

folgt. Da zu  $T$  die Inverse existiert, ergibt sich (2). Somit sind durch (1) und (2) die Koordinatentransformationen festgelegt, die möglicherweise Parameterinversionen enthalten.

Werden nun die thermodynamischen Kräfte durch ihre Zeitinvertierten ersetzt, und kehrt man den Satz invertierbarer Parameter um, so entsteht aus dem ursprünglichen das parameterinvertierte Problem. Dieses ist mit dem zeitinvertierten Problem nicht identisch<sup>1</sup>. Vielmehr beschreibt das parameterinvertierte Problem einen natürlichen Prozeß, der sich durch die Umkehr der nicht verschwindenden Bewegungsparameter (Magnetfeld, Winkelgeschwindigkeit) vom ursprünglichen physikalisch unterscheidet. Diese Unterscheidbarkeit läßt sich als eine weitere Charakterisierung der Parameter auffassen. Es werden nur solche Parameter in den Satz aufgenommen, deren Umkehr physikalisch bedeutsam ist. Dann bewirkt eine Parameterinversion den Übergang zu solchen neuen Kräften und Flüssen, die durch eine Koordinatentransformation in den Räumen der Kräfte und Flüsse nicht herstellbar sind. Somit gelte:

*Parameterinversion ist keine Koordinatentransformation.* (4)  
Diese evidente Voraussetzung gibt eine Möglichkeit, das in (13)<sup>1</sup>

$$\mathfrak{L}_- = K'(\mathfrak{L}_+^s + d\mathfrak{L}_+^a)K, \quad d = \pm 1 \quad (5)$$

unbestimmt gebliebene Vorzeichen wie folgt festzulegen.

Unter der falschen Annahme, die Parameterinversion sei eine Koordinatentransformation, ergibt sich

$$\mathbf{x}_- = K\mathbf{x}_+, \quad \mathbf{i}_- = K^{-1}\mathbf{i}_+, \quad (6)$$

wobei die Indizes  $+$  und  $-$  die Umkehrung des Parametersatzes andeuten, der für die Kräfte durch  $K$  und für die Flüsse nach (2) durch  $K^{-1}$  vermittelt wird. Da  $K$  wegen der Inversionseigenschaft involutorisch ist

$$KK = E, \quad (7)$$

folgt somit unter Benutzung der phänomenologischen Gleichungen

$$\mathbf{i}_- = K'\mathbf{i}_+ = K'\mathfrak{L}_+\mathbf{x}_+ = K'\mathfrak{L}_+K\mathbf{x}_-. \quad (8)$$

Daraus ergibt sich

$$\mathfrak{L}_- = K'\mathfrak{L}_+K, \quad (9)$$

was wegen der falschen Ausgangsannahme nicht zutreffen kann. Somit folgt aus (5)

$$\mathfrak{L}_- = K'(\mathfrak{L}_+^s - \mathfrak{L}_+^a)K, \quad (10)$$

was zu einer phänomenologischen Begründung der CORB führt<sup>1</sup>.

Damit ist die nicht unmittelbar einsichtige Voraussetzung VII der Systemzusammensetzung und die starke Forderung VIII der Gültigkeit der Hall-Eigenschaft, die zu einer phänomenologischen Begründung der CORB benötigt wurden, durch die schwache, evidente Annahme (4) ersetzbar.

## Zum „Gearing“ in Molekülen mit zwei Methylgruppen

H. DREIZLER und D. SUTTER

Abteilung Chemische Physik

im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **24 a**, 2013–2014 [1969]; eingegangen am 1. Oktober 1969)

Ein Ziel der mikrowellenspektroskopischen Untersuchung von Molekülen mit zwei behindert drehbaren Teilkreiseln ist die Bestimmung des Hinderungspotentials der internen Rotation. Näherungsweise werden dabei die Methylgruppen und der Molekülrumpf jeweils für sich als starr angenommen. Die potentielle Energie des Moleküls hängt in dieser Näherung nur noch von den Torsionswinkeln  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  (vgl. Abb. 1) der beiden Methylgruppen relativ zum Rumpf ab. Wegen der dreizähligen Symmetrie der Methylgruppen läßt sie sich in eine Fourier-Reihe nach Vielfachen von  $3\alpha_1$  bzw.  $3\alpha_2$  entwickeln\*:

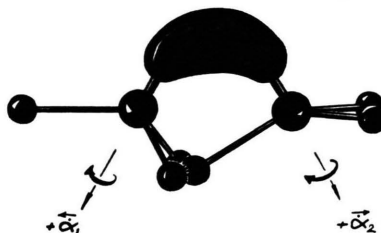


Abb. 1. Schematische Darstellung zweier „zahnrad-gekoppelter“ Methylgruppen. Der Drehsinn der Methylgruppen ist so definiert<sup>1</sup>, daß der positive Winkelgeschwindigkeitsvektor in Richtung Rumpf zum Methyl-C-Atom weist. Zahnradkopplung bedeutet bei obiger Stellung der Methylgruppen:  $\dot{\alpha}_1 = -\dot{\alpha}_2$ .

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2} V_3' (1 - \cos 3\alpha_2) \quad (1a, b)$$

$$+ V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V_{12}' \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \quad (1c, d)$$

$$+ V_{12}'' \cos 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 + V_{12}''' \sin 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 \quad (1e, f)$$

$$+ V_6 \cos 6\alpha_1 + V_6' \cos 6\alpha_2 + \dots \quad (1g, h)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. DREIZLER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Abteilung Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

\* Eine Zusammenstellung der bis Ende 1965 experimentell bestimmten Potentialkoeffizienten aus (1) findet man in<sup>2</sup>. Die neuesten Arbeiten sind in<sup>3</sup> und<sup>4</sup> zitiert.

<sup>1</sup> J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

<sup>2</sup> B. STARCK, in: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Molecular Constants from Microwave Spectroscopy, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

<sup>3</sup> W. H. FLYGARE, Ann. Rev. Phys. Chem. **18**, 325 [1967].

<sup>4</sup> Y. J. MORINO, Ann. Rev. Phys. Chem. **20**, 139 [1969].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Konfigurationssymmetrie des jeweiligen Moleküls kann dabei zur Folge haben, daß in (1) einige der Koeffizienten gleich (bzw. entgegengesetzt gleich) oder gar Null sein müssen. Von besonderem Interesse sind in (1) die niedrigsten Wechselwirkungsterme  $V_{12}$ ,  $V_{12}'$ ,  $V_{12}''$  und  $V_{12}'''$ , durch die die Bewegung des einen Teilkreisels mit der des Partners gekoppelt wird. Im folgenden wird gezeigt, daß bei starker Kopplung, durch die im Grenzfall ein innerer Freiheitsgrad eingefroren wird (die Methylgruppen bewegen sich dann wie zwei ineinander greifende Zahnräder, "gearing"), die Formulierung des Problems in den Winkeln  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  ungeschickt ist und man vorteilhaft auf die Variablen  $\alpha_+ = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$  und  $\alpha_- = (\alpha_1 - \alpha_2)/2$  und entsprechende Potentialkoeffizienten übergeht. Die Potentialanteile (1 c), (1 d), (1 e) oder (1 f) allein können nie eine solche Kopplung beschreiben. Dominante Zahnradkopplung bedeutet, daß die potentielle Energie tiefe Täler längs Linien  $\alpha_1 + \alpha_2 = \text{const}$  haben muß, durch die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf Streifen um die Talsohlen zusammengedrängt wird (z. B.  $\alpha_1 + \alpha_2 = 60^\circ$ , vgl. Abb. 1). Diese Potentialstruktur läßt sich aber offensichtlich nicht durch einzelne Terme in (1) erzeugen.

Im folgenden soll beispielhaft nur die Molekülklasse diskutiert werden, deren Rumpf  $C_{2v}$ -Konfigurationssymmetrie besitzt. Für diese Moleküle muß  $V(\alpha_1, \alpha_2)$  invariant sein gegen die Spiegelungsoperation

$$\{\alpha_1 \rightarrow -\alpha_1; \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2\}.$$

Der Hamilton-Operator lautet dann <sup>5-8</sup>:

$$\begin{aligned} H = & \sum_g P_g^2/2 I_g + F(p_1 - P_1)^2 + F(p_2 - P_2)^2 \\ & + F'((p_1 - P_1)(p_2 - P_2) + (p_2 - P_2)(p_1 - P_1)) \\ & + \frac{1}{2} V_3(1 - \cos 3 \alpha_1) + \frac{1}{2} V_3(1 - \cos 3 \alpha_2) \\ & + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 \\ & + V_6 \cos 6 \alpha_1 + V_6 \cos 6 \alpha_2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Durch die Koordinatentransformation  $\alpha_+ = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ ;  $\alpha_- = (\alpha_1 - \alpha_2)/2$  wird (2) überführt in:

$$\begin{aligned} H = & \sum_g P_g^2/2 I_g \\ & + \frac{1}{2} (F + F')(p_+ - P_+)^2 + \frac{1}{2} (F - F')(p_- - P_-)^2 \\ & + V_3(1 - \cos 3 \alpha_+ \cos 3 \alpha_-) \\ & + V_a \cos 6 \alpha_+ + V_g \cos 6 \alpha_- \\ & + 2 V_6 \cos 6 \alpha_+ \cos 6 \alpha_- + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

<sup>5</sup> D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

<sup>6</sup> L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1962].

<sup>7</sup> H. DREIZLER, Fortschr. Chem. Forschung **10**, 59 [1968]. — Das Vorzeichen von  $F'$  ist auf Seite 76 falsch angegeben.

mit

$$\begin{aligned} p_+ &= p_1 + p_2, & p_- &= p_1 - p_2 \\ P_+ &= P_1 + P_2 = \sum_g (\lambda_{g1} + \lambda_{g2}) I_a P_g / I_g \\ P_- &= P_1 - P_2 = \sum_g (\lambda_{g1} - \lambda_{g2}) I_a P_g / I_g \end{aligned} \quad (4)$$

$$V_a = (V_{12} - V_{12}')/2, \quad V_g = (V_{12} + V_{12}')/2.$$

Für dominantes  $V_a$  ( $|V_a| \gg |V_3|$ ,  $|V_g|$  etc.) wird die  $\Psi$ -Funktion auf die Täler von  $V_a \cos 6 \alpha_+$  mit  $\alpha_+ \sim \pi(2n+1)/6$  konzentriert ( $V_a > 0$  angenommen) und die dreizähligen Terme entfallen. Der Term  $V_a \cos 6 \alpha_+$  wird in Nachbarschaft der Potentialminima in zunehmend besserer Näherung durch ein harmonisches Oszillator-Potential wiedergegeben. Mit dem Übergang zur Oszillatornäherung, d. h. mit dem Einfrieren der Variablen  $\alpha_+$ , geht der Hamilton-Operator für das Rotations-Torsions-Problem in einen reduzierten Operator über:

$$\begin{aligned} H = & \sum_g P_g^2/2 I_g + \frac{1}{2} (F - F')(p_- - P_-)^2 \\ & + (V_g - 2 V_6) \cos 6 \alpha_-. \end{aligned} \quad (5)$$

[Bei diesem Grenzübergang werden u. a. Gesichtspunkte benutzt, wie sie auch beim Einkreiselmolekül für den Übergang ( $V_3 > 0$ )  $\rightarrow$  ( $V_3 \rightarrow \infty$ ) eine Rolle spielen<sup>9</sup>.] Der Operator (5) läßt sich auch direkt aus einem die Zahnradkopplung explizit voraussetzenden Modell gewinnen. Die äußere Gestalt von (5) ist die eines „Einkreisels-Operators“ mit annähernd doppeltem Trägheitsmoment des Teilkreisels. Dominiert, wie oben angenommen, ( $V_a > 0$ ) die Abstoßung zwischen den H-Atomen der beiden Methylgruppen, d. h. stehen diese „auf Lücke“, so ist der führende Potentialterm dann sechszählig und entspricht der Wechselwirkung des mit dem „Einfrieren auf Lücke“ quasi sechszählig gewordenen Systems der beiden Methylgruppen mit dem Molekülrumpf. (Der konstante Wert  $V_3$  kann weggelassen werden, da er im Rotationsspektrum nicht in Erscheinung tritt.)

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß  $V_{12}$  und  $V_{12}'$  den Sachverhalt schlecht beschreiben, hingegen die Größe

$$V_a/V_g = (V_{12} - V_{12}')/(V_{12} + V_{12}')$$

als Maß für die Zahnradkopplung angesehen werden kann. Sie läßt sich leider bisher für kein Molekül angeben, da  $V_{12}$  noch nicht zuverlässig bestimmt wurde.

<sup>8</sup> R. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

<sup>9</sup> C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 855 [1959].