

sendem Druck an. Das ist zu erwarten, da die Drucke der Größenordnung 10 Torr noch im Übergangsbereich liegen, für das (3.30a) und (3.30b) nicht streng gelten. Bei N_2/H_2 hängt das Anwachsen von σ_{12} bei höherem Druck wohl mit dem zu flachen Abfall der Kurven in Abb. 4 zusammen, auf den wir bereits hinwiesen. Inwieweit dies auch für die anderen Gase zutrifft, können wir nicht sagen, da Messungen bei höheren als den in Tab. 1 angegebenen Drucken im Meßbereich II wegen der ungenügenden Empfindlichkeit der Apparatur nicht gemacht wurden. Die bei 24 Torr für A/N_2 , CO_2/N_2 und O_2/N_2 ermittelten σ_{12} stimmen jedenfalls gut mit den nach (3.17) berechneten und früher⁴ gemessenen überein. Auch

die KRAMERS-KISTEMAKERSchen Werte (3.16a) sind aufgeführt.

Die nach (3.30a) und (3.30b) zu $p_\infty = 10,6$ Torr gehörenden σ_{12} dagegen sind alle etwa im gleichen Verhältnis (ca. 30%) kleiner als die aus (3.17) entnommenen, was, wie gesagt, mit dem Ungültigwerden der hydrodynamischen Näherung zusammenhängen mag.

Es war ursprünglich geplant, noch präzisere und umfangreichere Messungen mit einem empfindlicheren Differenzdruckmanometer (Kapazitäts-Membran-Manometer) zu machen. Aus äußeren Gründen war die Verwirklichung dieses Plans leider nicht möglich.

Herrn W. KOCH danken wir vielmals für sorgfältige Glasbläserarbeit.

Gruppentheoretische Betrachtungen zu den Mikrowellenspektren von Molekülen mit zwei behindert drehbaren dreizählig-symmetrischen Molekülgruppen

Von H. DREIZLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.
(Z. Naturforsch. 16 a, 1354—1367 [1961]; eingegangen am 27. März 1961)

Eigenschaften und Beziehungen von Symmetriegruppen werden benutzt, um die Struktur der Mikrowellenspektren von Molekülen mit zwei gleichen oder verschiedenen behindert drehbaren dreizählig-symmetrischen Molekülgruppen zu klären. Es ergeben sich für eine Reihe verwandter Molekültypen Entartungsgrade der Eigenwerte, Auswahlregeln, Zusammenhänge zwischen den Quantenzahlen der Eigenfunktionen und deren Symmetrieeigenschaften, Aufspaltungsbilder der Absorptionslinien und die relativen Intensitäten ihrer Multiplettkomponenten. Die Ergebnisse werden in Tabellen und Abbildungen dargestellt. Zur Ergänzung werden die verwendeten Gruppen durch ihre Elemente, Klassen und Charaktertafeln erläutert.

In dieser Arbeit sollen Aussagen der Gruppentheorie über die Struktur der Rotationsspektren von asymmetrischen Molekülen mit zwei behindert drehbaren, symmetrischen Molekülgruppen¹ zusammengestellt werden. Diese Spektren sind wesentlich von der Wechselwirkung zwischen Gesamtrotation und behinderter, innerer Rotation beeinflusst, die ihrerseits von der Wechselwirkung zwischen den beiden behindert drehbaren, symmetrischen Molekülgruppen modifiziert wird. Wir beschränken uns auf solche Moleküle, deren HAMILTON-Operatoren bei exakter Berücksichtigung der Wechselwirkung gegen Symmetrieeoperationen der Gruppe² $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ oder deren Untergruppen invariant sind. Zu der abgegrenzten Auswahl gehören³ $(CH_3)_2CO$ und weitere

in Abschnitt 2 aufgeführte Beispiele. Die Zuordnung von HAMILTON-Operatoren und Symmetriegruppen gestattet eine gewisse Klassifizierung der Moleküle, die Hinweise auf noch nicht bearbeitete Typen gibt. Beziehungen zwischen einzelnen Symmetriegruppen sind dann bei der Angabe von Symmetrie und Entartungsgrad der Eigenfunktionen, von Auswahlregeln, Aufspaltungsbild der Linien und Spingewichten von Nutzen.

I. Auswahl der Symmetriegruppen

Die Struktur eines Rotationsspektrums wird bestimmt durch den HAMILTON-Operator des Moleküls, durch Kernspin und Kernquadrupolmomente. Für

¹ Den Ausdruck „Molekülgruppe“ verwenden wir zur Bezeichnung eines Molekülteils, etwa einer Methylgruppe, zum Unterschied zur mathematischen Symmetriegruppe.

² R. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

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



diese Arbeit wollen wir uns auf solche Atome beschränken, die kein oder ein so kleines Kernquadrupolmoment haben, daß dessen Einfluß zu vernachlässigen ist. Verschieben wir die Untersuchung des Einflusses vom Kernspin auf das Rotationsspektrum auf Abschnitt 6, so können wir jetzt annehmen, daß es nicht *mehr* durch die Struktur ihres Rotationsspektrums unterscheidbare Molekültypen geben kann als Symmetriegruppen der HAMILTON-Operatoren existieren. Bei der Suche nach diesen Symmetriegruppen gehen wir im Sinne der einleitend genannten Abgrenzung von der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ aus, die MYERS und WILSON JR.² angegeben haben, und bestimmen alle ihre möglichen Untergruppen, die noch die Gruppenelemente $C_{31}^n C_{32}^m$ ($n, m = 0, 1, 2$) enthalten. Diese Einschränkung ist dadurch bedingt, daß das Molekül die beiden behindert drehbaren, dreizählig symmetrischen Molekülgruppen behalten soll. Man erhält folgende Untergruppen, deren Elemente, Klassen und Charaktertafeln im Anhang aufgeführt sind: Untergruppen mit 18 Elementen:

$$C_{3v}^- \times C_3^{+2,3}, \quad C_3^- \times C_{3v}^+, \quad \text{Gruppe } 18^4$$

Untergruppe mit 9 Elementen:

$$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}.$$

Die Untergruppen $C_3^{(1)}$ und $C_3^{(2)}$, die Symmetriegruppen der HAMILTON-Operatoren von gewissen Molekülen mit *einer* drehbaren Molekülgruppe

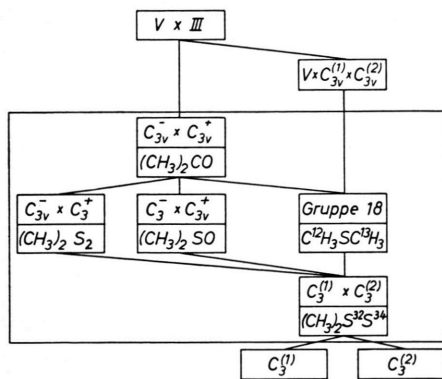


Abb. 1. Gruppen und Untergruppen zur Untersuchung der Rotationsspektren von Molekülen mit zwei behindert drehbaren, symmetrischen Molekülgruppen. Die beigefügten Beispiele stehen stellvertretend für einen Molekültyp. Das große Rechteck umgrenzt die verwendeten Invarianzgruppen der exakten HAMILTON-Operatoren, oberhalb befinden sich Invarianzgruppen der approximativen HAMILTON-Operatoren, unterhalb sind Invarianzgruppen für Moleküle mit *einer* behindert drehbaren, symmetrischen Molekülgruppe angeordnet.

sind⁵, also nicht zur oben umrissenen Auswahl gehören, geben in Grenzfällen Beziehungen zwischen Molekülen mit einer und zwei behindert drehbaren Molekülgruppen.

Bei der näherungsweise Berücksichtigung der Wechselwirkung von Gesamrotation und behinderter, innerer Rotation sind noch die Gruppen $V \times III^2$, die Obergruppe zur Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ ist, und die Gruppe $V \times C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ ⁴, die Obergruppe zur Gruppe 18 und Untergruppe der Gruppe $V \times III$ ist, heranzuziehen, die wir ebenfalls im Anhang erläutern. In Abb. 1 sind die genannten Gruppen und dazugehörige Beispiele von Molekülen aufgeführt.

2. Zuordnung von Hamilton-Operatoren und Symmetriegruppen

Nachdem wir die Verwandtschaft der Symmetriegruppen aufgeführt haben, wollen wir HAMILTON-Operatoren angeben, die gegen die Elemente der einzelnen Symmetriegruppen invariant sind. Die als Beispiel gegebenen Moleküle stehen stellvertretend für einen jeweils durch seine „Invarianz“-Gruppe gekennzeichneten Molekültyp. Wir gehen aus von dem allgemeinsten Operator und spezialisieren schrittweise. Im Sinne der Abb. 1 gehen wir innerhalb des großen Rechtecks von unten nach oben, von niedrigerer zu höherer Symmetrie. Nach CRAWFORD⁶ erhält man für ein asymmetrisches Molekül mit zwei behindert drehbaren Molekülgruppen:

$$\begin{aligned}
 H = & B_x P_x^2 + C_y P_y^2 + A_z P_z^2 \\
 & - D(P_x P_y + P_y P_x) - G(P_y P_z + P_z P_y) \\
 & - L(P_z P_x + P_x P_z) \\
 & + F_1 p_1^2 + \frac{1}{2} V_1 (1 - \cos 3 \alpha_1) \\
 & + F_2 p_2^2 + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 3 \alpha_2) \\
 & + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 \\
 & + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 \\
 & - 2 Q_{1x} P_x p_1 - 2 Q_{2x} P_x p_2 - 2 Q_{1y} P_y p_1 \\
 & - 2 Q_{2y} P_y p_2 - 2 Q_{1z} P_z p_1 - 2 Q_{2z} P_z p_2
 \end{aligned} \tag{1 a}$$

$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)} \quad (CH_3)_2 S^3 S^3 S^4$

Die Koeffizienten der Drehimpulsoperatoren ergeben sich aus der Rechnung und sind bei jeder folgenden Spezialisierung zu modifizieren. Die Potentialanteile wurden analog zu SWALEN und COSTAIN³ angesetzt. Es läßt sich mit den Angaben im Anhang nachprüfen, daß (1 a), in kurzer Sprechweise aus-

⁴ H. DREIZLER, Z. Naturforschg. **16 a**, 477 [1961].

⁵ C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

⁶ B. L. CRAWFORD JR., J. Chem. Phys. **8**, 273 [1940].

gedrückt, invariant gegen die Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ ist. Gl. (1 a) wäre beispielsweise dem Molekül $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}\text{S}^{34}$ zuzuordnen.

Setzt man in (1 a) $Q_{1y} = Q_{2y} = 0$, $D = G = 0$, so erhält man einen HAMILTON-Operator (1 b)

$$\begin{aligned}
 H = & B_x P_x^2 + C P_y^2 + A_z P_z^2 - L(P_z P_x + P_x P_z) \\
 & + F_1 p_1^2 + \frac{1}{2} V_1 (1 - \cos 3 \alpha_1) \\
 & + F_2 p_2^2 + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 3 \alpha_2) \\
 & + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 \\
 & + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 \\
 & - 2 Q_{1x} P_x p_1 - 2 Q_{2x} P_x p_2 \\
 & - 2 Q_{1z} P_z p_1 - 2 Q_{2z} P_z p_2
 \end{aligned} \quad (1 \text{ b})$$

| | |
|-----------|---|
| Gruppe 18 | $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{SC}^{13}\text{H}_3$ |
|-----------|---|

der invariant gegen die Gruppe 18 ist. Es kann für (1 b) $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{SC}^{13}\text{H}_3$ als Beispiel gelten.

Wird (1 a) durch

$$\begin{aligned}
 Q_{1x} = Q_{2x} = Q_x, \quad Q_{1y} = Q_{2y} = Q_y, \\
 Q_{1z} = -Q_{2z} = Q_z, \quad F_1 = F_2 = F, \\
 V_1 = V_2 = V, \quad G = L = 0
 \end{aligned}$$

spezialisiert, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 H = & B_x P_x^2 + C_y P_y^2 + A_z P_z^2 - D(P_x P_y + P_y P_x) \\
 & + F p_1^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_1) \\
 & + F p_2^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_2) \\
 & + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 \\
 & + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 \\
 & - 2 Q_x P_x (p_1 + p_2) - 2 Q_y P_y (p_1 + p_2) \\
 & - 2 Q_z P_z (p_1 - p_2).
 \end{aligned} \quad (1 \text{ c})$$

| | |
|-------------------------|----------------------------|
| $C_3^- \times C_{3v}^+$ | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ |
|-------------------------|----------------------------|

Dieser Operator ist invariant gegen die Gruppe $C_3^- \times C_{3v}^+$ und wäre für $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ anzusetzen.

Spezialisiert man hingegen etwas anders:

$$\begin{aligned}
 Q_{1x} = Q_{2x} = Q_x, \quad Q_{1y} = -Q_{2y} = Q_y, \\
 Q_{1z} = -Q_{2z} = Q_z, \quad F_1 = F_2 = F, \\
 V_1 = V_2 = V, \quad D = L = 0,
 \end{aligned}$$

so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 H = & B_x P_x^2 + C_y P_y^2 + A_z P_z^2 - G(P_y P_z + P_z P_y) \\
 & + F p_1^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_1) \\
 & + F p_2^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_2) \\
 & + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 \\
 & + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 \\
 & - 2 Q_x P_x (p_1 + p_2) - 2 Q_y P_y (p_1 - p_2) \\
 & - 2 Q_z P_z (p_1 - p_2).
 \end{aligned} \quad (1 \text{ d})$$

| | |
|-------------------------|-----------------------------|
| $C_{3v}^- \times C_3^+$ | $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ |
|-------------------------|-----------------------------|

Dieser Operator, invariant gegen $C_{3v}^- \times C_3^+$, ist für $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ zuständig.

In einem letzten Fall setzt man in (1 a):

$$\begin{aligned}
 Q_{1x} = Q_{2x} = Q_x, \quad Q_{1y} = Q_{2y} = 0, \quad Q_{1z} = -Q_{2z} = Q_z, \\
 F_1 = F_2 = F, \quad V_1 = V_2 = V, \quad D = G = L = 0,
 \end{aligned}$$

und erhält den schon häufig genannten HAMILTON-Operator^{2,3}, der gegen die Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ invariant ist und Moleküle vom Typ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ beschreibt:

$$\begin{aligned}
 H = & B_x P_x^2 + C P_y^2 + A_z P_z^2 \\
 & + F p_1^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_1) \\
 & + F p_2^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_2) \\
 & + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 \\
 & + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 \\
 & - 2 Q_x P_x (p_1 + p_2) - 2 Q_z P_z (p_1 - p_2).
 \end{aligned} \quad (1 \text{ e})$$

| | |
|----------------------------|----------------------------|
| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ |
|----------------------------|----------------------------|

Die HAMILTON-Operatoren und damit diese Klassifizierung sind unabhängig von der relativen Drehstellung der dreizählig-symmetrischen Molekülgruppen, da die Lage der Potentialminima nicht in die Operatoren eingeht.

Da sich die Eigenwerte von (1 a) – (1 e) nicht explizit angeben lassen, geht man zur Störungsrechnung vom Operator

$$\begin{aligned}
 H = & B_x P_x^2 + C_y P_y^2 + A_z P_z^2 \\
 & + F_1 p_1^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_1) \\
 & + F_2 p_2^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_2)
 \end{aligned} \quad (2 \text{ a})$$

| |
|---|
| $V \times C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ |
|---|

aus, der mit $F_1 \neq F_2$ und $V_1 \neq V_2$ Näherungsoperator für (1 a) und (1 b) ist⁷. Setzt man in (2 a) $F_1 = F_2 = F$ und $V_1 = V_2 = V$, so gewinnt man den Näherungsoperator für (1 c) – (1 e):

$$\begin{aligned}
 H = & B_x P_x^2 + C_y P_y^2 + A_z P_z^2 \\
 & + F p_1^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_1) \\
 & + F p_2^2 + \frac{1}{2} V (1 - \cos 3 \alpha_2).
 \end{aligned} \quad (2 \text{ b})$$

| |
|----------------|
| $V \times III$ |
|----------------|

Der Operator (2 a) ist invariant gegen die Symmetrieoperationen der Gruppe $V \times C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$, der Operator (2 b) invariant gegen die der Gruppe $V \times III$ ², wobei der Rotationsanteil von (2 a) und (2 b) gegen die gewöhnliche Vierergruppe V , die

⁷ Den Grenzfall der freien inneren Rotation wollen wir nicht behandeln.

Torsionsanteile jeweils gegen die Gruppen $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und III invariant sind. Die direkten Produkte der Gruppen sind möglich, da deren Symmetrieeoperationen auf verschiedene separierte Koordinaten wirken, also vertauschbar sind, und nur das Einheitselement gemeinsam haben.

3. Korrelationen zwischen den Symmetriegruppen

Beachtet man die im Anhang gegebene Einteilung der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und ihrer Untergruppen in Klassen, so lassen sich mit Hilfe der Charakter-

tafeln Korrelationstabellen der Spezies aufstellen, die in Tab. 1 – 3 nach dem Schema von WILSON JR., DECIUS und CROSS⁸ wiedergegeben werden. In den Tabellen folgen die Spezies von Gruppe und Untergruppe jeweils von links nach rechts aufeinander. Die Verbindungsstriche geben an, wie sich eine Spezies der Gruppe auf die der Untergruppe reduziert. Gehen von einer Spezies aus zwei Striche nach rechts, so ist die irreduzible Repräsentation der betreffenden Spezies für die Untergruppe eine reduzierbare Repräsentation. Die Korrelationen zu den Gruppen $C_3^{(1)}$ und $C_3^{(2)}$, die gewöhnliche C_3 -Grup-

| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | $C_{3v}^- \times C_3^+$ | $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ |
|----------------------------|-------------------------|------------------------------|
| $A_1 A_1$ | $A_1 A$ | $A A$ |
| $A_2 A_1$ | $A_2 A$ | $E_a E_a$ |
| $A_2 A_2$ | $A_1 E_a$ | |
| $A_1 A_2$ | $A_1 E_b$ | $E_a E_b$ |
| $A_1 E$ | $A_2 E_a$ | $E_b E_a$ |
| $A_2 E$ | $A_2 E_b$ | $E_a A$ |
| $E A_1$ | $E A$ | $E_b A$ |
| $E A_2$ | $E E_b$ | $A E_a$ |
| $E E$ | $E E_a$ | $A E_b$ |

Tab. 1.

| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | $C_3^- \times C_{3v}^+$ | $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | $C_3^{(1)}$ |
|----------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------|
| $A_1 A_1$ | $A A_1$ | $A A$ | A |
| $A_2 A_1$ | $A A_2$ | $E_a E_a$ | |
| $A_2 A_2$ | $E_b A_1$ | $E_b E_b$ | E_a |
| $A_1 A_2$ | $E_a A_1$ | $E_a E_b$ | |
| $A_1 E$ | $E_b A_2$ | $E_b E_a$ | E_b |
| $A_2 E$ | $E_a A_2$ | $E_a A$ | |
| $E A_1$ | $A E$ | $E_b A$ | |
| $E A_2$ | $E_a E$ | $A E_a$ | |
| $E E$ | $E_b E$ | $A E_b$ | |

Tab. 2.

| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | Gruppe 18 | $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | $C_3^{(2)}$ |
|----------------------------|------------|------------------------------|-------------|
| $A_1 A_1$ | A | $A A$ | A |
| $A_2 A_1$ | B | $E_a E_a$ | |
| $A_2 A_2$ | E_α | $E_b E_b$ | E_a |
| $A_1 A_2$ | E_β | $E_a E_b$ | |
| $A_1 E$ | E_γ | $E_b E_a$ | E_b |
| $A_2 E$ | E_δ | $E_a A$ | |
| $E A_1$ | | $E_b A$ | |
| $E A_2$ | | $A E_a$ | |
| $E E$ | | $A E_b$ | |

Tab. 3.

Tab. 1–3. Korrelationstabellen der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und ihrer Untergruppen. Eckige Klammern bezeichnen zusammengehörige komplexe Spezies.

⁸ E. B. WILSON JR., J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Spectra. McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

| <i>III</i> | $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ | Gruppe 18 |
|------------|------------------------------------|------------|
| A | $A_1^{(1)} A_1^{(2)}$ | A |
| B_1 | $A_2^{(1)} A_1^{(2)}$ | B |
| B_2 | $A_2^{(1)} A_2^{(2)}$ | |
| B_3 | $A_1^{(1)} A_2^{(2)}$ | E_α |
| Q_1 | $A_1^{(1)} E^{(2)}$ | |
| Q_2 | $A_2^{(1)} E^{(2)}$ | E_β |
| Q_3 | $E^{(1)} A_1^{(2)}$ | E_γ |
| Q_4 | $E^{(1)} A_2^{(2)}$ | E_δ |
| E | $E^{(1)} E^{(2)}$ | |

Tab. 4.

| <i>III</i> | $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ |
|------------|----------------------------|
| A | $A_1 A_1$ |
| B_1 | $A_2 A_1$ |
| B_2 | $A_2 A_2$ |
| B_3 | $A_1 A_2$ |
| Q_1 | $A_1 E$ |
| Q_2 | $A_2 E$ |
| Q_3 | $E A_1$ |
| Q_4 | $E A_2$ |
| E | $E E$ |

Tab. 5.

Tab. 4 und 5. Korrelationstabellen der Gruppen *III*, $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$, Gruppe 18 und $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$.

pen sind, geben Beziehungen zu Molekülen mit einer gehindert drehbaren Molekülgruppe. Für Betrachtungen über den Torsionsanteil der Eigenfunktionen fügen wir noch in Tab. 4 und 5 die Korrelationen zwischen den Gruppen *III*, $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und Gruppe 18 und den Gruppen *III* und $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ an.

4. Entartungsgrad der Eigenwerte und Auswahlregeln

Betrachtet man die Dimensionen der Spezies der im Anhang aufgeführten Gruppen, so kann man feststellen und mit den Korrelationstabellen 1–3 verfolgen, daß die exakten Eigenwerte der HAMILTON-Operatoren, die invariant gegen die Gruppen $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$, $C_{3v}^- \times C_3^+$ und $C_3^- \times C_{3v}^+$ sind, einfach, zweifach und vierfach entartet sind. Bei den HAMILTON-Operatoren, die Invarianz gegen die Gruppe 18 und $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ zeigen, gibt es nur einfach und zweifach entartete, weil sich der genannte vierfach entartete Eigenwert in zwei zweifach entartete aufspaltet. Dabei ist zu beachten, daß zwei konjugiert komplexen Spezies ein zweifach entarteter Eigenwert entspricht.

Zur Ableitung der Auswahlregeln ist zunächst festzustellen, welchen Spezies die *x*-, *y*- und *z*-Kom-

ponenten des Dipolmoments zugehören. Die Orientierung der Hauptträgheitsachsen *x*, *y* und *z* soll der von SWALEN und COSTAIN³ gleichen oder beim Übergang zu niedriger Symmetrie aus dieser folgen, wie die Abb. 2–6 es darstellen. Am einfachsten erscheint uns, mit Hilfe der Charaktertafel festzustellen, wie die *x*-, *y*- und *z*-Komponenten, deren wirkliche Existenz wir vorläufig offen lassen, den Spezies der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ zuzuordnen sind. Mit Hilfe

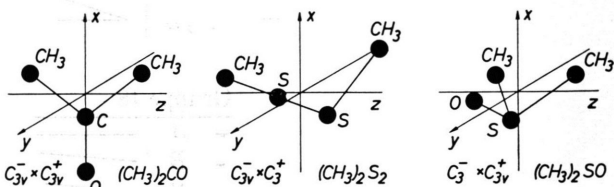


Abb. 2.

Abb. 3.

Abb. 4.

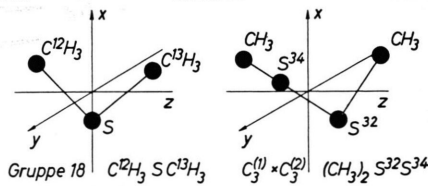


Abb. 5.

Abb. 6.

Abb. 2–6. Schematische Abbildung der Lage der Hauptträgheitsachsen bei den in Abschn. 3 aufgeführten Beispielen mit Angabe der Invarianzgruppen der HAMILTON-Operatoren. Die H-Atome der CH_3 -Gruppen sind nicht dargestellt³. (Bindungsabstände und -winkel nicht maßstabsgetreu.)

der Korrelationstabellen 1 – 3 ergeben sich dann die Spezieszuordnungen für die anderen Gruppen. Welche Dipolmomentkomponenten bei den einzelnen Invarianzgruppen der HAMILTON-Operatoren überhaupt auftreten können, ist eine Frage, bei der man den Einfluß der Konfigurationssymmetrie, die für das Dipolmoment entscheidend ist, auf die Symmetrie des HAMILTON-Operators untersuchen muß. Tab. 6 gibt eine Zusammenstellung.

| Gruppe | Dipolmomentkomponente | Spezies |
|------------------------------|-----------------------|-----------|
| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | x | $A_1 A_2$ |
| $C_{3v}^- \times C_3^+$ | x | $A_1 A$ |
| $C_3^- \times C_{3v}^+$ | x | $A A_2$ |
| | y | $A A_2$ |
| Gruppe 18 | x | B |
| | z | B |
| $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | x | AA |
| | y | AA |
| | z | AA |

Tab. 6. Invarianzgruppen der HAMILTON-Operatoren mit den möglichen Dipolmomentkomponenten und zugeordneten Spezies.

Die Auswahlregeln kann man ableiten, indem man sie für angenommene x -, y - und z -Komponenten des Dipolmoments mit Hilfe der Charaktertafel der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ in üblicher Weise bestimmt und mit Hilfe der Korrelationstabellen auf die anderen Invarianzgruppen überträgt. In Tab. 7 sind aber nur solche aufgeführt, die auf Dipolmomentkomponenten zurückzuführen sind, welche Tab. 6 angibt. Sind zwei reelle Spezies einer Untergruppe (vgl. Gruppe 18) mit einer Spezies der Obergruppe (vgl. $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$) korreliert, so sind die Korrelations-

tabellen nicht völlig schlüssig. In diesem speziellen Fall ist die Charaktertafel der Untergruppe hinzuzuziehen.

5. Symmetriespezies und Quantenzahlen

Eine exakte Lösung der HAMILTON-Operatoren (1 a) – (1 e) ist nicht möglich. Deshalb muß die Zuordnung von Eigenfunktionen zu den Symmetriespezies, die sich in einer Beziehung zwischen den Quantenzahlen und den Symmetriespezies ausdrückt, über die Lösung der angenäherten HAMILTON-Operatoren (2 a) und (2 b) erfolgen, deren Eigenfunktionen zur Störungsrechnung verwendet werden. (2 a) und (2 b) lassen sich separieren in:

$$H = H_r + H_{t_1} + H_{t_2} \tag{3}$$

wobei H_r die Gesamtrotation des asymmetrischen Kreisels und H_{t_1} und H_{t_2} die innere gehinderte Rotation beschreiben. Die Eigenfunktionen von (3), die Ausgangsfunktionen der Störungsrechnung bilden, sind entsprechend:

$$\Psi = \Psi_r \Psi_{t_1} \Psi_{t_2} . \tag{4}$$

Wir stellen jetzt nacheinander die Zuordnung zwischen den separierten Eigenfunktionen (4) und den Spezies fest. Die Spezies der Gesamtfunktion Ψ erhält man dann durch Multiplikation der Spezies der Bestandteile. Damit ist die gewünschte Zuordnung durchgeführt. Die nachfolgende Störungsrechnung verändert diese Beziehung nicht mehr, da die Ausgangsfunktionen jeweils schon die Symmetrie der exakten Eigenfunktionen von (1 a) – (1 e) besitzen.

| Gruppe | Dipolmomentkomponente | Auswahlregeln |
|------------------------------|-----------------------|--|
| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | x | $A_1 A_1 \leftrightarrow A_1 A_2 \quad A_2 A_1 \leftrightarrow A_2 A_2$ $A_1 E \leftrightarrow A_1 E \quad A_2 E \leftrightarrow A_2 E$ |
| $C_{3v}^- \times C_3^+$ | x | $A_1 A \leftrightarrow A_1 A \quad A_2 A \leftrightarrow A_2 A$ $[A_1 E_a + A_1 E_b] \leftrightarrow [A_1 E_a + A_1 E_b] \quad [A_2 E_a + A_2 E_b] \leftrightarrow [A_2 E_a + A_2 E_b]$ |
| $C_3^- \times C_{3v}^+$ | x, y | $AA_1 \leftrightarrow AA_2$ $AE \leftrightarrow AE$ |
| Gruppe 18 | x, z | $A \leftrightarrow B$ $E_\alpha \leftrightarrow E_\alpha$ |
| $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | x, y, z | $AA \leftrightarrow AA$ $[E_a E_a + E_b E_b] \leftrightarrow [E_a E_a + E_b E_b]$ |
| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | x | $EA_1 \leftrightarrow EA_2$ $EE \leftrightarrow EE$ |
| $C_{3v}^- \times C_3^+$ | x | $EA \leftrightarrow EA$ $[EE_b + EE_a] \leftrightarrow [EE_b + EE_a]$ |
| $C_3^- \times C_{3v}^+$ | x, y | $[E_b A_1 + E_a A_1] \leftrightarrow [E_b A_2 + E_a A_2]$ $[E_a E + E_b E] \leftrightarrow [E_a E + E_b E]$ |
| Gruppe 18 | x, z | $E_\beta \leftrightarrow E_\beta$ $E_\gamma \leftrightarrow E_\gamma \quad E_\delta \leftrightarrow E_\delta$ |
| $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | x, y, z | $[E_a E_b + E_b E_a] \leftrightarrow [E_a E_b + E_b E_a]$ $[E_a A + E_b A] \leftrightarrow [E_a A + E_b A] \quad [A E_a + A E_b] \leftrightarrow [A E_a + A E_b]$ |

Tab. 7. Auswahlregeln. Die eckigen Klammern fassen komplexe Spezies zusammen.

| K-K ₊ für $I_y > I_x > I_z$ | Spezies der Gruppen | | | | | |
|---|---------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------------------|
| | V | $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | $C_{3v}^- \times C_3^+$ | $C_3^- \times C_{3v}^+$ | Gruppe 18 | $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ |
| ee | A | $A_1 A_1$ | $A_1 A$ | $A A_1$ | A | AA |
| eo | B_z | $A_2 A_1$ | $A_2 A$ | $A A_1$ | B | AA |
| oe | B_y | $A_2 A_2$ | $A_2 A$ | $A A_2$ | A | AA |
| oo | B_x | $A_1 A_2$ | $A_1 A$ | $A A_2$ | B | AA |

Tab. 8. Reduktionen der Eigenfunktionen eines asymmetrischen Kreisels auf die Spezies der Invarianzgruppen und Zuordnung zur K-K₊-Termbezeichnung.

| v_1 | σ_1 | v_2 | σ_2 | $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | $C_{3v}^- \times C_3^+$ | $C_3^- \times C_{3v}^+$ | Gruppe 18 | $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | III | $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ | $C_3^{(1)}$ | $C_3^{(2)}$ |
|-------|------------|-------|------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------------------------|-------|------------------------------------|----------------|----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | $A_1 A_1$ | $A_1 A$ | $A A_1$ | A | AA | A | $A_1^{(1)} A_1^{(2)}$ | A | A |
| 0 | 1 | 0 | 1 | $A_1 E$ | $[A_1 E_a + A_1 E_b]$ | AE | E_α | $[E_a E_a + E_b E_b]$ | Q_3 | $E^{(1)} E^{(2)}$ | $2[E_a + E_b]$ | $3[E_a + E_b]$ |
| 0 | -1 | 0 | -1 | $E A_1$ | EA | $[E_b A_1 + E_a A_1]$ | E_β | $[E_a E_b + E_b E_a]$ | | | | |
| 0 | 1 | 0 | -1 | EE | $[E E_b + E E_a]$ | $[E_a E + E_b E]$ | E_γ | $[E_a A + E_b A]$ | Q_1 | $A_1^{(1)} E^{(2)}$ | 2A | 2A |
| 0 | 0 | 0 | -1 | | | | E_δ | $[A E_a + A E_b]$ | | | | |
| 0 | 1 | 0 | 0 | | | | | | | | | |
| 0 | -1 | 0 | 0 | | | | | | | | | |

Tab. 9. Reduktion der Eigenfunktionen der inneren gehinderten Rotation (Torsion) für den Grundzustand $v_1 = v_2 = 0$.

Für die von H_r erzeugten Eigenfunktionen Ψ_r eines asymmetrischen Kreisels kann man feststellen², mit welchen Spezies der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ sie zu korrelieren sind. Die Korrelationstabellen 1–3 geben dann die Spezies der anderen Invarianzgruppen. Da die Beziehung zwischen den Quantenzahlen und den Spezies der Vierergruppe bekannt ist⁹, ist für Ψ_r die beabsichtigte Zuordnung geleistet (Tab. 8).

Die Eigenfunktionen $\Psi_{t_1} \Psi_{t_2}$ ¹⁰ von $H_{t_1} + H_{t_2}$ bilden eine Basis für die Repräsentation der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$. Unterwirft man sie den Operationen der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$, so kann man die in Tab. 9 angegebenen Beziehungen der Quantenzahlen $v_1, \sigma_1, v_2, \sigma_2$ zu den Spezies der Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ finden. Für die übrigen Gruppen wurden wieder die Korrelationstabellen 1–3 herangezogen. Im Falle der Aufspaltung der Spezies EE von Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ in E_γ und E_δ von Gruppe 18 mußte man die vier in $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ entarteten Eigenfunktionen den Operationen der Gruppe 18 unterwerfen und zur Zuordnung deren Charaktertafel hinzuziehen. Die Spezies für jede Invarianzgruppe der Funktionen (4) und der durch Störungsrechnung verbesserten erhält man durch entsprechende Speziesmultiplikationen, die

mit Hilfe der Charakter tafeln im Anhang leicht durchzuführen sind.

$$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$$

Rotationszustand ee

$$A_1 A_1 \times \{A_1 A_1 + (A_1 E + E A_1) + E E\} \\ = A_1 A_1 + (A_1 E + E A_1) + E E$$

Rotationszustand eo

$$A_2 A_1 \times \{A_1 A_1 + (A_1 E + E A_1) + E E\} \\ = A_2 A_1 + (A_2 E + E A_1) + E E$$

Rotationszustand oe

$$A_2 A_2 \times \{A_1 A_1 + (A_1 E + E A_1) + E E\} \\ = A_2 A_2 + (A_2 E + E A_2) + E E$$

Rotationszustand oo

$$A_1 A_2 \times \{A_1 A_1 + (A_1 E + E A_1) + E E\} \\ = A_1 A_2 + (A_1 E + E A_2) + E E$$

$$C_{3v}^- \times C_3^+$$

Rotationszustände ee und oo

$$A_1 A \times \{A_1 A + ([A_1 E_a + A_1 E_b] + E A) \\ + [E E_b + E E_a]\} \\ = A_1 A + ([A_1 E_a + A_1 E_b] + E A) \\ + [E E_b + E E_a]$$

⁹ G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. 11, 27 [1943].

¹⁰ D. R. HERSCHBACH, Tables for the Internal Rotation Problem. Dept. of Chemistry, Harvard University, Cambridge 38, Mass. 1957.

Rotationszustände eo und oe (5 d)

$$A_2 A \times \{A_1 A + ([A_1 E_a + A_1 E_b] + E A) \\ + [E E_b + E E_a]\} \\ = A_2 A + ([A_2 E_a + A_2 E_b] + E A) \\ + [E E_b + E E_a]$$

$C_3^- \times C_{3v}^+$

Rotationszustände ee und eo

$$A A_1 \times \{A A_1 + (A E + [E_b A_1 + E_a A_1]) \\ + [E_a E + E_b E]\} \\ = A A_1 + (A E + [E_b A_1 + E_a A_1]) \\ + [E_a E + E_b E]$$

Rotationszustände oe und oo (5 c)

$$A A_2 \times \{A A_1 + (A E + [E_b A_1 + E_a A_1]) \\ + [E_a E + E_b E]\} \\ = A A_2 + (A E + [E_b A_2 + E_a A_2]) \\ + [E_a E + E_b E]$$

Gruppe 18

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 (5 b)

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

$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$

Rotationszustände ee, eo, oe und oo

$$A A \times \{A A + ([E_a E_a + E_b E_b] + [E_a E_b + E_b E_a]) \\ + [E_a A + E_b A] + [A E_a + A E_b]\} \\ = A A + ([E_a E_a + E_b E_b] + [E_a E_b + E_b E_a]) \\ + [E_a A + E_b A] + [A E_a + A E_b].$$

Den Gln. (5 a) – (5 e), deren Buchstabenkennzeichnung sich nach der der HAMILTON-Operatoren richtet, kann man entnehmen, wieviele Komponenten die Multipletts der Rotationsterme und -linien enthalten, wenn sich die Moleküle im Torsionsgrundzustand befinden. Beispielsweise ergibt sich für die Invarianzgruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ ein Quintett. Die Multipletts erscheinen im Rotationsspektrum, da die Wechselwirkung zwischen Gesamtrotation und innerer Rotation, berücksichtigt durch die Störungsrechnung, die Rotationskonstanten torsionsspeziesabhän-

gig modifiziert und weitere torsionsspeziesabhängige Korrekturgrößen einführt³.

Bei hohen Potentialen, genauer bei hohen Werten des Parameters¹⁰ s , der im wesentlichen durch den Quotient von Hinderungspotential und einem inversen reduzierten Trägheitsmoment bestimmt ist, hat es sich als genügend genau erwiesen, bei der v -Diagonalisierung im Rahmen der Störungsrechnung zur Wechselwirkung von Gesamtrotation und innerer, gehinderter Rotation nur die rein quadratischen Anteile zu berücksichtigen. Es ist aber¹¹ $H_{t_1} + H_{t_2}$ mit $H_{t_1} \neq H_{t_2}$ als Näherung für die Operatoren zugeordnet zu den Gruppen 18 und $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ invariant gegen $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und $H_{t_1} + H_{t_2}$ mit $F_1 = F_2 = F$ und $V_1 = V_2 = V$ als Näherung für die Operatoren zugeordnet zu den Gruppen $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$, $C_{3v}^- \times C_3^+$ und $C_3^- \times C_{3v}^+$ invariant gegen die Gruppe III². Die Symmetrieverhältnisse der Gruppen $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und III werden durch die oben genannte Störungsrechnung nicht geändert. Den einzelnen Funktionen $\Psi_{t_1} \Psi_{t_2}$ sind dann die in Tab. 9, Spalte 7 und 8 genannten Spezies zugeordnet, was sich ableiten läßt, indem man die Funktionen den Symmetrieoperationen der beiden Gruppen unterwirft. Die gestrichelte Querlinie in Tab. 9 und die runden Klammern in (5 a) – (5 e) sollen an diesen Spezialfall erinnern, der beispielsweise für ein Molekül der Invarianzgruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ ein Quartett zur Folge hat. Die Korrelationstabellen 4 und 5 bestätigen die Zuordnungen, die Tab. 9 angibt.

Zur Betrachtung des Grenzfalles, bei dem eine von zwei verschiedenen Molekülgruppen infolge des hohen Wertes eines der Parameter s als „drehgesperrt“ zu betrachten ist, haben wir in Tab. 9 noch die Spezieszuordnung für die Gruppen $C_3^{(1)}$ und $C_3^{(2)}$ aufgeführt, die aus der durch die Speziesbezeichnung von $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ offenkundigen Korrelation folgen. In diesem Grenzfall ergeben sich Doublets¹², wie sie bei Molekülen mit einer behindert drehbaren Molekülgruppe auftreten.

6. Spingewichte der Multiplett-komponenten

Zur Berechnung der Spingewichte werden diejenigen im Anhang aufgeführten Gruppen verwendet, die ausschließlich Symmetrieoperationen enthalten,

¹¹ Nur bei genügend großem Unterschied, gemessen am Auflösungsvermögen des Spektrogrammen, wird sich experimentell eine Aufspaltung der $(A_1^{(1)} E^{(2)} + E^{(1)} A_1^{(2)})$ -Spezies feststellen lassen.

¹² L. PIERCE, J. Chem. Phys. 31, 547 [1959], J. Chem. Phys. 34, 498 [1961] und weitere angekündigte Arbeiten 1961.

welche einer einfachen Vertauschung von kernspinbehafteten Atomen gleichkommen.

Hier bietet sich die Möglichkeit, bei zwei Molekültypen die Drehlage der beiden symmetrischen Molekülgruppen zu bestimmen. Beim ¹³(CH₃)₂O, das zur Invarianzgruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ gehört, kann die Drehlage der beiden Methylgruppen eine C_{2v} -, C_2 - oder C_{1v} ($\equiv C_s$)-, C_1 -Konfigurationssymmetrie des Gesamtmoleküls bedingen. In den ersten beiden Fällen ist die „Spinaustauschgruppe“ $C_{3v}^- \times C_3^+$, in den letzten Fällen die Spinaustauschgruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ zuständig, was sich in den Spingewichten unterschiedlich ausdrückt. Ähnlich kann man etwa beim (CH₃)₂S₂, das zur Invarianzgruppe $C_{3v}^- \times C_3^+$ gehört, zwischen Drehlagen der Methylgruppen unterscheiden, die eine C_2 - oder C_1 -Konfigurationssymmetrie des Moleküls hervorrufen. Bei allen übrigen Typen hat die Drehlage keinen Einfluß, da als Spinaustauschgruppe nur $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ zur Wahl steht. In diesem Sinne wurden die Invarianz- und Spinaustauschgruppen im Kopf der Tab. 11 zusammengestellt ¹⁴.

Die Gesamteigenfunktionen, gebildet unter Berücksichtigung auch des Spinanteils, müssen gegenüber einer Vertauschung von Atomen mit Kernspin 1/2 (H-Atome) antisymmetrisch, gegenüber einer Vertauschung von Atomen mit Kernspin 1 (D-Atome) symmetrisch sein. Führt man die Drehoperationen der Spinaustauschgruppe auf Vertauschungen zurück, so erhält man die Spezies, welcher die Gesamteigenfunktionen angehören müssen, wenn man sich darauf beschränkt, daß nur die drei außerhalb der behindert drehbaren dreizähligen Molekülgruppen kernspinbehaftet sind. Andernfalls sind die Angaben in der Zeile 1 der Tab. 10 und die Spingewichte in Tab. 11 zu modifizieren. In der letzten Spalte von Tab. 10 ist daran gedacht, daß das Molekül beispielsweise eine CH₃- und eine CD₃-Gruppe enthält.

| Spinaustauschgruppe | 6 Atome mit Kernspin 1/2 | 6 Atome mit Kernspin 1 | je 3 Atome mit Kernspin 1/2 und 1 |
|---|--------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| $C_{3v}^- \times C_3^+$ $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | $A_2 A^2$ AA | $A_1 A^2$ AA | — AA |

Tab. 10. Spezies der Gesamteigenfunktionen einschließlich des Spinanteils.

Die Spinfunktionen bilden eine Basis einer reduzierten Repräsentation der Spinaustauschgruppen. Führt man die Reduktion durch ²⁻⁴, so erhält man:

Spinaustauschgruppe $C_{3v}^- \times C_3^+$

6 H-Atome ³

$$10 A_1 A + 6 A_2 A + 3 [A_1 E_a + A_1 E_b] + [A_2 E_a + A_2 E_b] + 4 E A + 8 [E E_b + E E_a] \quad (6 a)$$

6 D-Atome ³

$$66 A_1 A + 55 A_2 A + 36 [A_1 E_a + A_1 E_b] + 28 [A_2 E_a + A_2 E_b] + 64 E A + 88 [E E_b + E E_a] \quad (6 b)$$

Spinaustauschgruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$

6 H-Atome

$$16 A A + 4 [E_a E_a + E_b E_b] + 4 [E_a E_b + E_b E_a] + 8 [E_a A + E_b A] + 8 [A E_a + A E_b] \quad (7 a)$$

6 D-Atome

$$121 A A + 64 [E_a E_a + E_b E_b] + 64 [E_a E_b + E_b E_a] + 88 [E_a A + E_b A] + 88 [A E_a + A E_b] \quad (7 b)$$

3 H- und 3 D-Atome

$$44 A A + 16 [E_a E_a + E_b E_b] + 16 [E_a E_b + E_b E_a] + 32 [E_a A + E_b A] + 22 [A E_a + A E_b] \quad (7 c)$$

Die Ausdrücke (6 a) und (7 a), (6 b) und (7 b) sind wieder durch die Korrelationstabelle 1 verbunden.

Die Spezies der Eigenfunktionen, die die gehinderte, innere und gesamte Rotation des Moleküls umfassen, sind in (5 a) – (5 e) angegeben worden. Zur Berechnung der Spingewichte drückt man diese Spezies durch die der betreffenden Spinaustauschgruppen aus, was durch die Korrelationstabellen 1 bis 3 erleichtert wird, und bildet dann die Speziesprodukte jeweils eines der umgeschriebenen Ausdrücke (5 a) – (5 e) mit einem der Ausdrücke (6 a, b), (7 a, b, c). Welche Multiplikationen sinnvoll erschienen, haben wir in Tab. 11 im Kopf durch Angabe der Invarianz und Spinaustauschgruppen angedeutet. Nach Ausführung der Speziesmultiplikation sind die Spingewichte als Koeffizienten bei den Spezies, welche nach Tab. 10 erforderlich sind, sofort bestimmt ¹⁶. Sie sind nach den Spezies der Eigenfunktionen für gehinderte, innere und gesamte Rotation geordnet aufgeführt.

¹³ Private Mitteilung von Prof. R. J. MYERS, 1960.

¹⁴ Mit einer teilweisen Deuterierung der Methylgruppen, die dann nicht mehr dreizählig symmetrisch sind, läßt sich

ebenfalls die Drehlage der Methylgruppen auf unabhängige Weise bestimmen ^{13, 15}.

¹⁵ D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **33**, 1514 [1960].

| Invarianzgruppe | $C_{3v}^- \times C_3^+$ $C_{3v}^- \times C_3^+$ | | 6 H 6 D | $C_{3v}^- \times C_3^+$ $C_{3v}^- \times C_3^+$ $C_3^- \times C_3^+$ | | | 6 H 6 D | Gruppe 18 $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | | 6 H 6 D + 3 D |
|--|---|---|---------|--|-----------------------|-----------------------|---------|---|-----------------------|---------------|
| | Spinaustauschgruppe | $C_{3v}^- \times C_3^+$ $C_{3v}^- \times C_3^+$ | | $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | | | | $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | | |
| Spezies der Eigenfunktionen ohne Spinanteil Spingewichte | | $A_1 A_1$ | $A_1 A$ | 6 66 | $A_1 A_1$ | $A_1 A$ | $A A_1$ | 16 121 | A | AA |
| | $A_2 A_1$ | $A_2 A$ | 10 55 | $A_2 A_1$ | $A_2 A$ | $A A_1$ | 16 121 | B | AA | 16 121 44 |
| | $A_2 A_2$ | $A_2 A$ | 10 55 | $A_2 A_2$ | $A_2 A$ | $A A_2$ | 16 121 | E_z | $[E_a E_a + E_b E_b]$ | 8 128 32 |
| | $A_1 A_2$ | $A_1 A$ | 6 66 | $A_1 A_2$ | $A_1 A$ | $A A_2$ | 16 121 | E_β | $[E_a E_b + E_b E_a]$ | 8 128 32 |
| | $A_1 E$ | $[A_1 E_a + A_1 E_b]$ | 2 72 | $A_1 E$ | $[A_1 E_a + A_1 E_b]$ | $A E$ | 8 128 | E_γ | $[E_a A + E_b A]$ | 16 176 64 |
| | $A_2 E$ | $[A_2 E_a + A_2 E_b]$ | 6 56 | $A_2 E$ | $[A_2 E_a + A_2 E_b]$ | $A E$ | 8 128 | E_δ | $[A E_a + A E_b]$ | 16 176 44 |
| | $E A_1$ | $E A$ | 4 64 | $E A_1$ | $E A$ | $[E_b A_1 + E_a A_1]$ | 8 128 | | | |
| | $E A_2$ | $E A$ | 4 64 | $E A_2$ | $E A$ | $[E_b A_2 + E_a A_2]$ | 8 128 | | | |
| | $E E$ | $[E E_b + E E_a]$ | 16 176 | $E E$ | $[E E_b + E E_a]$ | $[E_a E + E_b E]$ | 32 352 | | | |

Tab. 11. Spingewichte der Multipllettkomponenten.

Für die praktische Analyse eines Spektrums ist es wichtig, daß nur für die Spinaustauschgruppe $C_{3v}^- \times C_3^+$ verschiedene Rotationslinien unterschiedliche Spingewichtsverhältnisse der Torsionssatelliten haben können.

Nicht zu hohe Parameterwerte s und ein genügend großer Unterschied von H_{t1} und H_{t2} vorausgesetzt, ergäbe sich beispielsweise aus Tab. 11 bei $CH_3S^{32}S^{34}CD_3$ (Invarianz- und Spinaustauschgruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$) für alle Rotationszustände im Torsionsgrundzustand oder entsprechende Linien das Spingewichtsverhältnis der fünf Torsionssatelliten zu:

$$AA : [E_a E_a + E_b E_b] : [E_a E_b + E_b E_a] : [E_a A + E_b A] : [A E_a + A E_b] = 44 : 32 : 32 : 64 : 64$$

Sind aber die Werte der Parameter s groß, so erhält man ein Quartett $44 : (32 + 32) : 64 : 64$. Ist dazu noch der Unterschied von H_{t1} und H_{t2} gemessen am Auflösungsvermögen des Spektrographen klein, so erscheint ein Triplet $44 : (32 + 32) : (64 + 64)$ ¹⁷.

Bei dem schon erwähnten Grenzfall, bei dem eine von den zwei verschiedenen drehbaren Molekülgruppen gesperrt ist, stellt man mit Hilfe der Tab. 9 und den Spingewichten in Tab. 11 fest, daß bei einem Molekül mit „drehgesperrter“ CD_3 -Gruppe und „beweglicher“ CH_3 -Gruppe die verbleibenden Torsionsspezies ein Spingewichtsverhältnis zeigen:

$$A : [E_a + E_b] = (44 + 64) : (32 + 32 + 44) = 1 : 1.$$

Ist die CH_3 -Gruppe oder eine symmetrische Molekülgruppe mit drei anderen Atomen mit Kernspin 1/2

gesperrt und die CD_3 -Gruppe beweglich, so ergibt sich:

$$A : [E_a + E_b] = (44 + 44) : (32 + 32 + 64) = 11 : 16.$$

Diese Spingewichtsverhältnisse sind die bekannten⁵ der Dubletts von Molekülen mit einer gehindert drehbaren Molekülgruppe, wie sie etwa beim CH_3CHO und CD_3CHO beobachtet worden sind.

7. Schluß

Die Ergebnisse der gruppentheoretischen Betrachtungen haben wir in den Abb. 7 – 10 zusammengetragen, um die Analyse des Mikrowellenspektrums eines Moleküls mit zwei gehindert drehbaren Molekülgruppen zu erleichtern. Bei der Verwendung der Aufspaltungsbilder muß man sich jedoch daran erinnern, daß die Gruppentheorie im wesentlichen nur qualitative Aussagen macht. In diesem Sinne sind die in den Abbildungen gewählten Abstände der Multipllettkomponenten und deren Reihenfolge mit einer gewissen Willkür behaftet. Bei den bisher vorliegenden Arbeiten ergab sich allerdings stets, daß die EE -Spezies etwa in der Mitte des Multipletts lag. Über jeder Abbildung haben wir die Invarianzgruppe des HAMILTON-Operators angeführt. Es folgen die $K_- K_+$ -Bezeichnungen der Rotationszustände und die Bezeichnungen der Multipllettkomponenten nach den Spezies der Eigenfunktionen ohne den Spinanteil. Sind zwei Bezeichnungen durch

¹⁶ E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 3, 276 [1935].

¹⁷ Beim $C^{12}H_3SC^{13}H_3$ liegen nach den letzten Messungen von

H. D. RUDOLPH analoge Verhältnisse vor. Dort ergab sich ein Spingewichtsverhältnis 16 : 16 : 32.

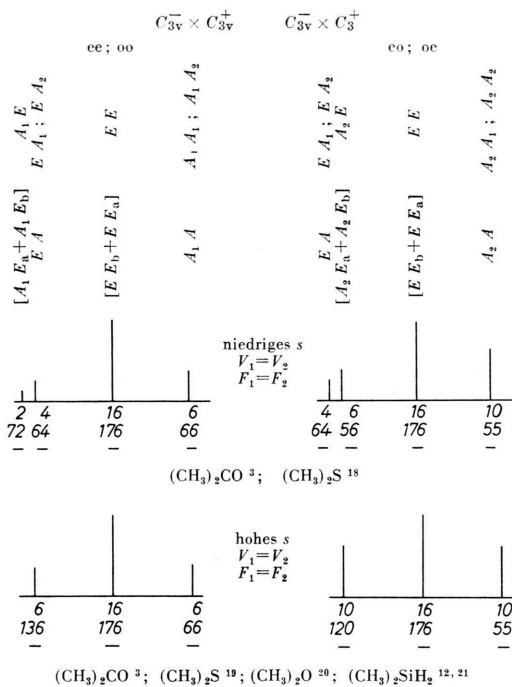


Abb. 7 a, b. Aufspaltungsbilder bei den Invarianzgruppen $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$, $C_{3v}^- \times C_3^+$ und einer C_{2v}^- oder C_2 -Konfigurations-symmetrie.

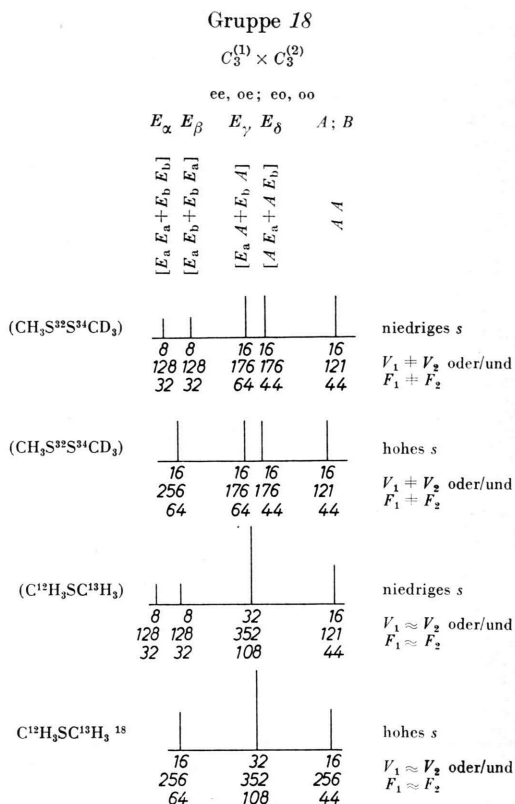


Abb. 9 a – d. Aufspaltungsbilder bei den Invarianzgruppen 18 und $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$.

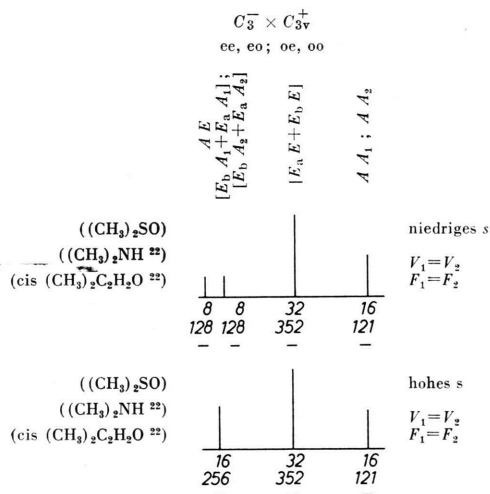


Abb. 8 a, b. Aufspaltungsbilder bei der Invarianzgruppe $C_3^- \times C_{3v}^+$. (Auch für die Invarianzgruppen $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und $C_{3v}^- \times C_3^+$ zuständig, wenn C_s - bzw. C_1 -Konfigurations-symmetrie vorliegt.)

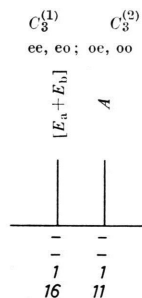


Abb. 10. Grenzfall mit einer „drehgesperrten“ Molekülgruppe.

ein „;“ getrennt gegeben, so ist entsprechend des Rotationszustandes zu wählen. Die Zeilen unter den Aufspaltungsbildern geben die relativen Intensitäten der Multiplettkomponenten. Die Reihenfolge ist: 6 H-, 6 D-, 3 H + 3 D-Atome in den behindert drehbaren Molekülgruppen. (Abbildungen nach dem Intensitätsverhältnis bei 6 H-Atomen gezeichnet.) Ne-

¹⁸ Nach Messungen von H. D. RUDOLPH
¹⁹ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. W. MAIER, Z. Naturforschg. **15 a**, 742 [1960].
²⁰ P. H. KASAI u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. **30**, 1096 [1959].

²¹ Intensitätsverhältnis modifiziert durch 2 H-Atome am Si.
²² Nach L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961] von M. SAGE, Thesis, Harvard University 1960, bearbeitet.

ben den Abbildungen ist verzeichnet, bei welchen Werten des Parameters s und Größenverhältnissen der Hinderungspotentiale V_1 und V_2 und der inversen reduzierten Trägheitsmomente F_1 und F_2 die abgebildeten Verhältnisse vorzugsweise auftreten. Es ist jedoch bekannt, daß bei einem Stoff, etwa beim $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, das Aufspaltungsmuster von Linie zu Linie zwischen Abb. 7 a und 7 b wechseln kann. Unter Abb. 8 fallen noch die Moleküle der Invarianz-

gruppen $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ und $C_{3v}^- \times C_3^+$, wenn sie eine C_s - bzw. C_1 -Konfigurationssymmetrie besitzen. Sind die Beispiele neben den Abbildungen mit Vermerk, so liegen Veröffentlichungen darüber vor. Mit Klammern haben wir diejenigen Fälle angedeutet, bei denen uns nicht genügend Informationen über laufende Untersuchungen vorlagen oder eine Untersuchung nicht bekannt war, weshalb wir diese Beispiele unter einem gewissen Vorbehalt geben.

8. Anhang

Definition der Symmetrieoperationen, die als erzeugende Elemente verwendet werden:

Gruppen $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$, $C_{3v}^- \times C_3^+$, $C_3^- \times C_{3v}^+$, Gruppe 18 und $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$

$$C_{2x}': \quad \Theta \rightarrow \pi - \Theta, \quad \Phi \rightarrow \Phi + \pi, \quad \gamma \rightarrow -\gamma, \quad \alpha_1 \rightarrow \alpha_2, \quad \alpha_2 \rightarrow \alpha_1 \\ (P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow -P_y, P_z \rightarrow -P_z, p_1 \rightarrow p_2, p_2 \rightarrow p_1)$$

$$C_{2y}': \quad \Theta \rightarrow \pi - \Theta, \quad \Phi \rightarrow \Phi + \pi, \quad \gamma \rightarrow \pi - \gamma, \quad \alpha_1 \rightarrow -\alpha_1, \quad \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2 \\ (P_x \rightarrow -P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow -P_z, p_1 \rightarrow -p_1, p_2 \rightarrow -p_2)$$

$$C_{31}^n: \quad \Theta \rightarrow \Theta, \quad \Phi \rightarrow \Phi, \quad \gamma \rightarrow \gamma, \quad \alpha_1 \rightarrow \alpha_1 + \frac{2\pi n}{3}, \quad \alpha_2 \rightarrow \alpha_2, \quad n = 1, 2 \\ (P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z, p_1 \rightarrow p_1, p_2 \rightarrow p_2)$$

$$C_{32}^m: \quad \Theta \rightarrow \Theta, \quad \Phi \rightarrow \Phi, \quad \gamma \rightarrow \gamma, \quad \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, \quad \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \frac{2\pi m}{3}, \quad m = 1, 2 \\ (P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z, p_1 \rightarrow p_1, p_2 \rightarrow p_2) \\ (C_{2z}' = C_{2x}' C_{2y}')$$

Gruppen $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ und III

$$C_{2x}'': \quad \alpha_1 \rightarrow \alpha_2, \quad \alpha_2 \rightarrow \alpha_1 \quad (p_1 \rightarrow p_2, \quad p_2 \rightarrow p_1) \\ \sigma_1: \quad \alpha_1 \rightarrow -\alpha_1, \quad \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 \quad (p_1 \rightarrow -p_1, \quad p_2 \rightarrow p_2) \\ \sigma_2: \quad \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, \quad \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2 \quad (p_1 \rightarrow p_1, \quad p_2 \rightarrow -p_2) \\ C_{31}^n: \quad \alpha_1 \rightarrow \alpha_1 + \frac{2\pi n}{3}, \quad \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 \quad (p_1 \rightarrow p_1, \quad p_2 \rightarrow p_2), \quad n = 1, 2 \\ C_{32}^m: \quad \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, \quad \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \frac{2\pi m}{3} \quad (p_1 \rightarrow p_1, \quad p_2 \rightarrow p_2), \quad m = 1, 2 \\ (C_{2y}'' = \sigma_1 \sigma_2, \quad C_{2z}'' = C_{2x}'' \sigma_1 \sigma_2)$$

Gruppe V

$$C_{2x}: \quad \Theta \rightarrow \pi - \Theta, \quad \Phi \rightarrow \Phi + \pi, \quad \gamma \rightarrow -\gamma \quad (P_x \rightarrow P_x, \quad P_y \rightarrow -P_y, \quad P_z \rightarrow -P_z) \\ C_{2y}: \quad \Theta \rightarrow \pi - \Theta, \quad \Phi \rightarrow \Phi + \pi, \quad \gamma \rightarrow \pi - \gamma \quad (P_x \rightarrow -P_x, \quad P_y \rightarrow P_y, \quad P_z \rightarrow -P_z)$$

Die Einheitselemente wurden nicht aufgeführt. Die Lage der Hauptträgheitsachsen x , y und z ist in allen Fällen aus der von SWALEN und COSTAIN gewählten hervorgegangen, wie die Abb. 2–6 zeigen. Θ , Φ , γ sind EULERSche Winkel, α_1 und α_2 geben die Drehlage der behindert drehbaren symmetrischen Molekülgruppen bezüglich des Moleküls an. P_x , P_y und P_z sind körperfeste Komponenten des Drehimpulsoperators, p_1 und p_2 sind die Drehimpulsoperatoren der inneren Drehung der Molekülgruppen.

Elemente der Gruppen und Klasseneinteilungen: Die Klammern fassen die Elemente einer Klasse zusammen, die durch jeweils das erste Element in den Charaktertafeln gekennzeichnet wird.

Gruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$:

$$(E), (C_{31}, C_{31}^2, C_{32}, C_{32}^2), (C_{31} C_{32}, C_{31}^2 C_{32}^2), (C_{31} C_{32}^2, C_{31}^2 C_{32}), (C_{2x}' C_{31} C_{32}^2, C_{2x}' C_{31}^2 C_{32}, C_{2x}'), \\ (C_{2x}' C_{31}, C_{2x}' C_{32}, C_{2x}' C_{31}^2, C_{2x}' C_{32}^2, C_{2x}' C_{31} C_{32}, C_{2x}' C_{31}^2 C_{32}^2), (C_{2z}' C_{31} C_{32}, C_{2z}' C_{31}^2 C_{32}^2, C_{2z}'), \\ (C_{2z}' C_{31}, C_{2z}' C_{32}, C_{2z}' C_{31}^2, C_{2z}' C_{32}^2, C_{2z}' C_{31} C_{32}^2, C_{2z}' C_{31}^2 C_{32}), \\ (C_{2y}' C_{31}, C_{2y}' C_{32}, C_{2y}' C_{31}^2, C_{2y}' C_{32}^2, C_{2y}' C_{31} C_{32}, C_{2y}' C_{31}^2 C_{32}^2, C_{2y}' C_{31} C_{32}^2, C_{2y}' C_{31}^2 C_{32})$$

Gruppe $C_{3v}^- \times C_3^+$:

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

Gruppe $C_3^- \times C_{3v}^+$:

$(E), (C_{31}, C_{32}^2), (C_{31}^2, C_{32}), (C_{31} C_{32}^2), (C_{31}^2 C_{32}), (C_{31} C_{32}, C_{31}^2 C_{32}^2), (C_{2z}', C_{2z}' C_{31} C_{32}, C_{2z}' C_{31}^2 C_{32}^2), (C_{2z}' C_{31}, C_{2z}' C_{32}^2, C_{2z}' C_{31}^2 C_{32}), (C_{2z}' C_{31}^2, C_{2z}' C_{32}, C_{2z}' C_{31} C_{32}^2)$

Gruppe 18

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

Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$:

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

Gruppe $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$:

$(E), (C_{31}, C_{32}, C_{31}^2 C_{32}^2, C_{31}^2 C_{32}, C_{31} C_{32}^2), (C_{32}, C_{32}^2), (C_{31}, C_{31}^2), (\sigma_1, \sigma_1 C_{31}, \sigma_1 C_{31}^2), (\sigma_1 C_{32}, \sigma_1 C_{32}^2, \sigma_1 C_{31} C_{32}, \sigma_1 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_1 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_1 C_{31} C_{32}^2), (\sigma_2, \sigma_2 C_{32}, \sigma_2 C_{32}^2), (\sigma_2 C_{31}, \sigma_2 C_{31}^2, \sigma_2 C_{31} C_{32}, \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_2 C_{31} C_{32}^2), (\sigma_1 \sigma_2, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}^2, \sigma_1 \sigma_2 C_{32}, \sigma_1 \sigma_2 C_{32}^2, \sigma_1 \sigma_2 C_{31} C_{32}, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_1 \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_1 \sigma_2 C_{31} C_{32}^2)$

Gruppe III

$(E), (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1 C_{31}, \sigma_1 C_{31}^2, \sigma_2 C_{32}, \sigma_2 C_{32}^2), (C_{31}, C_{31}^2, C_{32}, C_{32}^2), (C_{2y}'', C_{2y}'' C_{31}, C_{2y}'' C_{31}^2, C_{2y}'' C_{32}, C_{2y}'' C_{32}^2, C_{2y}'' C_{31} C_{32}, C_{2y}'' C_{31}^2 C_{32}^2, C_{2y}'' C_{31}^2 C_{32}, C_{2y}'' C_{31} C_{32}^2), (\sigma_1 C_{32}, \sigma_1 C_{32}^2, \sigma_2 C_{31}, \sigma_2 C_{31}^2, \sigma_1 C_{31} C_{32}, \sigma_1 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_1 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_1 C_{31} C_{32}^2, \sigma_2 C_{31} C_{32}, \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_2 C_{31}^2 C_{32}, \sigma_2 C_{31} C_{32}^2), (C_{2x}'', C_{2x}'' C_{31}, C_{2x}'' C_{31}^2, C_{2x}'' C_{32}, C_{2x}'' C_{32}^2, C_{2x}'' C_{31} C_{32}, C_{2x}'' C_{31}^2 C_{32}^2, C_{2x}'' C_{31}^2 C_{32}, C_{2x}'' C_{31} C_{32}^2), (\sigma_1 C_{2x}'', \sigma_1 C_{2x}'' C_{31}, \sigma_1 C_{2x}'' C_{31}^2, \sigma_1 C_{2x}'' C_{32}, \sigma_1 C_{2x}'' C_{32}^2, \sigma_1 C_{2x}'' C_{31} C_{32}, \sigma_1 C_{2x}'' C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_1 C_{2x}'' C_{31}^2 C_{32}, \sigma_1 C_{2x}'' C_{31} C_{32}^2), (\sigma_2 C_{2x}'', \sigma_2 C_{2x}'' C_{31}, \sigma_2 C_{2x}'' C_{31}^2, \sigma_2 C_{2x}'' C_{32}, \sigma_2 C_{2x}'' C_{32}^2, \sigma_2 C_{2x}'' C_{31} C_{32}, \sigma_2 C_{2x}'' C_{31}^2 C_{32}^2, \sigma_2 C_{2x}'' C_{31}^2 C_{32}, \sigma_2 C_{2x}'' C_{31} C_{32}^2), (C_{2z}'', C_{2z}'' C_{31}, C_{2z}'' C_{31}^2, C_{2z}'' C_{32}, C_{2z}'' C_{32}^2, C_{2z}'' C_{31} C_{32}, C_{2z}'' C_{31}^2 C_{32}^2, C_{2z}'' C_{31}^2 C_{32}, C_{2z}'' C_{31} C_{32}^2), (C_{2x}'', C_{2x}'' C_{31}, C_{2x}'' C_{31}^2, C_{2x}'' C_{32}, C_{2x}'' C_{32}^2, C_{2x}'' C_{31} C_{32}, C_{2x}'' C_{31}^2 C_{32}^2), (C_{31} C_{32}, C_{31}^2 C_{32}^2, C_{31}^2 C_{32}, C_{31} C_{32}^2).$

| $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ | | | E | $4 C_{31}$ | $2 C_{31} C_{32}$ | $2 C_{31} C_{32}^2$ | $3 C_{2x}' C_{31} C_{32}^2$ | $6 C_{2x}' C_{31}$ | $3 C_{2z}' C_{31} C_{32}$ | $6 C_{2z}' C_{31}$ | $9 C_{2y}'$ |
|----------------------------|-----------|------------------------------------|-----|-------------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|
| | | $C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$ | 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 | $E E$ | $E^{(1)} E^{(2)}$ | 4 | 1 | -2 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

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

| $C_3^- \times C_{3v}^+$ | | | E | $2 C_{31}$ | $2 C_{31}^2$ | $C_{31} C_{32}$ | $C_{31}^2 C_{32}$ | $2 C_{31} C_{32}$ | $3 C_{2z}'$ | $3 C_{2z}' C_{31}$ | $3 C_{2z}' C_{31}^2$ |
|-------------------------|-----------|----------------------|-----|-------------|--------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|
| | | $C_3^- \times C_3^+$ | E | $2 C_{31}$ | $2 C_{31}^2$ | $C_{31} C_{32}$ | $C_{31}^2 C_{32}$ | $2 C_{31} C_{32}$ | $3 C_{2x}' C_{31} C_{32}^2$ | $3 C_{2x}' C_{31}$ | $3 C_{2x}' C_{31}^2$ |
| $A A_1$ | $A_1 A$ | $A_1 A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $A A_2$ | $A_2 A$ | $A_2 A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| $E_b A_1$ | $A_1 E_a$ | $A_1 E_a$ | 1 | ω | ω^2 | ω^2 | ω | 1 | 1 | ω | ω^2 |
| $E_a A_1$ | $A_1 E_b$ | $A_1 E_b$ | 1 | ω^2 | ω | ω | ω^2 | 1 | 1 | ω^2 | ω |
| $E_b A_2$ | $A_2 E_a$ | $A_2 E_a$ | 1 | ω | ω^2 | ω^2 | ω | 1 | -1 | $-\omega$ | $-\omega^2$ |
| $E_a A_2$ | $A_2 E_b$ | $A_2 E_b$ | 1 | ω^2 | ω | ω | ω^2 | 1 | -1 | $-\omega^2$ | $-\omega$ |
| $A E$ | $E A$ | $E A$ | 2 | -1 | -1 | 2 | 2 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| $E_a E$ | $E E_b$ | $E E_b$ | 2 | $-\omega^2$ | $-\omega$ | 2ω | $2\omega^2$ | -1 | 0 | 0 | 0 |
| $E_b E$ | $E E_a$ | $E E_a$ | 2 | $-\omega$ | $-\omega^2$ | $2\omega^2$ | 2ω | -1 | 0 | 0 | 0 |

Charaktertafel der isomorphen Gruppen $C_3^- \times C_{3v}^+$ und $C_3^- \times C_3^+$ nach ³. (Die Spalten 1 und 2 geben keine Korrelation zwischen den Gruppen.) $\omega = -\frac{1}{2} + i\sqrt{3}/2$.

| | | | | | | |
|------------|-----|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------------|
| | E | $2C_{31}$ | $2C_{32}$ | $2C_{31}C_{32}$ | $2C_{31}^2C_{32}$ | $9C_{2y}'$ |
| 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 |

Charaktertafel der Gruppe 18.

| | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----|------------|------------|------------|------------|----------------|--------------------|------------------|------------------|
| $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ | 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 |

Charaktertafel der Gruppe $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$.

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------------|-----------|------------|--------------------|-------------------|---------------------|------------|-----------------|
| III | 1^6 | 1^42 | 1^33 | 1^22^2 | 123 | 6 | 24 | 2^3 | 3^2 |
| | E | $6\sigma_1$ | $4C_{31}$ | $9C_{2y}'$ | $12\sigma_1C_{32}$ | $12C_{2x}'C_{31}$ | $18\sigma_1C_{2x}'$ | $6C_{2z}'$ | $4C_{31}C_{32}$ |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| B_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| B_3 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| Q_1 | 4 | 2 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 |
| Q_2 | 4 | -2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -2 |
| Q_3 | 4 | 0 | -2 | 0 | 0 | -1 | 0 | 2 | 1 |
| Q_4 | 4 | 0 | -2 | 0 | 0 | 1 | 0 | -2 | 1 |
| E | 2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |

Charaktertafel der Gruppe III nach ²³.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium, das es mir ermöglichte, auf diesem Gebiet zu arbeiten, Herrn Professor Dr. W. MAIER und Herrn Dr. H. D. RUDOLPH für anregende Diskussionen.

²³ D. E. LITTLEWOOD, The Theory of Group Characters and Matrix Representations of Groups. At the Clarendon Press, Oxford 1950.