Symmetrische Basisfunktionen für das Rotations-Torsionsproblem bei Molekülen mit zwei Rotoren

H. MÄDER, H. LEGELL, D. SUTTER und H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik
im Institut für Physikalische Chemie
der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1834—1836 [1969]; eingeg. am 11. September 1969)

In dieser Arbeit werden symmetrisierte Funktionen angegeben, die als Basisfunktionen für das Rotations-Torsionsproblem mit zwei oder einem internen Rotor dienen können. Es werden nur solche Moleküle betrachtet, deren Hamilton-Operator invariant gegen Operationen $C_{3v}^-\otimes C_{3v}^+$ oder einer Untergruppe davon ist [1, 2]. Die Basisfunktionen werden gebildet als Linearkombinationen von Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels und zweier oder eines freien Rotors:

$$\frac{1}{2\pi}\Psi^{\times}{}_{JKM}e^{im_1\alpha_1}\,e^{im_2\alpha_2}\equiv|\,J\,K\,m_1\,m_2\rangle$$

oder
$$\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi}\Psi^{\times}{}_{JKM}\,e^{im\alpha}\equiv|\,J\,K\,m\rangle\,.$$

Sie sind nützlich, wenn man das Rotations-Torsionsproblem mit der „infinite matrix method" nach GÜNTHARD [3] oder speziell Moleküle mit zwei oder einem internen Rotor mit niedrigem Hinderungspotential behandelt. Bei einem Molekül mit nur einem internen Rotor ergibt sich eine einfachere Form als die von RUDOLPH und TRINKAUS [4] für die Gruppe D_3 angegebene.

Die symmetrisierten Basisfunktionen wurden mit Hilfe von Projektionsoperatoren gebildet [5]. Sie sind in den Tabellen 1 a und 1 b gegeben. Zur Aufstellung der Tabellen wurde die Achsenwahl wie in [1] (Abb. 2 – 6) bzw. [2] (Abschnitt 5) getroffen. Eine andere Achsenwahl würde Änderungen in Tab. 2 nach sich ziehen. Die Zusatzbedingungen in Tab. 1 sind notwendig, um ein mehrfaches Auftreten gleicher Funktionen zu vermeiden. Auf die Angabe von Normierungsfaktoren wurde verzichtet. Die beigefügten Zahlen sollen erläutern, wie verschiedene Funktionsräume beim Übergang zu Untergruppen zu einem Funktionsraum zusammengefaßt werden. Die Tab. 2 gibt die Spezieszugehörigkeit der symmetrisierten Basisfunktionen. Sie ist eine Hilfe für die Aufstellung der Matrix des Hamilton-Operators und zur Formulierung der Auswahlregeln.

Gruppe	Spezies	Symmetrisierte Basisfunktionen	Zusatzbedingungen
$C_{3v}^-\otimes C_{3v}^+$	A_1A_1, A_2A_1, A_2A_2, A_1A_2	$\overset{(1)}{\|J\,K\,m_1\,m_2\rangle}+(-1)^{\delta+\gamma}\overset{(2)}{\|J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle}+(-1)^{\delta}\overset{(3)}{\|J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle}+(-1)^{\gamma}\overset{(4)}{\|J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle}$	$m_1+m_2\geqq 0\begin{cases}K>0\\K=0,\ m_1\geqq m_2\end{cases}$
$C_{3v}^-\otimes C_3^+$	A_1A, A_2A	$\overset{(1)+(3)}{\|J\,K\,m_1\,m_2\rangle}+(-1)^{\varepsilon}\overset{(2)+(4)}{\|J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle}$	$\begin{cases}K>0\\K=0,\ m_1\geqq m_2\end{cases}$
$C_3^-\otimes C_{3v}^+$	AA_1, AA_2	$\overset{(1)+(2)}{\|J\,K\,m_1\,m_2\rangle}+(-1)^{\delta}\overset{(3)+(4)}{\|J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle}$	$m_1+m_2\geqq 0$
G 18	A, B	$\overset{(1)+(3)}{\|J\,K\,m_1\,m_2\rangle}+(-1)^{\gamma}\overset{(4)+(2)}{\|J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle}$	$\begin{cases}K>0\\K=0\begin{cases}m_1+m_2>0\\m_1+m_2=0,\ m_1\geqq m_2\end{cases}\end{cases}$
$C_3^-\otimes C_3^+$	AA	$\overset{(1)+(2)+(3)+(4)}{\|J\,K\,m_1\,m_2\rangle}$	—
$D_3(i)$ $i=1,2$	A_1, A_2	$\|J\,K\,m\rangle+(-1)^{\gamma}\|J\,{-K}\,{-m}\rangle$	$\begin{cases}K>0\\K=0,\ m\geqq 0\end{cases}$
$C_3(i)$ $i=1,2$	A	$\|J\,K\,m\rangle$	—

Tab. 1 a. Symmetrisierte Basisfunktionen für eindimensionale Spezies der Gruppe $C_{3v}^-\otimes C_{3v}^+$ und ihrer Untergruppen. $m_1=3\,n_1$, $m_2=3\,n_2$, $m=3\,n$ $(n_1, n_2, n=0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$. $\gamma, \delta, \varepsilon=0$ oder 1.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. H. DREIZLER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, *D-2300 Kiel*, Olshausenstr. 40 – 60.

1 H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1354 [1961].
2 H. DREIZLER, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 59 [1968].
3 H. H. GÜNTHARD, Vortrag, Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, Juli 1969.
4 H. D. RUDOLPH u. A. TRINKAUS, Z. Naturforsch. **23 a**, 68 [1968].
5 R. MCWEENY, Symmetry, Pergamon Press, London 1963.

Gruppe	Spezies	Symmetrisierte Basisfunktionen	Zusatzbedingungen
$C_{3v}^{-}\otimes C_{3v}^{+}$	$A_1E\,,\ A_2E$	$\begin{pmatrix} \overset{(5)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} + (-1)^{\varepsilon}\,\overset{(6)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \\ \overset{(7)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} + (-1)^{\varepsilon}\,\overset{(8)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2+1,\ K\geqq 0$
	$EA_1\,,\ EA_2$	$\begin{pmatrix} \overset{(9)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} + (-1)^{\delta}\,\overset{(10)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \\ \overset{(11)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} + (-1)^{\delta}\,\overset{(12)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2-1,\ m_1+m_2\geqq 0$
	EE	$\begin{pmatrix} \overset{(13)}{\lvert J\,K_1\,m_1\,m_2\rangle} \\ \overset{(14)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \\ \overset{(15)}{\lvert J\,K\,m_2\,m_1\rangle} \\ \overset{(16)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2$
$C_{3v}^{-}\otimes C_{3}^{+}$	$\left[\begin{matrix} A_1E_b \\ A_1E_a \end{matrix}\right.\ \left[\begin{matrix} A_2E_b \\ A_2E_a \end{matrix}\right.$	$\begin{bmatrix} \overset{(5)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} + (-1)^{\varepsilon}\,\overset{(6)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \\ \overset{(7)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} + (-1)^{\varepsilon}\,\overset{(8)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2+1,\ K\geqq 0$
	EA	$\begin{pmatrix} \overset{(9)+(10)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} \\ \overset{(11)+(12)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2-1$
	$\left[\begin{matrix} EE_b \\ \\ EE_a \end{matrix}\right.$	$\begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \overset{(13)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} \\ \overset{(15)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \overset{(14)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \\ \overset{(16)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} \end{pmatrix} \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2$
$C_{3}^{-}\otimes C_{3v}^{+}$	AE	$\begin{pmatrix} \overset{(5)+(6)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} \\ \overset{(7)+(8)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2+1$
	$\left[\begin{matrix} E_aA_1 \\ E_bA_1 \end{matrix}\right.\ \left[\begin{matrix} E_aA_2 \\ E_bA_2 \end{matrix}\right.$	$\begin{bmatrix} \overset{(9)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} + (-1)^{\delta}\,\overset{(10)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \\ \overset{(11)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} + (-1)^{\delta}\,\overset{(12)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2-1,\ m_1+m_2\geqq 0$
	$\left[\begin{matrix} E_aE \\ \\ E_bE \end{matrix}\right.$	$\begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \overset{(13)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} \\ \overset{(14)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \overset{(15)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \\ \overset{(16)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} \end{pmatrix} \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2$
G 18	E_{α}	$\begin{pmatrix} \overset{(5)+(6)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} \\ \overset{(7)+(8)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2+1$
	E_{β}	$\begin{pmatrix} \overset{(9)+(10)}{\lvert J\,K\,m_1\,m_2\rangle} \\ \overset{(11)+(12)}{\lvert J\,{-K}\,{-m_1}\,{-m_2}\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2-1$
	E_{γ}	$\begin{pmatrix} \overset{(14)}{\lvert J\,K\,{-m_2}\,{-m_1}\rangle} \\ \overset{(15)}{\lvert J\,{-K}\,m_2\,m_1\rangle} \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2$

Tab. 1 b.

Gruppe	Spezies	Symmetrisierte Basisfunktionen	Zusatzbedingungen
$C_3^- \otimes C_3^+$	E_δ	$\begin{pmatrix} (13) \\ \vert J\,K\,m_1\,m_2\rangle \\ (16) \\ \vert J\,-K\,-m_1\,-m_2\rangle \end{pmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2$
	$\begin{bmatrix} AE_b \\ AE_a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (5)+(6) \\ \vert J\,K\,m_1\,m_2\rangle \\ (7)+(8) \\ \vert J\,-K\,-m_1\,-m_2\rangle \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2+1$
	$\begin{bmatrix} E_aA \\ E_bA \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (9)+(10) \\ \vert J\,K\,m_1\,m_2\rangle \\ (11)+(12) \\ \vert J\,-K\,-m_1\,-m_2\rangle \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2-1$
	$\begin{bmatrix} E_bE_b \\ E_aE_a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (14) \\ \vert J\,K\,-m_2\,-m_1\rangle \\ (15) \\ \vert J\,-K\,m_2\,m_1\rangle \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2$
	$\begin{bmatrix} E_aE_b \\ E_bE_a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (16) \\ \vert J\,-K\,-m_1\,-m_2\rangle \\ (13) \\ \vert J\,K\,m_1\,m_2\rangle \end{bmatrix}$	$m_1=3\,n_1+1,\ m_2=3\,n_2$
$D_3^{(i)}\ i=1,2$	E	$\begin{pmatrix} \vert J\,K\,m\rangle \\ \vert J\,-K\,-m\rangle \end{pmatrix}$	$m=3\,n+1$
$C_3^{(i)}\ i=1,2$	$\begin{bmatrix} E_b \\ E_a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \vert J\,K\,m\rangle \\ \vert J\,-K\,-m\rangle \end{bmatrix}$	$m=3\,n+1$

Tab. 1 b. Symmetrisierte Basisfunktionen für mehrdimensionale Spezies der Gruppe $C_{3v}^- \otimes C_{3v}^+$ und ihrer Untergruppen. Komplexe Spezies sind mit einer eckigen Klammer zusammengefaßt. $\delta, \varepsilon=0$ oder 1. $n_1, n_2, n=0, \pm 1, \pm 2, \ldots$.

Gruppe	Eindimensionale Spezies $m_1=3\,n_1,\ m_2=3\,n_2\ (n_1, n_2=0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$				Sonderfälle
$C_{3v}^- \otimes C_{3v}^+$	A_1A_1	A_2A_1	A_2A_2	A_1A_2	
K+δ	g	g	u	u	$\delta=0$ für $m_1=-m_2$
J+γ	g	u	g	u	$\delta=\gamma$ für $m_1=m_2\neq 0$ und $K=0$
J+K+δ+γ	g	u	u	g	$\delta=\gamma=0$ für $m_1=m_2=0$ und $K=0$
$C_{3v}^- \otimes C_3^+$	A_1A	A_2A			
J+K+ε	g	u			$\varepsilon=0$ für $m_1=m_2$ und $K=0$
$C_3^- \otimes C_{3v}^+$	AA_1		AA_2		
K+δ	g		u		$\delta=0$ für $m_1=-m_2$
G 18	A	B			
J+γ	g	u			$\gamma=0$ für $m_1=m_2=0$ und $K=0$
$D_3^{(i)}\ i=1,2$	A_1	A_2			
J+γ	g	u			$\gamma=0$ für $m=0$ und $K=0$
	Zweidimensionale Spezies $m_1\neq 3\,n_1,\ m_2\neq 3\,n_2\ (n_1, n_2=0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$				
$C_{3v}^- \otimes C_{3v}^+$	A_1E	A_2E	EA_1	EA_2	
J+K+ε	g	u			$\varepsilon=0$ für $m_1=m_2$ und $K=0$
K+δ			g	u	$\delta=0$ für $m_1=-m_2$
$C_{3v}^- \otimes C_3^+$	$[A_1E_a, A_1E_b]$		$[A_2E_a, A_2E_b]$		
J+K+ε	g		u		$\varepsilon=0$ für $m_1=m_2$ und $K=0$
$C_3^- \otimes C_{3v}^+$	$[E_bA_1, E_aA_1]$		$[E_bA_2, E_aA_2]$		
K+δ	g		u		$\delta=0$ für $m_1=-m_2$

Tab. 2. Zugehörigkeit der symmetrisierten Basisfunktionen aus Tab. 1 a und 1 b zu den ein-und zweidimensionalen Spezies der Gruppe $C_{3v}^- \otimes C_{3v}^+$ und ihren Untergruppen. Komplexe Spezies sind mit einer eckigen Klammer zusammengefaßt. g = gerade, u = ungerade.