C_{31}^2 C_{32}$	$9 C'_{2y}$
A	1	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1	-1
E_α	2	-1	-1	-1	2	0
E_β	2	-1	-1	2	-1	0
E_γ	2	2	-1	-1	-1	0
E_δ	2	-1	2	-1	-1	0

Tab. 1. Charaktertafel der Gruppe 18.

Die Eigenfunktionen des exakten HAMILTON-Operators (3) + (5) bilden eine Basis der sechs Repräsentationen und sind den nichtentarteten Spezies A oder B oder den zweifachentarteten Spezies E_α , E_β , E_γ oder E_δ zugeordnet, was bedeutet, daß es nur einfach- oder zweifachentartete Eigenwerte gibt. Vierfachentartete Eigenwerte, wie sie bei C_{2v} -Konfigurationssymmetrie auftreten, sind in diesem Fall nicht vorhanden⁵.

⁹ H. MARGENAU u. G. M. MURPHY, The Mathematics of Physics and Chemistry, D. van Nostrand Co., New York 1956.

¹⁰ D. E. LITTLEWOOD, The Theory of Group Characters and Matrix Representations of Groups, Clarendon Press, Oxford 1950.

Zwischen der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und der Gruppe 18 bestehen die in Tab. 2 aufgeführten Korrelationen¹¹:

Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$		Gruppe 18
nach SWALEN und COSTAIN	nach MYERS und WILSON	
A	$A_1 A_1$	A
B_z^*	$A_2 A_1$	B
B_y^*	$A_2 A_2$	A
B_x	$A_1 A_2$	B
E_1	$A_1 E$	E_α
E_2	$A_2 E$	E_α
E_3	$E A_1$	E_β
E_4	$E A_2$	E_β
Q	$E E$	$E_\gamma + E_\delta$

Tab. 2. Korrelationstafel für die Spezies der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und der Gruppe 18. * Die Speziesbezeichnungen sind gegenüber SWALEN und COSTAIN im Sinne der Tab. II von MYERS und WILSON vertauscht.

Die Tafel (Tab. 2) kann man benutzen, um die Multiplikationstafel der Spezies für die Gruppe 18 (Tab. 3) aus der der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ abzuleiten, was auch direkt mit Hilfe der Charaktertafel der Gruppe 18 (Tab. 1) möglich ist. Die Multiplikationstafel ist bei der Ableitung der Auswahlregeln von Nutzen, da diese Regeln auf den Multiplikationseigenschaften der Spezies beruhen.

Das Dipolmoment des Moleküls hat eine Komponente in x -Richtung – Spezies B – und eine dem Betrage nach sicher kleinere in z -Richtung – ebenfalls Spezies B . Es ergeben sich mit Tab. 3 folgende Auswahlregeln:

$$A \longleftrightarrow B, \quad E_\alpha \longleftrightarrow E_\alpha, \quad E_\beta \longleftrightarrow E_\beta, \\ E_\gamma \longleftrightarrow E_\gamma, \quad E_\delta \longleftrightarrow E_\delta. \quad (7)$$

Die bisherigen Betrachtungen ergaben die Symmetrieeigenschaften der exakten Eigenfunktionen, den Entartungsgrad der Eigenwerte und die Auswahlregeln. Eine explizite exakte Lösung von (3)

+ (5) ist aber nicht möglich. Deshalb läßt sich eine Zuordnung von Quantenzahlen zu den Symmetriespezies nur mit einer Betrachtung eines angenäherten HAMILTON-Operators erbringen, dessen Eigenfunktionen sich angeben und als Ausgangsfunktionen für eine Störungsrechnung verwenden lassen.

Symmetrie des angenäherten Hamilton-Operators

Wir gehen von folgendem angenäherten HAMILTON-Operator aus:

$$H = B_x P_x^2 + C P_y^2 + A_z P_z^2 \quad (8) \\ + F_1 p_1^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_1) \\ + F_2 p_2^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_2),$$

der sich in $H = H_r + H_{t_1} + H_{t_2}$

separieren läßt. Hierbei beschreibt H_r die Gesamtdrehung eines asymmetrischen Kreisel, H_{t_1} die innere, gehinderte Rotation der ersten und H_{t_2} die der zweiten Methylgruppe.

Es ist $H_{t_1} \neq H_{t_2}$, da $F_1 \neq F_2$ *.

H_r hat die Symmetrie der gewöhnlichen Vierergruppe: (E) , (C_{2x}) , (C_{2y}) , (C_{2z}) , die nur auf die EULERSchen Winkel und auf die Drehimpulskomponenten P_x , P_y und P_z , aber nicht auf die übrigen Koordinaten wirkt. H_{t_1} und H_{t_2} haben jeweils die Symmetrie einer Gruppe, die zu C_{3v} isomorph ist. Ihre Elemente sind:

$$(E: \alpha_i \rightarrow \alpha_i, \quad p_i \rightarrow p_i), \\ (C_{3i}: \alpha_i \rightarrow \alpha_i + 2\pi/3, \quad p_i \rightarrow p_i, \\ C_{3i}^2: \alpha_i \rightarrow \alpha_i + 4\pi/3, \quad p_i \rightarrow p_i), \quad i=1, 2 \quad (9) \\ (\sigma_i: \alpha_i \rightarrow -\alpha_i, \quad p_i \rightarrow -p_i, \\ \sigma_i C_{3i}: \alpha_i \rightarrow -\alpha_i - 2\pi/3, \quad p_i \rightarrow -p_i, \\ \sigma_i C_{3i}^2: \alpha_i \rightarrow -\alpha_i - 4\pi/3, \quad p_i \rightarrow -p_i).$$

Die EULERSchen Winkel, der jeweils nicht betrach-

	A	B	E_α	E_β	E_γ	E_δ
A	A	B	E_α	E_β	E_γ	E_δ
B	B	A	E_α	E_β	E_γ	E_δ
E_α	E_α	E_α	$A + B + E_\alpha$	$E_\gamma + E_\delta$	$E_\beta + E_\delta$	$E_\beta + E_\gamma$
E_β	E_β	E_β	$E_\gamma + E_\delta$	$A + B + E_\beta$	$E_\alpha + E_\delta$	$E_\alpha + E_\gamma$
E_γ	E_γ	E_γ	$E_\beta + E_\delta$	$E_\alpha + E_\delta$	$A + B + E_\gamma$	$E_\alpha + E_\beta$
E_δ	E_δ	E_δ	$E_\beta + E_\gamma$	$E_\alpha + E_\gamma$	$E_\alpha + E_\beta$	$A + B + E_\delta$

Tab. 3. Multiplikationstafel der Spezies von Gruppe 18.

¹¹ E. B. WILSON JR., J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, New York 1955.

* Die Ergebnisse der Betrachtung sind teilweise nur bei einem merklichen Unterschied von F_1 und F_2 (gemessen am Auflösungsvermögen des Spektrographen) festzustellen.

$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$			E	$4 C_{31}$	$2 C_{31} C_{32}$	$2 C_{31} C_{32}^2$	$3 C_{2x} C_{31} C_{32}^2$	$6 C_{2x} C_{31}$	$3 C_{2x} C_{31} C_{32}$	$6 C_{2x} C_{31}$	$9 C_{2y}$
$C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$			E	$4 C_{31} C_{32}$	$2 C_{32}$	$2 C_{31}$	$3 \sigma_1$	$6 \sigma_1 C_{32}$	$3 \sigma_2$	$6 \sigma_2 C_{31}$	$9 \sigma_1 \sigma_2$
A	$A_1 A_1$	$A_1^{(1)} A_1^{(2)}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_z	$A_2 A_1$	$A_2^{(1)} A_1^{(2)}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1
B_y	$A_2 A_2$	$A_2^{(1)} A_2^{(2)}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
B_x	$A_1 A_2$	$A_1^{(1)} A_2^{(2)}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
E_1	$A_1 E$	$A_1^{(1)} E^{(2)}$	2	-1	-1	2	2	-1	0	0	0
E_2	$A_2 E$	$A_2^{(1)} E^{(2)}$	2	-1	-1	2	-2	1	0	0	0
E_3	$E A_1$	$E^{(1)} A_1^{(2)}$	2	-1	2	-1	0	0	2	-1	0
E_4	$E A_2$	$E^{(1)} A_2^{(2)}$	2	-1	2	-1	0	0	-2	1	0
Q	EE	$E^{(1)} E^{(2)}$	4	1	-2	-2	0	0	0	0	0

Tab. 4. Charaktertafel der isomorphen Gruppen $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ nach Anm. 3.
(Die Spalten 2 und 3 geben keine Korrelationen zwischen den Gruppen.)

tete Torsionswinkel α_j mit $j \neq i$ und die entsprechenden Drehimpulskomponenten werden von den Symmetrieeoperationen nicht betroffen. Da die Elemente der drei Gruppen Transformationen verschiedener separierter Koordinaten sind, die Elemente

also vertauschbar sind, sie weiterhin nur das Einheitselement gemeinsam haben, lassen sich die Gruppen zu einem direkten Produkt $V \times C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ vereinigen, wovon das Teilprodukt $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ mit den erzeugenden Elementen

$$\begin{aligned}
 E: & \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, & \alpha_2 \rightarrow \alpha_2, & p_1 \rightarrow p_1, & p_2 \rightarrow p_2; \\
 \sigma_1: & \alpha_1 \rightarrow -\alpha_1, & \alpha_2 \rightarrow \alpha_2, & p_1 \rightarrow -p_1, & p_2 \rightarrow p_2; \\
 \sigma_2: & \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, & \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2, & p_1 \rightarrow p_1, & p_2 \rightarrow -p_2; \\
 C_{31}^n: & \alpha_1 \rightarrow \alpha_1 + (2\pi n/3), & \alpha_2 \rightarrow \alpha_2, & p_1 \rightarrow p_1, & p_2 \rightarrow p_2; \\
 C_{32}^m: & \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, & \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + (2\pi m/3), & p_1 \rightarrow p_1, & p_2 \rightarrow p_2;
 \end{aligned} \quad n, m = 1, 2 \quad (10)$$

folgende Klasseneinteilung der 36 Elemente hat:

$$\begin{aligned}
 (E), (C_{31}, C_{31}^2), (C_{32}, C_{32}^2), (C_{31} C_{32}, C_{31}^2 C_{32}^2, C_{31}^2 C_{32}, C_{31} C_{32}^2), \\
 (\sigma_1 \sigma_2, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}^2, \sigma_1 \sigma_2 C_{32}, \sigma_1 \sigma_2 C_{32}^2, \sigma_1 \sigma_2 C_{31} C_{32}, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_1 \sigma_2 C_{31} C_{32}^2), \\
 (\sigma_1, \sigma_1 C_{31}, \sigma_1 C_{31}^2), (\sigma_1 C_{32}, \sigma_1 C_{32}^2, \sigma_1 C_{31} C_{32}, \sigma_1 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_1 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_1 C_{31} C_{32}^2), \\
 (\sigma_2, \sigma_2 C_{32}, \sigma_2 C_{32}^2), (\sigma_2 C_{31}, \sigma_2 C_{31}^2, \sigma_2 C_{31} C_{32}, \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_2 C_{31} C_{32}^2).
 \end{aligned}$$

Die Gruppe $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ ist isomorph zu $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ eine Untergruppe der Gruppe III von MYERS und WILSON und eine Obergruppe von Gruppe 18. Die Charaktertafel gibt Tab. 4.

Die Eigenfunktionen Ψ von (8) sind ein Produkt aus den Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisel und den Eigenfunktionen der inneren Rotation, die Eigenlösungen zweier verschiedener MATHIEUScher Differentialgleichungen sind.

$$\Psi = \Psi_r \Psi_{t_1} \Psi_{t_2}. \quad (11)$$

Unterwirft man die Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisel den Symmetrieeoperationen der Gruppe 18, so stellt man fest, daß die in Tab. 5 auf-

geführten Korrelationen bestehen (vgl. auch Tab. II aus Anm. 5 und Tab. 2):

$K-K_+$ für $I_y > I_x > I_z$	Gruppe V	Gruppe 18
ee	A	A
eo	B_z	B
oe	B_y	A
oo	B_x	B

Tab. 5. Korrelationen der Spezies von Gruppe 18 und V und Zuordnung der $K-K_+$ -Termbezeichnungen.

Die erste Spalte in Tab. 5 gibt an, wie die $K-K_+$ -Termbezeichnung¹² für den Fall $I_y > I_x > I_z$, der bei

¹² G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. 11, 27 [1943].

(CH₃)₂S gegeben ist, den Gruppenspezies zuzuordnen ist.

Die Eigenfunktionen von $H_{t_1} + H_{t_2}$ sind ¹³:

$$\Psi_{t_1} \cdot \Psi_{t_2} \equiv U_{v_1 \sigma_1} U_{v_2 \sigma_2} \quad v_j = 0, 1, 2, \dots; \\ \sigma_j = 0, +1, -1$$

mit

$$U_{v_j 0}(\alpha_j) = \sum_{k=0}^{\infty} D_k^{v_j} \begin{cases} \cos 3k\alpha_j & \text{wenn } v_j \text{ gerade;} \\ \sin 3k\alpha_j & \text{wenn } v_j \text{ ungerade;} \end{cases} \\ U_{v_j+1}(\alpha_j) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k^{v_j} e^{i(3k+1)\alpha_j}; \quad (12) \\ U_{v_j-1}(\alpha_j) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k^{v_j} e^{-i(3k+1)\alpha_j}.$$

Zunächst kann man den Fall betrachten, daß der Operator (8) das Molekül schon genau genug beschreibt, was im Grenzfall sehr hohen Potentials V allgemein erfüllt ist ¹⁴. Mit Hilfe der Charaktertafel Tab. 5 läßt sich ableiten, welchen Spezies die Torsionsfunktionen $U_{v_1 \sigma_1} \cdot U_{v_2 \sigma_2}$, die Basisfunktionen der Gruppe $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ darstellen, zuzuordnen sind (Tab. 6, Spalte 1 und 2). Die 3. Spalte von Tab. 6 gibt die Korrelation zwischen der Gruppe $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und der Gruppe 18, die verschieden von der in Tab. 2 angegebenen zwischen der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und der Gruppe 18 ist, da sich unterschiedliche Klassen von $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ in die Klassen von Gruppe 18 aufteilen. Aus Tab. 6 läßt sich für den Torsionsgrundzustand entnehmen, daß ein einfach-, ein vierfachentarteter und zwei zweifachentartete Zustände vorhanden sind. Durch Kombination (Tab. 3) mit den Rotationszuständen ergibt sich eine Quartettstruktur der Rotationszustände von Molekülen im Torsionsgrundzustand:

Rotationszustände ee und oe:

$$A \times \{A + (E_\alpha + E_\beta) + E_\gamma + E_\delta\} \\ = A + (E_\alpha + E_\beta) + E_\gamma + E_\delta,$$

Rotationszustände eo und oo: (13)

$$B \times \{A + (E_\alpha + E_\beta) + E_\gamma + E_\delta\} \\ = B + (E_\alpha + E_\beta) + E_\gamma + E_\delta.$$

Zur Formulierung verwendeten wir die korrelierten Spezies der Gruppe 18, damit die Veränderun-

gen beim Übergang zu höheren Näherungen deutlicher werden. Bei den Rotationslinien ist in dieser Näherung die Quartettstruktur nicht vorhanden, da gleiche Rotationsübergänge von Molekülen in Torsionszuständen verschiedener Spezies zusammenfallen. Ist hingegen das Potential V in einem solchen Maße erniedrigt, daß (8) durch die Wechselwirkungsoperatoren ¹⁵

$$2Q_{1x}P_xp_1, \quad 2Q_{2x}P_xp_2, \quad 2Q_{1z}P_zp_1, \quad 2Q_{2z}P_zp_2$$

ergänzt werden muß, so kann man die Symmetrie des HAMILTON-Operators (8) erhalten, indem man nur rein quadratische Anteile der Störungsausdrücke berücksichtigt, die von den genannten Wechselwirkungsoperatoren herrühren. Wenn diese Näherung hinreicht, zeigt sich die Quartettstruktur auch bei den Rotationslinien, da man die Wechselwirkung durch effektive Rotationskonstanten berücksichtigen kann, die dann von den Torsionsspezies abhängen ³.

Termbezeichnung der Torsionsfunktionen $v_1 \quad \sigma_1 \quad v_2 \quad \sigma_2$				Gruppe $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$	Gruppe 18
0	0	0	0	$A_1^{(1)} A_1^{(2)}$	A
0	1	0	1		$E_\alpha + E_\beta$
0	-1	0	-1	$E^{(1)} E^{(2)}$	
0	1	0	-1		
0	-1	0	1		
0	0	0	1	$A_1^{(1)} E^{(2)}$	E_γ
0	0	0	-1		E_δ
0	1	0	0	$E^{(1)} A_1^{(2)}$	
0	-1	0	0		

Tab. 6. Korrelationen der Spezies der Gruppe $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und der Gruppe 18 und Zuordnung der v - σ -Termbezeichnung der Torsionsfunktionen.

Sind aber lineare oder gemischtquadratische Anteile der Störungsrechnung zu berücksichtigen, so erniedrigt sich die Symmetrie auf die der Gruppe 18. Man erhält, indem man die Funktionen

$$\Psi = \Psi_r \Psi_{t_1} \Psi_{t_2}$$

als Ausgangsfunktionen der Störungsrechnung jetzt auf die Gruppe 18 reduziert, eine Quintettstruktur der Rotationszustände von Molekülen im Torsions-

¹³ D. R. HERSCHBACH, Tables for the Internal Rotation Problem, Dept. of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass. 1957.

¹⁴ Die dann meist verwendeten Linearkombinationen HERMITEScher Funktionen haben die gleichen Symmetrieeigenschaften wie $U_{v_1 \sigma_1} U_{v_2 \sigma_2}$.

¹⁵ Der Operator $D(P_x P_z + P_z P_x)$ kann durch eine vorausgehende Drehung des Koordinatensystems beseitigt werden, der Operator $F'(p_1 p_2 + p_2 p_1)$ wurde bei den bisherigen Arbeiten über den hier behandelten Molekültyp noch nicht direkt in die Störungsrechnung einbezogen ³.

$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$	E	C_{31}	C_{31}^2	C_{32}	C_{32}^2	$C_{31}C_{32}$	$C_{31}^2C_{32}^2$	$C_{31}C_{32}^2$	$C_{31}^2C_{32}$
AA	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E_aE_a	1	ω	ω^2	ω	ω^2	ω^2	ω	1	1
E_bE_b	1	ω^2	ω	ω^2	ω	ω	ω^2	1	1
E_aE_b	1	ω^2	ω	ω	ω^2	1	1	ω	ω^2
E_bE_a	1	ω	ω^2	ω^2	ω	1	1	ω^2	ω
E_aA	1	1	1	ω	ω^2	ω	ω^2	ω^2	ω
E_bA	1	1	1	ω^2	ω	ω^2	ω	ω	ω^2
AE_a	1	ω	ω^2	1	1	ω	ω^2	ω	ω^2
AE_b	1	ω^2	ω	1	1	ω^2	ω	ω^2	ω

 Tab. 7. Charaktertafel der Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$; $\omega = -\frac{1}{2} + \frac{i}{2}\sqrt{3}$.

grundzustand:

Rotationszustände ee und oe:

$$A \times \{A + E_a + E_\beta + E_\gamma + E_\delta\} \\ = A + E_a + E_\beta + E_\gamma + E_\delta,$$

Rotationszustände eo und oo: (14)

$$B \times \{A + E_a + E_\beta + E_\gamma + E_\delta\} \\ = B + E_a + E_\beta + E_\gamma + E_\delta.$$

Diese Aussage über die durch Störungsrechnung korrigierten Zustände ist möglich, da die Ausgangsfunktionen schon die Symmetrie des exakten HAMILTON-Operators besitzen. Die Aufspaltung der Spezies E_a und E_β entspricht der, welche MYERS und WILSON in ihrem Falle mit A_1E und $E A_1$ angegeben haben. Die Quintettstruktur zeigt sich auch in den Rotationslinien, da neben den effektiven Rotationskonstanten weitere torsionsspeziesabhängige Korrekturgrößen auftreten.

Statistische Spingewichte

Zur Feststellung der Spingewichte der einzelnen Zustände muß man von einer Gruppe von Operationen ausgehen, die auf eine Vertauschung von Atomen mit Kernspin, hier H-Atomen hinauslaufen, ohne daß dabei die Konfigurationssymmetrie und die Symmetrie des HAMILTON-Operators (3) + (5) verletzt wird. In unserem Fall ist die Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ mit den Elementen zuständig:

$$(E), (C_{31}), (C_{31}^2), (C_{32}), (C_{32}^2), (C_{31}C_{32}), (C_{31}C_{32}^2), \\ (C_{31}^2C_{32}), (C_{31}^2C_{32}^2).$$

Die Charaktertafel (Tab. 7) ergibt sich in einfacher Weise aus der von C_3 .

Die Korrelation zwischen Gruppe 18 und der Untergruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ ist in Tab. 8 dargestellt.

Gruppe 18	Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$
A	AA
B	AA
E_α	$E_aE_a + E_bE_b$
E_β	$E_aE_b + E_bE_a$
E_γ	$E_aA + E_bA$
E_δ	$AE_a + AE_b$

 Tab. 8. Korrelationstafel für die Spezies der Gruppe 18 und der Untergruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$.

Die 64 Spinfunktionen bilden eine Basis einer reduziblen Darstellung der Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$. Ihre Charaktere sind:

$$\chi_E = 64, \chi_{C_{31}} = \chi_{C_{31}^2} = \chi_{C_{32}} = \chi_{C_{32}^2} = 16, \\ \chi_{C_{31}C_{32}} = \chi_{C_{31}C_{32}^2} = \chi_{C_{31}^2C_{32}} = \chi_{C_{31}^2C_{32}^2} = 4.$$

Die Reduktion ergibt:

$$16 A A + 4(E_a E_a + E_b E_b) + 4(E_a E_b + E_b E_a) \\ + 8(E_a A + E_b A) + 8(A E_a + A E_b). \quad (15)$$

Für H-Atome (Spin 1/2) muß die Gesamteigenfunktion, jetzt einschließlich der Spinfunktion, von der Spezies AA der Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ sein, da alle ihre Operationen einer geraden Anzahl von Vertauschungen entsprechen. Die Reduktion der Eigenfunktionen ohne den Spinanteil auf die Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ ist mit (14) und Tab. 8 für alle Rotationszustände von Molekülen im Torsionsgrundzustand:

$$AA + (E_a E_a + E_b E_b) + (E_a E_b + E_b E_a) \\ + (E_a A + E_b A) + (A E_a + A E_b). \quad (16)$$

Aus (16) und (15) ergeben sich mit Hilfe der Multiplikationsregeln der Spezies der Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$, die sich aus denen der Gruppe C_3 ableiten lassen (Tab. 9), die Spingewichte.

Die Spingewichte sind gleich der Anzahl, mit der die Spezies AA in der Reduktion der Gesamteigen-

	A	E_a	E_b
A	A	E_a	E_b
E_a	E_a	E_b	A
E_b	E_b	A	E_a

Tab. 9. Multiplikationstafel der Spezies von Gruppe C_3 .

funktionen (einschließlich Spinanteil) auftreten. Für die verschiedenen Spezies des Torsionsgrundzustandes erhält man unabhängig vom Rotationszustand das Verhältnis der Spingewichte, wobei die korrelierten Spezies der Gruppe 18 zur Bezeichnung der Torsionsspezies verwendet werden:

$$A : E_a : E_b : E_\gamma : E_\delta = 16 : 8 : 8 : 16 : 16.$$

Bei höherem Potential V verschmelzen, wie gezeigt, die Spezies E_a und E_b , also:

$$A : (E_a + E_b) : E_\gamma : E_\delta = 16 : 16 : 16 : 16.$$

Die Rotationslinien, aufgespalten in Quintetts oder Quartetts, müssen die gleichen Intensitätsverhältnisse ihrer Komponenten zeigen.

Ist der Unterschied zwischen F_1 und F_2 nicht groß genug, so werden bei niedrigem Potential V Quartetts

$$A : E_a : E_b : (E_\gamma + E_\delta) = 16 : 8 : 8 : 32,$$

bei höherem Potential V Triplets

$$A : (E_a + E_b) : (E_\gamma : E_\delta) = 16 : 16 : 32$$

auftreten. Den Fall der hier vorliegenden Symmetrie hat MYERS¹⁶ im Zusammenhang mit der Drehlage der Methylgruppen beim $(CH_3)_2O$ diskutiert. Bei ihm ist es die spezielle Drehlage der Methylgruppen, welche dem Molekül eine C_s ($\equiv C_{1v}$)-Konfigurations-symmetrie gibt; in unserem Fall ist die einfache C^{13} -Substitution die Ursache, daß die H-Atome der beiden Methylgruppen nicht mehr gegenseitig ausgetauscht werden können.

Schluß

Die vorangehenden Betrachtungen gelten selbstverständlich für alle Moleküle mit zwei drehbaren Gruppen, bei denen durch einfache Isotopensubstitution die C_{2v} - oder C_2 -Konfigurationssymmetrie auf C_{1v} oder C_1 erniedrigt wurde. Liegen deuterierte Verbindungen vor oder bewirken Operationen der Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ einen zusätzlichen Austausch von Atomen mit Kernspin $\geq 1/2$, so sind die Betrachtungen über die Spingewichte zu modifizieren. Die Betrachtungen lassen sich auch auf höhere Torsionszustände ausdehnen.

Herrn Dr. H. D. RUDOLPH und Herrn Prof. Dr. W. MAIER danke ich für viele Diskussionen, Herrn Prof. Dr. R. MECKE für das Interesse und die Förderung meiner Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein mehrjähriges Stipendium.

¹⁶ R. J. MYERS, private Mitteilung.

Hydrodynamische Stoßwellen am linearen Pinch

Von W. KÖPPENDÖRFER *

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. 16 a, 484—491 [1961]; eingegangen am 6. Februar 1961)

The purpose of the experiments was to achieve hydromagnetic shockwaves on a linear pinch collapse. To approach the hydromagnetic two-fluid model a strong pre-ionization was used. If the conductivity of the plasma is high and the gas fully ionized, the mass density must be proportional to the stabilizing field within the current sheet. By this way the structure of shockwaves could be obtained from magnetic field measurements.

In letzter Zeit wurde schnellen Plasmakompressionen erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt, weil man hofft, dadurch auf hohe Temperaturen zu kommen, bevor Instabilitäten oder unerwartete Diffusionsprozesse das Plasma der Kontrolle entziehen. Die Kompression durch Stoßwellen wird dabei als wirkungsvoller Aufheizmechanismus angesehen. Im allgemei-

nen handelt es sich um hydromagnetische Stoßwellen, da den Plasmen fast durchweg Magnetfelder — z. B. zur Stabilisierung — überlagert sind. In der vorliegenden Arbeit wurden hydromagnetische Stoßwellen an einer stabilisierten, linearen Pinch-Entladung experimentell untersucht.

In der Regel wird eine Pinch-Entladung nur schwach oder überhaupt nicht vorionisiert, so daß

* Dissertation an der Technischen Hochschule München.