

## Zur Aktivität von Methyltorsionsschwingungen

H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 21 a, 621—626 [1966]; eingegangen am 13. Januar 1966)

Um die Aktivität einer Methyltorsionsschwingung zu verstehen, wird vorgeschlagen, Wechselwirkungen zu anderen Freiheitsgraden in die Betrachtung einzubeziehen. Die dann notwendige Mischung von reinen Torsionsfunktionen führt zu einer Aktivität, wenn das Molekül ein Dipolmoment besitzt. Der Fall einer Wechselwirkung zur Rotation wird ausgeführt.

In letzter Zeit ist die Methyltorsionsschwingung an einer Reihe von Molekülen im gasförmigen Zustand untersucht worden<sup>1,2</sup>. Die Interpretation der Torsionsspektren lieferte Daten über Hinderungspotentiale. Sie stimmen mit denen aus der Auswertung der durch Methyltorsion verursachten Feinstruktur von Rotationsspektren im Mikrowellengebiet verhältnismäßig gut überein. Man hat deshalb Vertrauen zur Analyse der Torsionsspektren, obwohl noch keine befriedigende Ableitung der Auswahlregeln gegeben wurde.

Bevor ich eine bislang noch nicht vorgebrachte Möglichkeit vorschlage, die zu einer Aktivität der Torsionsschwingung führt, möchte ich verschiedene Möglichkeiten diskutieren.

Eine Behandlung der Torsionsschwingung als harmonische Schwingung ist nur im Grenzfall sehr hohen Potentials möglich. Bei einer Torsion in einem periodischen Potential endlicher Höhe wird ein Tunneleffekt feststellbar, der diesen Fall wesentlich von dem Grenzfall unterschiedlich macht.

Nimmt man an, daß das Molekül bis auf die Torsionsschwingung starr ist, oder daß keine Wechselwirkung zu anderen Schwingungen existiere, womit die Separation des Torsionsanteils des HAMILTON-Operators gesichert ist, so ist der HAMILTON-Operator eines tordierenden und rotierenden Moleküls<sup>3,\*</sup>:

$$\begin{aligned} H &= F p^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) & (H_T) \\ &+ A_x P_x^2 + B_y P_y^2 + C_z P_z^2 & (H_R) \\ &+ \frac{1}{2} D_{xz} (P_x P_z + P_z P_x) & (H_{RR}) \\ &- 2 Q_x P_x p - 2 Q_z P_z p. & (H_{RT}) \end{aligned} \quad (1)$$

Dieser Operator hat sich bei der Analyse der Torsionsfeinstruktur von Rotationsspektren bewährt. Er

ist hier in Gl. (1) für den speziellen Fall eines Moleküls vom Typ des Acetaldehyds  $\text{CH}_3\text{CHO}$  gegeben, bei dem der Molekülumpf eine Symmetrieebene besitzt, die die Torsionsachse enthält. Diese Wahl schränkt die Allgemeinheit der Betrachtung nicht ein.

Bei der Behandlung der Torsionsschwingung hat man sich bisher auf den Teil:

$$H_T = F p^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) \quad (1a)$$

beschränkt und die Wechselwirkung zur Rotation vernachlässigt, da die Rotationsfeinstruktur der Torsionsbanden nicht aufzulösen war. In dem Modell, das (1a) zugrunde liegt, und nur einen Freiheitsgrad besitzt, entweder weil das Molekül bis auf die Torsion starr sein oder keinerlei Wechselwirkung zu einer anderen Schwingung existieren soll, kann das Dipolmoment  $\mu$  höchstens vom Torsionswinkel  $\alpha$  abhängen. Das scheint mir aber aus Symmetriegründen wegen der  $C_3$ -Symmetrie der Methylgruppe nicht möglich. Dann ist aber das Dipolübergangselement wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha)$ :

$$\langle U_{v\sigma}(\alpha) | \mu | U_{v'\sigma'}(\alpha) \rangle = \delta_{vv'} \delta_{\sigma\sigma'}.$$

Es ist also gleich Null für einen Übergang  $v \rightarrow v'$  mit  $v' \neq v$ .

Man könnte das Modell erweitern, indem man einen weiteren Schwingungsfreiheitsgrad und eine Wechselwirkung zur Schwingung zuläßt. Anschaulich wäre an eine Deformation der Methylgruppe bei der Torsion zu denken. Diesen sicher möglichen Weg möchte ich nicht einschlagen, sondern nur den Operator (1) im Hinblick auf die Torsionsschwin-

<sup>1</sup> W. G. FATELEY u. F. A. MILLER, Spectrochim. Acta 17, 857 [1961].

<sup>2</sup> W. G. FATELEY u. F. A. MILLER, Spectrochim. Acta 19, 611 [1963].

<sup>3</sup> R. W. KILB, C. C. LIN u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 26, 1695 [1957].

\* Bezeichnungen und Symbole am Schluß der Arbeit.

<sup>4</sup> G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. 11, 27 [1943].



gungen bearbeiten, d. h. eine Wechselwirkung mit anderen eventuell vorhandenen Schwingungen ausschließen.

Der HAMILTON-Operator (1) besitzt die Invarianzgruppe  $D_3$  mit den Elementen:  $(E)$ ,  $(C_3, C_3^2)$ ,  $(C_2, C_2 C_3, C_2 C_3^2)$ , wobei die Klassen der Gruppe mit Klammern zusammengefaßt wurden. Die Definition der erzeugenden Elemente der Gruppe ist:

$$\begin{aligned} C_2: \quad P_x &\rightarrow -P_x, \quad P_y \rightarrow P_y, \quad P_z \rightarrow -P_z, \\ &\alpha \rightarrow -\alpha, \quad p \rightarrow -p; \\ C_3: \quad P_x &\rightarrow P_x, \quad P_y \rightarrow P_y, \quad P_z \rightarrow P_z, \\ &\alpha \rightarrow \alpha + \frac{2}{3}\pi, \quad p \rightarrow p. \end{aligned}$$

Da das konstante Dipolmoment bei der Wahl nach Abb. 1 in der  $xz$ -Ebene liegt, gehören beide Komponenten  $\mu_x$  und  $\mu_z$  der  $A_2$ -Spezies der Gruppe  $D_3$  an. Damit sind die Auswahlregeln für Übergänge zwischen den Eigenzuständen des Operators (1), also Torsions-Rotationszuständen:

$$A_1 \longleftrightarrow A_2, \quad E \longleftrightarrow E. \quad (2)$$

Wegen der Wechselwirkung kann man streng nicht mehr von reinen Torsions- oder Rotationsübergängen sprechen. Im folgenden untersuche ich die Zuordnung von Quantenzahlen des Grenzfalles  $H_T + H_R$  ohne Torsions-Rotationswechselwirkung zu den Spezies  $\Gamma = A_1, A_2$  oder  $E$  der Invarianzgruppe  $D_3$ . Für die Eigenfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha)$  von  $H_T$  gilt folgende Klassifikation abhängig von der Torsionsquantenzahl  $v$  und dem Symmetrieindex  $\sigma$ :

$v$	$\sigma$	$\Gamma$
e	0	$A_1$
o	0	$A_2$
e od. o	$\pm 1$	$E$

Tab. 1. Klassifikation der Torsionsfunktionen nach den Spezies  $\Gamma$  der Gruppe  $D_3$  (e gerade, o ungerade).

Mit Vorbehalt lassen sich auch noch die Eigenfunktionen von  $H_T + H_R + H_{RT}$  mit der (nicht mehr guten) Quantenzahl ( $v$ ) kennzeichnen.

Für die Eigenfunktionen  ${}^5 r_{JK,K_+}[\gamma]$  von  $H_R$ , die vorerst noch mit den Symmetriespezies der Vierergruppe  $V$ , nämlich  $\gamma = A, B_x, B_y$  oder  $B_z$  gekennzeichnet seien, gilt folgende Klassifikation nach den Spezies  $\Gamma$  der Gruppe  $D_3$ :

$\gamma$	$A$	$B_x$	$B_y$	$B_z$
$\Gamma$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$A_2$

Tab. 2. Korrelation zwischen den Spezies  $\gamma$  der Vierergruppe  $V$  und den Spezies  $\Gamma$  der Gruppe  $D_3$ .

<sup>5</sup> Bei praktischen Rechnungen geht man nicht von den Eigenfunktionen des Rotationsoperators  $H_R$  eines asymmetrischen Kreisels aus, sondern von den Eigenfunktionen des

Die Eigenfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha) \cdot r_{JK,K_+}[\gamma]$  des Näherungsoperators  $H_T + H_R$  lassen sich nach den Spezies  $\Gamma$  der Gruppe  $D_3$  mit Hilfe der Tabellen 1 und 2 und folgenden Multiplikationsregeln klassifizieren:

$$\begin{aligned} A_i \otimes A_i &= A_1; \quad A_1 \otimes A_2 = A_2; \quad A_2 \otimes A_1 = A_2; \\ A_i \otimes E &= E; \quad E \otimes A_i = E; \quad i = 1, 2. \end{aligned}$$

Das Ergebnis gibt Tab. 3. Bis zu diesem Punkt ist die Ableitung allgemein, wenn man von der willkürlichen Wahl absieht, die interne Rotationsachse in die  $xz$ -Ebene zu legen. Wählt man jetzt ein spe-

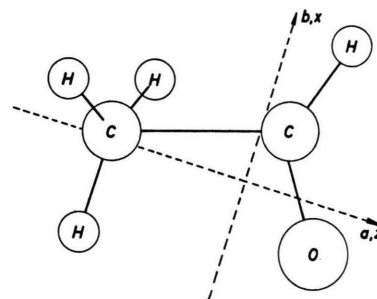


Abb. 1. Lage der Hauptträgheitsachsen im Acetaldehyd<sup>3</sup> (Repräsentation  $\Gamma$  nach KING, HAINER u. CROSS<sup>4</sup>).

zielles Molekül, hier  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , so gibt die Massenverteilung im Molekül eine Zuordnung des  $x, y, z$ -Hauptachsensystems zum  $a, b, c$ -Hauptachsensystem, mit dem man die Hauptträgheitsmomente  $I_a < I_b < I_c$  verbindet. Für  $\text{CH}_3\text{CHO}$  gilt  $x \longleftrightarrow b$ ,  $y \longleftrightarrow c$ ,  $z \longleftrightarrow a$ , was der Repräsentation  $\Gamma$  nach<sup>4</sup> entspricht. Mit Tab. VIII aus<sup>4</sup> erhält man die Zuord-

$\Gamma$	$v$	$\sigma$	$\gamma$	$K_- K_+$							
				$\Gamma^r$	$\Gamma^l$	$\Pi^r$	$\Pi^l$	$\text{III}^r$	$\text{III}^l$	$\text{III}^r$	$\text{III}^l$
$A_1$	e	0	$A$	ee	ee	ee	ee	ee	ee	ee	ee
	e	0	$B_y$	oe	oo	eo	oe	oo	eo	oe	oo
$A_2$	e	0	$B_x$	oo	oe	oe	eo	eo	oo	oe	oo
	e	0	$B_z$	eo	eo	oo	oo	oe	oe	oe	oe
$A_2$	o	0	$A$	ee	ee	ee	ee	ee	ee	ee	ee
	o	0	$B_y$	oe	oo	eo	oe	oo	eo	oe	oo
$A_1$	o	0	$B_x$	oo	oe	oe	eo	eo	oo	oe	oo
	o	0	$B_z$	eo	eo	oo	oo	oe	oe	oe	oe
$E$	e od. o	$\pm 1$	$A$	ee	ee	ee	ee	ee	ee	ee	ee
			$B_y$	oe	oo	eo	oe	oo	eo	oe	oo
			$B_x$	oo	oe	oe	eo	eo	oo	oe	oo
			$B_z$	eo	eo	oo	oo	oe	oe	oe	oe

Tab. 3. Klassifizierung der Eigenfunktionen nach den Spezies  $\Gamma$  der Gruppe  $D_3$ .

angrenzenden symmetrischen Kreisels, die sich in den WANGSchen Kombinationen<sup>4</sup> unter den Spezies der Vierergruppe  $V$ , der Invarianzgruppe von  $H_R$ , klassifizieren.

nung zu der Pseudoquantenzahl  $K_- K_+$ , die zusammen mit  $J$  ein Niveau des asymmetrischen Kreisel kennzeichnet. In Tab. 3 sind alle möglichen Zuordnungen der Hauptachsensysteme mit den Repräsentationen I<sup>r</sup> bis III<sup>l</sup> angeführt.

Da mit Tab. 3 jederzeit eine Zuordnung von  $K_- K_+$  zur Spezies  $\gamma$  möglich ist, bleibe ich weiterhin bei der Bezeichnung  $\gamma = A, B_x, B_y$  oder  $B_z$ .

Für das vorliegende Problem ist nur einer der Wechselwirkungsoperatoren aus (1), nämlich  $H_{RT}$  wesentlich. Er fügt sich der Symmetrie der Gruppe  $D_3$  ein, da sie mit dieser Forderung ausgewählt wurde.  $H_{RT}$  bewirkt eine Mischung von nur solchen  $U_{v\sigma}(\alpha) \cdot r_{JK_-K_+}[\gamma]$ , die der gleichen Spezies  $\Gamma$  der Gruppe  $D_3$  angehören. Diese gemischten Funktionen sind dann die Eigenfunktionen  $\Psi_{(v)\sigma J(K_-K_+)}$  des Ope-

rators  $H_T + H_R + H_{RT}$ . Sie sind in Näherung dritter Ordnung:

$$\Psi_{(v)\sigma J(K_-K_+)}[A_i] = N_{(v)\sigma} \left\{ U_{v0} \cdot r_{JK_-K_+}[\gamma] + \left( \sum_{v'} \alpha_{vv'}^{(x)} U_{v'0} \right) R_{J(K_-K_+)}^{(x)}[\gamma'] + \left( \sum_{v'} \alpha_{vv'}^{(z)} U_{v'0} \right) R_{J(K_-K_+)}^{(z)}[\gamma''] \right\} \quad (3a)$$

für die eindimensionalen Spezies  $A_1$  und  $A_2$  und

$$\Psi_{(v)1J(K_-K_+)}[E] = N_{(v)1} \left\{ U_{v1} \cdot r_{JK_-K_+}[\gamma] + R_{J(K_-K_+)}^{(x)}[\gamma'] + R_{J(K_-K_+)}^{(z)}[\gamma''] + \left( \sum_{v' \neq v} \varepsilon_{vv'}^{(x)} U_{v'1} \right) R_{J(K_-K_+)}^{(x)}[\gamma'] + \left( \sum_{v' \neq v} \varepsilon_{vv'}^{(z)} U_{v'1} \right) R_{J(K_-K_+)}^{(z)}[\gamma''] \right\} \quad (3b)$$

für die zweidimensionalen Spezies  $E$ .

$N_{(v)\sigma}$  ist Normierungsfaktor,

$$R_{J(K_-K_+)}^{(g)}[\gamma'] = \sum_{K_-K_+} Q_{K_-K_+}^{(g)} r_{JK_-K_+}[\gamma'], \quad g = x, z$$

ist eine Summe, die über alle  $r_{JK_-K_+}[\gamma']$  zu erstrecken ist, welche für einen Wert der Drehimpulsquantenzahl  $J$  der gleichen Spezies  $\gamma'$  angehören. Die Koeffizienten  $\alpha_{vv'}^{(g)}$ ,  $\varepsilon_{vv'}^{(g)}$  und  $Q_{K_-K_+}^{(g)}$ , deren Bezeichnung  $^{(g)}$  auf die Wechselwirkungsoperatoren  $-2Q_g p \cdot P_g$  ( $g = x, z$ ) hinweisen soll, lassen sich bei der Diagonalisierung der in der Basis der Eigenfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha) \cdot r_{JK_-K_+}[\gamma]$  aufgestellten Matrix  $H_T + H_R + H_{RT}$  bestimmen. In (3) sind die Speziesymbole und Indizes wie folgt zu wählen, was sich mit Tab. 3 ableiten läßt.

$\Gamma$	$v$	$v'$	$\gamma$	$\gamma'$	$\gamma''$
$A_1$	e	o	$A$	$B_x$	$B_z$
			$B_y$	$B_z$	$B_x$
$A_1$	o	e	$B_x$	$A$	$B_y$
			$B_z$	$B_y$	$A$
$A_2$	e	o	$B_x$	$A$	$B_y$
			$B_z$	$B_y$	$A$
$A_2$	o	e	$A$	$B_x$	$B_z$
			$B_y$	$B_z$	$B_x$
$E$	e oder o	$v \neq v'$	$A$	$B_x$	$B_z$
			$B_y$	$B_z$	$B_x$
			$B_x$	$A$	$B_y$
			$B_z$	$B_y$	$A$

Tab. 4. Mögliche Kombinationen von Speziesymbolen und Indizes in (3). Die Wahl von  $K_- K_+$  erfolgt nach Tab. 3.

Um die Ansätze (3) zu erläutern, gebe ich in Abb. 2 einen Ausschnitt der Matrix  $H_T + H_R + H_{RT}$  in der Basis  $U_{v\sigma}(\alpha) \cdot r_{JK_-K_+}[\gamma]$  für den Wert  $J=3$ .

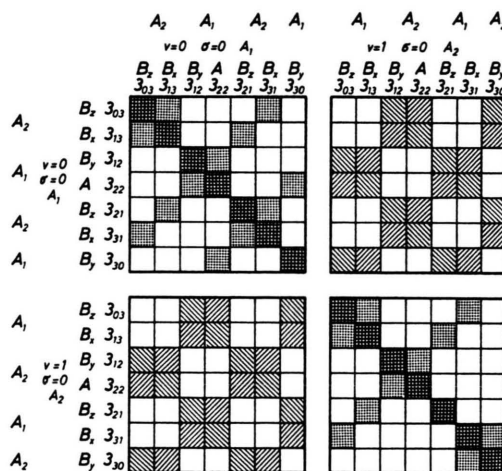


Abb. 2.  $v=0, 1$ ;  $\sigma=0$ ;  $J=3$  Ausschnitt aus der unendlichen Matrix des Operators  $H_T + H_R + H_{RT}$ , dargestellt im System der Eigenfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha) r_{JK_-K_+}[\gamma]$ . Bezeichnungen: Äußere Reihe Spezies  $\Gamma$  der Torsions-Rotationsfunktionen, mittlere Reihe Spezies  $\gamma$  der Torsionsfunktionen und  $v$ , innere Reihe Spezies  $\gamma$  der Rotationsfunktionen und  $J_K - K_+$ .

|||| Elemente von  $H_T$ ; ||||| Elemente von  $H_R$ ;  
 \\\\\ Elements von  $-2Q_x p P_x$ ; /// Elemente von  $-2Q_z p P_z$ ;  
 ⊠ Elemente von  $H_{RT}$ .

Würde man noch den Operator  $H_{RR}$  hinzufügen, so ergäbe sich noch eine zusätzliche Mischung der in Tab. 4 jeweils in Doppelzeilen aufgeführten, von  $H_{RT}$  in vierter Ordnung gemischten Zustände.

Mit den Auswahlregeln (2) und den Ansätzen (3) verifiziert man jetzt unter Benutzung der Ortho-

gonalitätsrelationen leicht, daß ein *konstantes* Dipolmoment  $\mu$  Torsions-Rotationsübergänge hervorruufen kann, die man bei verschwindend gedachter Torsions-Rotationswechselwirkung als Torsionsübergänge  $v \rightarrow v+n$  ( $n=1, 2, \dots$ ) bezeichnen könnte. Der im Termschema niedrigste Übergang  $(0) \rightarrow (1)$ <sup>6</sup>

hätte beispielsweise folgendes Matrixelement:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{(0)0(K-K_+)}^* [A_1] | \mu | \Psi_{(1)0(J'K'K_+)} [A_2] \rangle \\ &= N_{(0)0}^* N_{(0)0} \{ \alpha_{10}^{(x)} \langle r_{JK-K_+}^* [A] | \mu | R_{J'(K'K_+)}^{(x)} [B_x] \rangle + \alpha_{10}^{(z)} \langle r_{JK-K_+}^* [A] | \mu | R_{J'(K'K_+)}^{(z)} [B_z] \rangle \} \\ &+ N_{(1)0}^* N_{(1)0} \{ \alpha_{01}^{(x)} \langle R_{J(K-K_+)}^{(x)} [B_x] | \mu | r_{J'K'K_+} [A] \rangle + \alpha_{01}^{(z)} \langle R_{J(K-K_+)}^{(z)} [B_z] | \mu | r_{J'K'K_+} [A] \rangle \}. \end{aligned}$$

Die Matrixelemente der Übergänge sind über die Koeffizienten  $\alpha_{vv'}^{(g)}$  oder  $\varepsilon_{vv'}^{(g)}$  und  $Q_{JK-K_+}^{(g)}$  von der Größe des Wechselwirkungsoperators  $H_{RT}$  und von den Übergangselementen

$$\langle r_{JK-K_+}^* [\gamma] | \mu | R_{J'(K'K_+)}^{(g)} [\gamma'] \rangle = \sum_{K-K_+} Q_{K-K_+}^{(g)} \langle r_{JK-K_+}^* [\gamma] | \mu | r_{J'K'K_+} [\gamma'] \rangle \quad (5)$$

abhängig. (5) ist eine mit Entwicklungskoeffizienten gewichtete Summe von Übergangselementen des starren asymmetrischen Kreisels, die Tabellen entnommen werden können<sup>7</sup>.

In Abb. 3 habe ich die Torsions-Rotationsniveaus angedeutet. Sie sind selbstverständlich einseitig begrenzte, breite Gebiete, die viele Niveaus enthalten und einander überlappen. Die Matrixelemente für Übergänge zwischen entfernteren Niveaus sind infolge geringerer Auswirkung des Wechselwirkungs-

operators  $H_{RT}$  kleiner als die für benachbarte Niveaus.

Im Grenzfall des symmetrischen Kreiselmoleküls ist der HAMILTON-Operator in der Schreibweise der PAM-Methode (Principle Axis Method<sup>8</sup>)

$$\begin{aligned} H &= F p^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) & (H_T) \\ &+ A_x (P_x^2 + P_y^2) + C_z P_z^2 & (H_R) \\ &- 2 C_z P_z p. & (H_{RT}) \end{aligned} \quad (6)$$

Es existiert auch hier der Wechselwirkungsoperator  $H_{RT}$ <sup>9</sup>. Die Matrix  $H_T + H_R + H_{RT}$  ist in der geeigneten Basis  $U_{v\sigma}(\alpha) S_{JKM}$  nur in  $v$  nichtdiagonal. Es wird also nur eine allerdings  $K$ -abhängige Mischung von Funktionen  $U_{v\sigma}(\alpha)$  mit verschiedenen  $v$  eintreten. Dadurch sind wie beim asymmetrischen Kreisel durch ein konstantes Dipolmoment, hier in strenger Bedeutung, Torsionsübergänge möglich, da keine Mischung von Rotationsfunktionen eintritt, weil die Matrix in  $K$  und  $J$  diagonal ist. Es bleibt die Auswahlregel  $\Delta K=0$ ,  $\Delta J=0, \pm 1$  erhalten. (Es ist nur die Dipolmomentkomponente  $\mu_z$ ,  $z$  Symmetrieachse, denkbar.) Da  $H_{RT}$  für  $K=0$  verschwindet, gibt es keinen Torsionsübergang, der mit  $K=0 \longleftrightarrow 0$  verbunden ist. Symmetrische Kreisel ohne Dipolmoment, die also aus zwei gleichen Gruppen bestehen, sind in diesem Schema torsionsinaktiv.

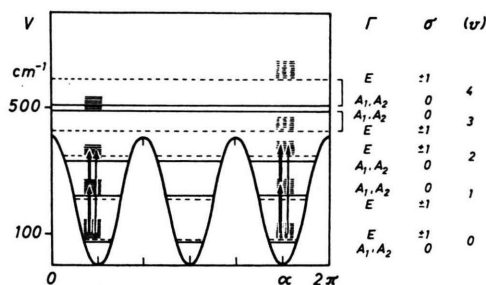


Abb. 3. Termschema der Torsion mit Darstellung des Verlaufs des dreizählig periodischen Potentials für ein Molekül vom Typ des Acetaldehyds (Darstellung teilweise nach<sup>1</sup>). Die Torsions-Rotationsniveaus sind (nur aus zeichnerischen Gründen) im Potentialtopf  $\frac{1}{3}\pi$  für  $\sigma=0$  und im Potentialtopf  $\frac{5}{3}\pi$  für  $\sigma=\pm 1$  als breite Niveaubänder dargestellt.  $\Gamma$  sind die Symmetriespezies der Invarianzgruppe  $D_3$ ,  $\sigma$  ist ein Symmetrieindex,  $(v)$  bezeichnet die nicht mehr gute Torsionsquantenzahl.

<sup>6</sup> Die Klammern ( ) kennzeichnen, daß  $v$  keine gute Quantenzahl mehr ist.

<sup>7</sup> P. F. WACKER u. M. R. PRATTO, Microwave Spectra Tables, Line Strength of Asymmetric Rotors. National Bureau of Standards Monograph 70 Vol. II, Washington DC, 1964. —

R. SCHWENDEMAN u. V. W. LAURIE, Line Strength for Rotational Transitions, Pergamon Press, New York 1958.

<sup>8</sup> C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841, 851 [1959].

<sup>9</sup> Die Behandlung dieses Falles mit der IAM-Methode führt zu gleichen Ergebnissen.

Im Grenzfall hohen Potentials kann man den Ausdruck  $\frac{1}{2} V_3(1 - \cos 3\alpha)$  in  $H_T$  durch  $\frac{1}{4} V_3 \alpha^2$  annähern. Damit kann man die Torsionsfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha)$  mit  $\sigma = 0, \pm 1$  durch drei Linearkombinationen  $\mathcal{H}_v(\alpha)$  HERMITESCHER Funktionen entsprechend LIN und SWALEN<sup>10</sup> ersetzen. Die  $\mathcal{H}_v(\alpha)$  sind so gewählt, daß sie sich unter der Gruppe  $C_{3v}$  klassifizieren. Sie gehören einem dreifach entarteten Eigenwert an. Der Tunneleffekt, der eine Aufspaltung brachte, spielt in diesem Grenzfall keine Rolle mehr. Der Wechselwirkungsoperator  $H_{RT}$  besitzt in der Basis  $\mathcal{H}_v(\alpha) \cdot r_{JK_-K_+}[\gamma]$ , die für die Aufstellung der Matrix von  $H_T + H_R + H_{RT}$  geeignet ist, nur Elemente  $\langle v, \gamma | H_{RT} | v \pm 1, \gamma' \rangle$ . Dadurch ist wiederum eine Mischung der Funktionen  $\mathcal{H}_v(\alpha) r_{JK_-K_+}[\gamma]$  nötig, um Eigenfunktionen von  $H_T + H_R + H_{RT}$  zu erhalten. Es gibt also die gleichen Übergänge, die in Abb. 3 angedeutet sind, nur daß  $A_i$  und  $E$  zusammenfallen. Wo im Torsionsspektrum allgemein zwei Banden auftreten, ist hier nur eine zu erwarten.

Interessant ist weiter der Übergang zum Grenzfall freier interner Rotationen<sup>11</sup>, was  $V_3 = 0$  in (1) entspricht. Alle Betrachtungen lassen sich auch von diesem Grenzfall aus durchführen. Die Ergebnisse sind die gleichen, solange  $V_3 > 0$ . Der wesentliche Wechselwirkungsoperator bei der Behandlung von diesem Grenzfall aus ist  $\frac{1}{2} V_3(1 - \cos 3\alpha)$ , da man von einem anderen Basissystem ausgeht. Für den Grenzfall  $V_3 = 0$  selbst, in dem also der Wechselwirkungsoperator verschwindet, gibt es keine Übergänge zwischen den mit  $m$  gekennzeichneten Niveaus der freien internen Rotation. Es gilt streng die Auswahlregel  $\Delta m = 0$ .

Die Ableitungen dieser Arbeit lassen sich leicht auf Moleküle mit einer Methylgruppe, die eine andere Symmetrie haben, übertragen. Diese Fälle sind: Keine Symmetrie des Molekülrumpfes und der Invarianzgruppe des HAMILTON-Operators  $C_3$ <sup>12</sup> und Moleküle mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie des Rumpfes und der Invarianzgruppe des HAMILTON-Operators  $D_{6h}$ <sup>13</sup>.

Der damit verbundene Übergang zu einem höherzähligen Potential  $V_6$  bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Abschließend möchte ich noch einmal betonen, daß der entscheidende Punkt dieser Arbeit die Mischung von Torsionsfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha)$  durch einen Wechselwirkungsoperator ist. Dadurch werden die

Torsionsschwingungen aktiv. Eine Möglichkeit bietet die Torsions-Rotationswechselwirkung, eine andere sicher die Wechselwirkung zu anderen Schwingungen oder Torsionen. Die Untersuchung von Molekülen mit mehreren tordierenden Methylgruppen ist geplant.

## Anhang

Um eine Vorstellung von der Größe der Matrixelemente (4) zu haben, gebe ich eine grobe Abschätzung der  $\alpha_{vv'}^{(g)}$ . Bei der Berechnung der Intensitäten von Torsions-Rotationsübergängen sind zusätzlich noch die recht unterschiedlichen Besetzungsverhältnisse der Niveaus mit dem Faktor  $(1 - e^{-h\nu/(kT)})$  zu berücksichtigen. Bei Übergängen im fernen IR-Gebiet ist  $\nu \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ , im Mikrowellengebiet  $\nu \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ . Als Beispiel wähle ich Acetaldehyd, dessen Daten in <sup>3, 14</sup> zu finden sind. Als Näherung betrachte ich nur den Ausschnitt mit  $v = 0$  und  $v = 1$  der in Abb. 2 dargestellten Matrix. In den Diagonalelementen  $\langle v | | v \rangle$  wird nur der Torsionsanteil berücksichtigt. Für die Elemente  $\langle 0 | | 1 \rangle$  und  $\langle 1 | | 0 \rangle$  wird nur der Operator  $-2 Q_z p \cdot p_z$  herangezogen, da  $Q_x/Q_z \approx 0,08$ . Die Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels werden durch WANGSche Kombinationen von Eigenfunktionen des angrenzenden symmetrischen Kreisels ersetzt. Die Mischungsverhältnisse der Funktionen

$$U_{00}(\alpha) r_{JK_-K_+}[A] \quad \text{und} \quad U_{10}(\alpha) r_{JK_-K_+}[B_z]$$

sind dann proportional

$$1 : \alpha_{01}^{(z)} = 1 : C \quad \text{und} \quad \alpha_{10}^{(z)} : 1 = C : 1,$$

$$C \approx -2 Q_z \langle U_{00}^*(\alpha) | p | U_{10}(\alpha) \rangle \cdot \frac{\langle r_{JK_-K_+}[A] | p_z | r_{JK'_-K'_+}[B_z] \rangle}{(9/4) F(b_{10} - b_{00})}.$$

Verwendet man nur  $K_- = K'_-$ , so ist  $C \approx 0,07 K_-$ . Die Intensität eines Überganges

$$(v) = 0 \rightarrow (v) = 1, \quad J_{K_-K_+} \rightarrow J_{K'_-K'_+}$$

im fernen IR-Gebiet ( $\nu \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ) verhält sich zur Intensität eines Überganges im MW-Gebiet ( $\nu \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ )

$$(v) = 0 \rightarrow (v) = 0, \quad J_{K_-K_+} \rightarrow J_{K'_-K'_+}$$

bei  $T = 228^\circ \text{K}$  wie etwa

$$200 \cdot 2 \cdot (0,07 K_-)^2 (1 - e^{-1}) / (1/200) \approx 240 K_-^2.$$

<sup>10</sup> Ref. <sup>8</sup>, p. 853, Gl. (3–11) und p. 855.

<sup>11</sup> Ref. <sup>8</sup>, p. 865–868, 876–878.

<sup>12</sup> Ref. <sup>8</sup>, p. 875.

<sup>13</sup> E. B. WILSON JR., C. C. LIN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **23**, 136 [1955].

<sup>14</sup> Ref. <sup>8</sup>, Tab. VI, p. 874.

## Bezeichnungen und Symbole

$A_x = \frac{1}{2} \hbar^2 (I_z - I_a \lambda_z^2) / d$	} in (1)	
$B_y = \frac{1}{2} \hbar^2 / I_y$		
$C_z = \frac{1}{2} \hbar^2 (I_x - I_a \lambda_x^2) / d$		
$D_{xz} = \frac{1}{2} \hbar^2 I_a \lambda_x \lambda_z / d$		
$F = \frac{1}{2} \hbar^2 I_x I_z / (d I_a)$	} in (6)	
$A_x = \frac{1}{2} \hbar^2 / I_x = \frac{1}{2} \hbar^2 / I_y$		
$C_z = \frac{1}{2} \hbar^2 / (I_z - I_a)$		
$F = \frac{1}{2} \hbar^2 I_z / [I_a (I_z - I_a)]$		
$Q_g = \frac{1}{2} \hbar^2 I_g \lambda_g / d \quad (g=x, z)$		
$d = I_x (I_z - I_a \lambda_z^2) - I_a \lambda_x^2 I_z$		
$I_g$ Hauptträgheitsmomente $(g=x, y, z)$		
$I_a$ Trägheitsmoment der Methylgruppe um Symmetrieachse		
$\lambda_g$ Richtungskosinus zwischen Torsionsachse und Hauptachse $g$		
$P_g$ Komponente des Drehimpulses in Richtung der Hauptachse $g$		
$p = (\hbar/i) \partial/\partial \alpha$ Drehimpuls der Methylgruppe		
$V_3$ Höhe des Torsionspotentials		
$\alpha$ Torsionswinkel		
$\Gamma$ Symmetriespezies der Gruppe $D_3$ : $A_1, A_2, E$		

$\gamma$	Symmetriespezies der Vierergruppe $V$ : $A, B_x, B_y, B_z$
$U_{v\sigma}(\alpha)$	Eigenfunktion des tordierenden Oszillators (MATHIEU-Funktion)
$v$	Torsionsquantenzahl, in $()$ für Torsions-Rotationsniveau
$\sigma$	Symmetrieindex
$r_{JK-K+}[\gamma]$	Eigenfunktion des starren asymmetrischen Kreisels
$\mu$	Dipolmoment
$N_{(v)\sigma}$	Normierungsfaktor
$\alpha_{vv'}(g)$	Entwicklungskoeffizient $(\sigma=0)$
$\varepsilon_{vv'}(g)$	Entwicklungskoeffizient $(\sigma=\pm 1)$
$\varrho_{K-K+}(g)$	Entwicklungskoeffizient
$S_{JKM}$	Eigenfunktion des starren symmetrischen Kreisels
$b_{v\sigma}$	Eigenwert des tordierenden Oszillators.

Ich danke Herrn Prof. Dr. K. MÖLLER, Fairleigh Dickinson University, New Jersey, für anregende Korrespondenz und Diskussionen, Herrn Dr. H. D. RUDOLPH für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für finanzielle Unterstützung.

## Übergangswahrscheinlichkeiten im Elektronen- und Schwingungsspektrum des Wasserstoffmoleküls

J. GEIGER und M. TOPSCHOWSKY

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 21 a, 626—634 [1966]; eingegangen am 31. Januar 1966)

The energy loss spectrum of electrons interacting with molecular hydrogen (natural and para hydrogen) has been measured by means of a high resolution technique recently developed. The primary electron energy was 30 keV, the energy resolution 0.01 eV. The spectra clearly show the rotational structure. FRANCK-CONDON overlap integrals have been computed for the LYMAN and WERNER bands using the WKB method and NAMIOKA's potential curves. The experimental band intensities agree with these theoretical values much better than with FRANCK-CONDON factors obtained from MORSE functions. Some small discrepancies for the LYMAN bands may be referred to the dependence of the electron transition moment on the nuclear distance. In contrast to ultraviolet absorption spectra the predissociation edge at 14.7 eV could not be observed in the energy loss spectra.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde bereits das Energieverlustspektrum von Elektronen nach der Wechselwirkung mit molekularem Wasserstoff mit hoher Auflösung untersucht. Es gelang, die Schwingungsstruktur der Elektronensprungbanden aufzulösen; insbesondere konnten die FRANCK-CONDON-Faktoren der LYMAN- und WERNER-Banden aus den Spektren abgeschätzt und mit theoretischen Werten verglichen werden. Dabei zeigte es sich, daß für die LYMAN-Banden der MORSE-Ansatz keine gute Nähe-

rung ist. Inzwischen konnte das Auflösungsvermögen der Anordnung<sup>2,3</sup> zur Messung von Energieverlusten mit monoenergetischen Elektronen in Testaufnahmen bis zu 0,007 eV verbessert werden. Mit dieser Anordnung wurde das Energieverlustspektrum von molekularem Wasserstoff nochmals aufgenommen. Die Banden im Überlagerungsbereich der einzelnen Elektronensprungbanden sind nun besser getrennt, und es gelang auch, die Rotationsstruktur im Energieverlustspektrum aufzulösen<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> J. GEIGER, Z. Phys. 181, 413 [1964].<sup>2</sup> H. BOERSCH, J. GEIGER u. H. HELLWIG, Phys. Letters 3, 64 [1962].<sup>3</sup> H. BOERSCH, J. GEIGER u. W. STICKEL, Z. Phys. 180, 415 [1964].<sup>4</sup> H. BOERSCH, J. GEIGER u. M. TOPSCHOWSKY, Phys. Letters 17, 266 [1965].