

Zur Theorie des Zeeman-Effekts in Rotationsspektren

D. SUTTER, A. GUARNIERI und H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 25 a, 222–228 [1970]; eingegangen am 30. November 1969)

Starting with the Lagrangian function of a free molecule in an external magnetic field a more complete Hamiltonian, including nuclear susceptibilities, is derived. A Stark effect due to the translation of the molecule in the external magnetic field is predicted.

Bis vor kurzem war die Untersuchung der Zeeman-Feinstruktur im Rotationsspektrum elektrisch neutraler, nicht paramagnetischer Moleküle auf wenige kleine Moleküle beschränkt geblieben. Diese Beschränkung hatte ihre Ursache darin, daß nur relativ kleine Magnete mit geringen Feldvolumina zur Verfügung standen. Hierdurch war man auf die Untersuchung von Molekülen mit möglichst starken Absorptionslinien im Rotationsspektrum beschränkt, die trotz der kleinen Absorptionszellen noch ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis lieferten¹. Diese Einschränkung wurde im vergangenen Jahr durch die Kombination eines Hochleistungsmagneten (großes Feldvolumen, Feldstärken bis zu 30 kG). mit einem hochauflösenden Mikrowellenspektrographen^{2–4} hinfällig. Hiermit ist auch neues Interesse an der Theorie der Zeeman-Feinstruktur im Rotationsspektrum freier Moleküle erwacht⁵.

In seiner einfachsten Form⁶ lautet der zur Auswertung gelangende effektive Hamilton-Operator:

$$H = \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{J} - \frac{1}{2} \mu_0 (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{J} + \mathbf{J} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}) - \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{H} \quad (1)$$

Hierin ist \mathbf{J} der Drehimpulsvektor des rotierenden Moleküls, \mathbf{H} der Vektor des äußeren Magnetfelds, \mathbf{B} ist die Matrix der Rotationskonstanten (bis auf den Faktor $h/8\pi^2$ die Inverse des Trägheitstensors der molekularen Massenverteilung); $\mu_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{J}$ ist das durch die Rotationsbewegung der molekularen Ladungsverteilung erzeugte magnetische Dipolmoment

(\mathbf{g} ist ein dem gyromagnetischen Faktor entsprechender Tensor); μ_0 ist das Bohrsche Kernmagneton; $\boldsymbol{\chi}$ ist der Tensor der magnetischen Suszeptibilität.

Die theoretischen Ausdrücke für die Tensorelemente von $\boldsymbol{\chi}$ wurden von VAN VLECK gegeben⁷. VAN VLECK untersucht das feldinduzierte magnetische Moment eines ruhenden Moleküls. WICK⁸ und später ESHBACH und STRANDBERG⁹ entwickelten die theoretischen Ausdrücke für die Elemente des \mathbf{g} -Tensors. ESHBACH und STRANDBERG gehen bei ihrer Ableitung von dem klassischen Ausdruck für das magnetische Dipolmoment einer rotierenden Ladungsverteilung

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{rot}} = (1/2c) \sum_n q_n (\mathbf{r}_n' \times \mathbf{v}_n')$$

aus (q_n = elektrische Ladung, \mathbf{r}_n' = Ortsvektor und \mathbf{v}_n' = Geschwindigkeitsvektor des n -ten Teilchens; c = Lichtgeschwindigkeit). Eine befriedigende einheitliche Behandlung der Zeeman-Energie eines rotierenden Moleküls steht unseres Wissens noch aus und soll in der vorliegenden Arbeit gegeben werden. Die zur einfacheren mathematischen Behandlung notwendigen Vernachlässigungen werden hervorgehoben.

Ausgangspunkt unserer Betrachtung ist die Lagrange-Funktion eines Moleküls im Magnetfeld. Sie lautet im raumfesten Bezugssystem:

$$\mathcal{L} = (1/2) \sum_n m_n \mathbf{v}_n'^2 + (1/c) \sum_n q_n \mathbf{v}_n' \cdot \mathbf{A}_n' - V' \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. SUTTER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60.

¹ Für eine Zusammenstellung der bis Ende 1966 erschienenen Arbeiten von BARBARA STARCK, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie, Band IV, Abschnitt 2.9. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1967.

² W. H. FLYGARE, W. HÜTTNER, R. L. SHOEMAKER u. P. D. FOSTER, J. Chem. Phys. **50**, 1714 [1969].

³ D. SUTTER u. W. H. FLYGARE, Mol. Phys. **16**, 153 [1969].

⁴ S. G. KUKOLICH u. W. H. FLYGARE, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2433 [1969].

⁵ Experimentelle Ergebnisse für eine Reihe von Ringverbindungen sind zusammengestellt in: D. SUTTER u. W. H. FLYGARE, J. Amer. Chem. Soc. (im Druck) und R. L. SHOEMAKER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **51**, 2988 [1969].

⁶ W. HÜTTNER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **47**, 4137 [1967].

⁷ J. H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, Oxford, England, 1932.

⁸ G. C. WICK, Z. Physik **85**, 25 [1933]; Nuovo Cim. **10**, 118 [1933]; Phys. Rev. **73**, 51 [1948].

⁹ J. R. ESHBACH u. M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev. **85**, 24 [1952].



m_n = Masse, \mathbf{v}_n' = Geschwindigkeit, q_n = Ladung des n -ten Teilchens.

\mathbf{A}_n' = Vektorpotential des äußeren Magnetfeldes am Ort des n -ten Teilchens. (Für ein homogenes, zeitlich konstantes Magnetfeld kann man setzen: $\mathbf{A}_n' = (1/2) (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_n')$). V' = innere Coulomb-Energie des Moleküls.

In (2) sind die Einflüsse der Elektronen- bzw. der Kern-Spins sowie die Wechselwirkung der Elektronen durch die magnetischen Bahnmomente nicht berücksichtigt. Die in den meisten Fällen nicht meßbaren Feinheiten der Zeeman-Aufspaltung im Rotationsspektrum, wie z. B. der abgeschirmte Kern-Zeeman-Effekt sowie die Spin-Rotations-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen, sind daher in (2) nicht erfaßt.

Im nächsten Schritt führen wir ein kerngerüstfestes Koordinatensystem ein, dessen Ursprung mit dem Schwerpunkt des als starr angenommenen Kerngerüsts zusammenfallen soll. \mathbf{r}_n' , \mathbf{v}_n' und \mathbf{A}_n' lassen sich dann wie folgt zerlegen (der Index j soll im folgenden immer über die Elektronen, der Index i über die Kerne laufen, der Index k gilt für beide):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_j' &= \mathbf{r}_s + \mathbf{r}_j, \\ \mathbf{v}_j' &= \mathbf{v}_s + \mathbf{v}_j + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j, \\ \mathbf{A}_j' &= (1/2) (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_s) + (1/2) (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j) \\ \mathbf{r}_i' &= \mathbf{r}_s + \mathbf{r}_i, \\ \mathbf{v}_i' &= \mathbf{v}_s + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i, \\ \mathbf{A}_i' &= (1/2) (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_s) + (1/2) (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (3)$$

\mathbf{r}_k bzw. \mathbf{v}_k sind die Ortsvektoren bzw. Teilchengeschwindigkeiten im kerngerüstfesten Koordinatensystem. $\boldsymbol{\omega}$ ist die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Kerngerüsts. [Die Starrheit des Kerngerüsts ist mit $\mathbf{v}_i = 0$ in (3) schon explizit berücksichtigt.] Gehen wir mit den Ausdrücken (3) in die Lagrange-Funktion ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= (1/2) M \mathbf{v}_s^2 + m \sum_j \mathbf{v}_s \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j + \mathbf{v}_j) \\ &+ \sum_i m_i \mathbf{v}_s \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \\ &+ (m/2) \sum_j \mathbf{v}_j^2 + m \sum_j \mathbf{v}_j \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) \\ &+ (1/2) \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 + (m/2) \sum_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j)^2 \\ &+ (e/2c) \sum_i Z_i (\mathbf{v}_s + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)) \cdot (\mathbf{H} \times (\mathbf{r}_s + \mathbf{r}_i)) \\ &- (e/2c) \sum_j (\mathbf{v}_s + \mathbf{v}_j + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j)) \cdot (\mathbf{H} \times (\mathbf{r}_s + \mathbf{r}_j)). \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(a), (b), (c)} \\ \text{(d), (e)} \\ \text{(f), (g)} \\ \text{(h)} \\ \text{(i)} \end{array} \quad (4)$$

Hierin ist M die gesamte Molekülmasse, m die Elektronenmasse, e der Absolutwert der elektrischen Elementarladung und Z_i ist die Ordnungszahl des i -ten Atomkerns. Die Schwerpunktsbedingung für das Kerngerüst ($\sum_i m_i \mathbf{r}_i = 0$) führt zum Wegfall des gemischten Terms $\mathbf{v}_s \cdot \boldsymbol{\omega} \times \sum_i m_i \mathbf{r}_i$. [Auch der zweite Term (4b) würde in einem echten Schwerpunktsystem des Gesamtmoleküls wegfallen.]

\mathbf{v}_s , die Schwerpunktschwindigkeit des Kerngerüsts, läßt sich zerlegen in die Schwerpunktschwindigkeit des Gesamtmoleküls \mathbf{v}_0 und die Mitbewegungsgeschwindigkeit \mathbf{v}_m , mit der sich das Kerngerüst relativ zum gemeinsamen Schwerpunkt von Kernen und Elektronen bewegt:

$$\mathbf{v}_s = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_m.$$

Ebenso läßt sich \mathbf{r}_s zerlegen in:

$$\mathbf{r}_s = \mathbf{r}_0 + \mathbf{r}_m$$

(\mathbf{r}_0 = Ortsvektor des Molekülschwerpunkts im raumfesten Bezugssystem; \mathbf{r}_m = Vektor vom Molekülschwerpunkt zum Kerngerüstschwerpunkt).

Eine grobe Abschätzung für den Mittelwert von $|\mathbf{r}_m|$ erhält man, unter der Annahme, Elektronen und Kern-Schwerpunkt hätten einen Abstand von etwa 1 Å. Aus dem Massenverhältnis von Elektronen- zu Nukleonen-Masse folgt dann $|\mathbf{r}_m| \sim 1/2000$ Å. Je schwerer die das betreffende Molekül aufbauenden Atome sind und je höher die Symmetrie des Kerngerüsts ist, desto kleiner wird am allgemeinen $|\mathbf{r}_m|$ ausfallen.

Im folgenden werden wir die sogen. Mitbewegung des Kerngerüsts, d. h. \mathbf{v}_m und \mathbf{r}_m vernachlässigen. Diese Vernachlässigung ist in der Schwingungs- und Rotationsspektroskopie allgemein üblich^{10, 11}. Erst hierdurch wird das Problem einer mathematischen Behandlung einigermaßen zugänglich. Während die Vernachlässigung von \mathbf{r}_m relativ unbedenklich erscheint, wird mit \mathbf{v}_m eine Geschwindigkeit gestrichen, die bis auf drei Größenordnungen an die Elektronengeschwindigkeiten herankommen kann. Allerdings würden durch eine Berücksichtigung der Kerngerüst-Mitbewegung wohl im wesentlichen die Elektronenniveaus korrigiert, das Rotationsspektrum je-

¹⁰ E. B. WILSON JR. u. J. B. HOWARD, J. Chem. Phys. 4, 260 [1936].

¹¹ H. H. NIELSEN, in Handbuch der Physik, Band 37/1, Springer-Verlag, Berlin 1959.

doch erst in höherer Näherung beeinflußt¹². Auch in den „Zeeman-Termen“ (4_b) und (4_i) dürfte die Vernachlässigung von \mathbf{v}_m lediglich zu einem Fehler in der Größenordnung m/M_n des durch die \mathbf{v}_j -Terme bewirkten Anteils an der Zeeman-Energie führen (M_n = Nukleonenmasse). Der Fehler läge damit unterhalb der experimentellen Nachweisgrenze.

Nach der Vernachlässigung der Mitbewegung des Kerngerüsts [Streichen des Gliedes (4_b) und Ersetzen von \mathbf{v}_s durch \mathbf{v}_0 bzw. von \mathbf{r}_s durch \mathbf{r}_0] läßt sich die Lagrange-Funktion durch eine Umeichung des Vektorpotentials noch weiter vereinfachen. Bekanntlich ist wegen $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ das Vektorpotential nur bis auf den Gradienten einer Potentialfunktion χ bestimmt.

$$\mathbf{A}'_k = \mathbf{A}_k + \text{grad}_k \chi. \quad (5)$$

Diesen Gradienten wählen wir so, daß er den Anteil $(1/2) (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_0)$ im Ansatz für \mathbf{A}_k kompensiert [vgl. (3)]:

$$\text{grad}_k \chi \stackrel{!}{=} (1/2) (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_0) \quad (6)$$

bzw.

$$\chi = (1/2) \sum_i (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{r}_i + (1/2) \sum_j (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{r}_j. \quad (7)$$

Es ist allerdings zu beachten, daß auch das elektrische Potential φ' geändert werden muß, wenn man in der Lorentz-Eichung bleiben will¹³:

$$\varphi' = \varphi - (1/c) \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad (8)$$

(c = Lichtgeschwindigkeit)

Unter der Voraussetzung, das Molekül bewege sich zwischen zwei Stößen geradlinig und mit konstanter Geschwindigkeit, können wir für \mathbf{r}_0 setzen:

$$\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_{\text{st}} + \mathbf{v}_0 \cdot (t - t_{\text{st}}). \quad (9)$$

\mathbf{r}_{st} und t_{st} sind der Ortsvektor des Molekülschwerpunkts bzw. der Zeitpunkt im Augenblick des letzten gaskinetischen Stoßes des speziellen Moleküls. Der Schwerpunktsvektor \mathbf{r}_0 ist damit explizit von der Zeit abhängig und für die partielle Ableitung von χ nach der Zeit ergibt sich:

$$(1/c) \frac{\partial \chi}{\partial t} = (1/2c) \sum_j (\mathbf{H} \times \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{r}_j + (1/2c) \sum_i (\mathbf{H} \times \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{r}_i. \quad (10)$$

Zur inneren Coulomb-Energie V' tritt also infolge der Umeichung nach (8) ein geschwindigkeitsabhängiges Zusatzglied hinzu:

$$V = V' + (e/2c) \sum_j Z_i (\mathbf{H} \times \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{r}_i - (e/2c) \sum_j (\mathbf{H} \times \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{r}_j$$

und wir erhalten als endgültige Lagrange-Funktion:

$$\mathcal{L} = (1/2) M \mathbf{v}_0^2 \quad (a)$$

$$+ (m/2) \sum_j \mathbf{v}_j^2 - V' \quad (b)$$

$$+ m \sum_j \mathbf{v}_j \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) \quad (c)$$

$$+ (m/2) \sum_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j)^2 + (1/2) \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (d) \quad (11)$$

$$+ (e/2c) \sum_i Z_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i) \quad (e_1)$$

$$- (e/2c) \sum_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j) \quad (e_2)$$

$$- (e/2c) \sum_j \mathbf{v}_j \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j) \quad (f)$$

$$- (e/c) \sum_i Z_i (\mathbf{H} \times \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{r}_i + (e/c) \sum_j (\mathbf{H} \times \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{r}_j. \quad (g_1), (g_2)$$

Die durch die Schwerpunktsbewegung des Moleküls im Magnetfeld auftretende Lorentz-Kraft [Glieder (11 g₁) und (11 g₂)] hat dieselbe Wirkung wie ein elektrisches Querfeld der Stärke

$$\mathbf{E}_{\text{quer}} = (1/c) (\mathbf{v}_0 \times \mathbf{H})$$

und führt daher zu einer „Stark-Effekt-Verschiebung“ der Energieniveaus. Die entsprechende elektrische Feldstärke ist allerdings klein. Bei einer magnetischen Feldstärke von 30 kG und einer mittleren thermischen Geschwindigkeit \mathbf{v}_0 von 100 m/sec entspricht die Lorentz-Kraft einem elektrischen Feld von nur 3 V/cm.

Die weitere Behandlung wird wesentlich übersichtlicher, wenn man die Lagrange-Funktion in Matrixform schreibt. Hierzu führen wir einen verallgemeinerten Geschwindigkeitsvektor $\boldsymbol{\Omega}$, eine verallgemeinerte Trägheitsmatrix $\boldsymbol{\Theta}$ und einen in der magnetischen Feldstärke linearen „Zeeman-Vektor“ $\mathbf{\Gamma}$ ein. Statt (11) läßt sich dann schreiben:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^t \cdot \boldsymbol{\Theta} \cdot \boldsymbol{\Omega} + \boldsymbol{\Omega}^t \cdot \mathbf{\Gamma} - V'. \quad (12)$$

($\boldsymbol{\Omega}^t$ soll die zu $\boldsymbol{\Omega}$ transponierte Matrix bedeuten.)

¹² Das Wasserstoffatom bietet das einfachste Beispiel für den Effekt, den die Vernachlässigung der Kernmitbewegung haben kann. Vgl. etwa S. FLÜGGE, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 4, S. 130, Springer-Verlag, Berlin 1964.

¹³ Vgl. etwa S. FLÜGGE, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band III, S. 197, Springer-Verlag, Berlin 1961.

Die einzelnen Matrizen sind gegeben durch:

$$\Theta = \begin{pmatrix} M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} & 0 & -mz_1 & my_1 & 0 & -mz_2 & my_2 \\ 0 & 0 & 0 & I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} & mz_1 & 0 & -mx_1 & mz_2 & 0 & -mx_2 \\ 0 & 0 & 0 & I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} & -my_1 & mx_1 & 0 & -my_2 & mx_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -mz_1 & 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & my_1 & -mx_1 & 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -mz_2 & 0 & mx_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & my_2 & -mx_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$\Omega^t = (\dot{X}, \dot{Y}, \dot{Z}, \omega_x, \omega_y, \omega_z, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2)$$

$\dot{X}, \dot{Y}, \dot{Z}$ sind die Komponenten der Schwerpunktschwindigkeit bezogen auf das raumfeste Bezugssystem.

$\dot{x}_j, \dot{y}_j, \dot{z}_j$ sind die Komponenten von \mathbf{v}_j im rotierenden Kerngerüst-Schwerpunktssystem.

$\omega_x, \omega_y, \omega_z$ sind die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$ des Kerngerüst-Systems.

x_j, y_j, z_j sind die Koordinaten des j -ten Elektrons im Kerngerüst-System. (In Ω und Θ sind jeweils nur die ersten beiden Elektronen explizit aufgeführt.)

I_{xx}, I_{xy} usw. sind die Komponenten des Trägheitstensors bezüglich des Kerngerüst-Schwerpunkt-Systems:

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) + m \sum_j (y_j^2 + z_j^2) \quad (\text{und zyklisch})$$

$$I_{xy} = - \sum_i m_i x_i y_i - m \sum_j x_j y_j$$

I_{xx}, I_{xy} usw. enthalten also die Kern- und Elektronen-Beiträge zum Trägheitstensor.

Im folgenden wollen wir annehmen, bei unserem kerngerüstfesten Koordinatensystem handle es sich um das Hauptachsensystem des Kern-Trägheitstensors. Hauptachsenkoordinaten sollen mit a, b, c statt x, y, z bezeichnet werden. Die Kerndeviationsmomente in (13) $I_{(ab)}^{(n)} = - \sum_i m_i a_i b_i$ usw. sollen also verschwinden.

Die einspaltige Matrix \mathbf{F} läßt sich entsprechend ihrer Herkunft in Dreier-Vektoren unterteilen, die man als Matrizenprodukte schreiben kann:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \Gamma_X \\ \Gamma_Y \\ \Gamma_Z \\ \Gamma_a \\ \Gamma_b \\ \Gamma_c \\ \Gamma_{a1} \\ \Gamma_{b1} \\ \Gamma_{c1} \\ \Gamma_{a2} \\ \Gamma_{b2} \\ \Gamma_{c2} \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} \Gamma_X \\ \Gamma_Y \\ \Gamma_Z \end{pmatrix} = -(1/c) \begin{pmatrix} \phi_{aX} & \phi_{bX} & \phi_{cX} \\ \phi_{aY} & \phi_{bY} & \phi_{cY} \\ \phi_{aZ} & \phi_{bZ} & \phi_{cZ} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -\mu_c & \mu_b \\ \mu_c & 0 & -\mu_a \\ -\mu_b & \mu_a & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_{aX} & \phi_{aY} & \phi_{aZ} \\ \phi_{bX} & \phi_{bY} & \phi_{bZ} \\ \phi_{cX} & \phi_{cY} & \phi_{cZ} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H_X \\ H_Y \\ H_Z \end{pmatrix} \quad (14a)$$

$$\begin{pmatrix} \Gamma_a \\ \Gamma_b \\ \Gamma_c \end{pmatrix} = (e/2c) \cdot \begin{pmatrix} S_{aa} & -s_{aa} & S_{ab} & -s_{ab} & S_{ac} & -s_{ac} \\ S_{ab} & -s_{ab} & S_{bb} & -s_{bb} & S_{bc} & -s_{bc} \\ S_{ac} & -s_{ac} & S_{bc} & -s_{bc} & S_{cc} & -s_{cc} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_{aX} & \phi_{aY} & \phi_{aZ} \\ \phi_{bX} & \phi_{bY} & \phi_{bZ} \\ \phi_{cX} & \phi_{cY} & \phi_{cZ} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H_X \\ H_Y \\ H_Z \end{pmatrix} \quad (14b)$$

$$\begin{pmatrix} \Gamma_{a1} \\ \Gamma_{b1} \\ \Gamma_{c1} \\ \Gamma_{a2} \\ \Gamma_{b2} \\ \Gamma_{c2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Gamma_{a1} \\ \Gamma_{b1} \\ \Gamma_{c1} \\ \Gamma_{a2} \\ \Gamma_{b2} \\ \Gamma_{c2} \end{pmatrix} = (e/2c) \begin{pmatrix} 0 & -c_j & b_j \\ c_j & 0 & -a_j \\ -b_j & a_j & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_{aX} & \phi_{aY} & \phi_{aZ} \\ \phi_{bX} & \phi_{bY} & \phi_{bZ} \\ \phi_{cX} & \phi_{cY} & \phi_{cZ} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H_X \\ H_Y \\ H_Z \end{pmatrix} \quad (14c)$$

\mathbf{F} ist schon im Hauptachsensystem des Kerngerüsts gegeben und die folgenden Abkürzungen wurden gebraucht:

ϕ_{aX} = Richtungscosinus zwischen der raumfesten X - und der kerngerüstfesten a -Achse (entsprechend die übrigen Achspaarungen).

$$\mu_c = e \sum_i Z_i c_i - e \sum_j c_j = c\text{-Komponente des elektrischen Dipolmoments (und zyklisch)}. \quad (15)$$

$$S_{aa} = \sum_i Z_i (b_i^2 + c_i^2), \quad s_{aa} = \sum_j (b_j^2 + c_j^2) \quad (\text{und zyklisch})$$

$$S_{ab} = - \sum_i Z_i a_i b_i, \quad s_{ab} = - \sum_j a_j b_j. \quad (16)$$

Die Glieder $\begin{pmatrix} (14a) \\ (14b) \\ (14c) \end{pmatrix}$ stammen von $\begin{pmatrix} (e/c) \mathbf{v}_0 \cdot [\sum_i Z_i (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i) - \sum_j (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j)] \\ (e/2c) [\sum_i Z_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i) - \sum_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j)] \\ - (e/2c) \sum_j \mathbf{v}_j \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j) \end{pmatrix}$

Daß in (14 a) nicht auch der Faktor $1/2$ auftritt, liegt an dem Korrekturglied $(1/c) \partial \chi / \partial t$ für das elektrische Potential φ' [vgl. (8) und (10)].

Im nächsten Schritt führen wir die zu den Geschwindigkeiten konjugierten Impulse ein:

$$P_X = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{X}; \quad P_a = \partial \mathcal{L} / \partial \omega_a^*; \quad p_{aj} = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{a}_j \quad \text{usw.} \quad (17)$$

Aus (12) folgt mit (13) und (14) für den Impuls-Spaltenvektor:

$$\mathbf{P} = \mathbf{\Theta} \cdot \mathbf{\Omega} + \mathbf{\Gamma} \quad \text{und daraus:} \quad \mathbf{\Omega} = \mathbf{\Theta}^{-1} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{\Gamma}). \quad (18)$$

Für die Hamilton-Funktion ergibt sich damit:

$$\mathcal{H} = \mathbf{\Omega}^t \cdot \mathbf{P} - \mathcal{L} = \frac{1}{2} (\mathbf{P} - \mathbf{\Gamma})^t \cdot \mathbf{\Theta}^{-1} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{\Gamma}) + V'. \quad (19)$$

(Hierbei wurde die für symmetrische Matrizen gültige Beziehung $(\mathbf{\Theta}^{-1})^t = \mathbf{\Theta}^{-1}$ benutzt.)

Die in (19) notwendige Inversion von $\mathbf{\Theta}$ wird wesentlich erleichtert, wenn man zunächst in (12) durch eine Vortransformation zu neuen Geschwindigkeiten $\tilde{\mathbf{\Omega}}$ übergeht. Dieses Verfahren schließt sich an eine Umrechnung beim Elektronen-Schwingungs-Rotations-Problem an^{10, 11}. Mit

$$\mathbf{\Omega} = \mathbf{T} \cdot \tilde{\mathbf{\Omega}}; \quad (20) \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -c_1 & b_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_1 & 0 & -a_1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -b_1 & a_1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -c_2 & b_2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_2 & 0 & -a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -b_2 & a_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (21)$$

geht (12) über in:

$$\tilde{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{\Omega}}^t \cdot \tilde{\mathbf{\Theta}} \cdot \tilde{\mathbf{\Omega}} + \tilde{\mathbf{\Omega}}^t \cdot \tilde{\mathbf{\Gamma}} - V'. \quad (22) \quad \text{und}$$

Hierin ist $\tilde{\mathbf{\Theta}}$ eine Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen:

$$(M, M, M, I_{aa}^{(n)}, I_{bb}^{(n)}, I_{cc}^{(n)}, m, m, m, m, m, m),$$

und $\tilde{\mathbf{\Gamma}}$ ist bis auf die drei (14 b) entsprechenden Komponenten mit dem ursprünglichen $\mathbf{\Gamma}$ identisch. Die Gleichungen für diese drei Komponenten (\tilde{I}_a , \tilde{I}_b und \tilde{I}_c) erhält man aus (14 b), wenn man den Beitrag der Elektronen (also s_{aa} , s_{ab} usw.) streicht. Ferner enthalten die Glieder

$$I_{aa}^{(n)} = \sum_i m_i (b_i^2 + c_i^2),$$

$$I_{bb}^{(n)} = \sum_i m_i (c_i^2 + a_i^2)$$

$$I_{cc}^{(n)} = \sum_i m_i (a_i^2 + b_i^2)$$

nur noch den Beitrag des Kerngerüsts zum Trägheitstensor!

Analog zu (19) ergibt sich die Hamilton-Funktion:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \cdot (\tilde{\mathbf{P}} - \tilde{\mathbf{\Gamma}})^t \cdot \tilde{\mathbf{\Theta}}^{-1} \cdot (\tilde{\mathbf{P}} - \tilde{\mathbf{\Gamma}}) + V'. \quad (23)$$

Vor dem Übergang zur Quantenmechanik gehen wir wieder zurück zu den ursprünglichen Impulsen \mathbf{P} [vgl. (18)]. Aus (22) und einer der Gl. (18) analogen Beziehung zwischen $\tilde{\mathbf{P}}$ und $\tilde{\mathbf{\Omega}}$ folgt:

$$\begin{aligned} \tilde{P}_X &= P_X; & \tilde{P}_Y &= P_Y; & \tilde{P}_Z &= P_Z; \\ \tilde{P}_a &= P_a - L_a; & \text{mit} & & L_a &= \sum_j (b_j p_{cj} - c_j p_{bj}) \\ \tilde{P}_b &= P_b - L_b; & \text{mit} & & L_b &= \sum_j (c_j p_{aj} - a_j p_{cj}) \\ \tilde{P}_c &= P_c - L_c; & \text{mit} & & L_c &= \sum_j (a_j p_{bj} - b_j p_{aj}) \\ \tilde{p}_{aj} &= p_{aj}; & \tilde{p}_{bj} &= p_{bj}; & \tilde{p}_{cj} &= p_{cj}. \end{aligned} \quad (24)$$

Einsetzen von (24) in (23) liefert die endgültige Hamilton-Funktion (25), die der Übersichtlichkeit

halber in Untermatrizen aufgebrochen geschrieben ist.

* Vgl. aber hierzu: WILSON, DECIUS, and CROSS, Molecular Vibrations, Sec. 11-3, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York - Toronto - London 1955.

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= (1/2) \pi^t \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \pi & (a) \\
&+ (1/2) (\mathbf{P} - \mathbf{L})^t \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{L}) & (b) \\
&+ (1/2) \sum_j \mathbf{p}_j^t \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{p}_j + V' & (c) \\
&+ (e/4c) [(\mathbf{P} - \mathbf{L})^t \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{H} & (d) \\
&\quad + \mathbf{H}^t \cdot \mathbf{\Phi}^t \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{L})] & (25) \\
&+ (e/2mc) \mathbf{L}^t \cdot \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{H} & (e) \\
&+ (e^2/8c^2) \mathbf{H}^t \cdot \mathbf{\Phi}^t \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{H} & (f) \\
&+ (e^2/8mc^2) \mathbf{H}^t \cdot \mathbf{\Phi}^t \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{H} & (g) \\
&- (1/Mc) \pi^t \cdot \mathbf{\Phi}^t \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{H} & (h) \\
&+ (1/2Mc^2) \mathbf{H}^t \cdot \mathbf{\Phi}^t \cdot \boldsymbol{\mu}^t \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{H}. & (i)
\end{aligned}$$

Die Bedeutung der einzelnen Matrizen ist im Anhang gegeben.

In (25) treten wie bei einer strengen Behandlung des Rotationsproblems im feldfreien Raum lediglich die Kernträgheitsmomente auf. Die in der Rotationspektroskopie übliche Verwendung von Atommassen an Stelle von Kernmassen entspricht einer approximativen Berücksichtigung der Elektronen-Rotations-Wechselwirkung.

Die Übersetzung in die Quantenmechanik bereitet bis auf das Glied (25 d) keinerlei Schwierigkeiten. Für P_a , P_b und P_c sind die Drehimpulsoperatoren zu setzen (in Strenge ausgedrückt in den Euler-Winkeln, die die momentane Lage des Kerngerüst-Hauptachsensystems relativ zum raumfesten Bezugssystem beschreiben). Für L_a etc. ist zu setzen:

$$L_a = \hbar/i \sum_j \left(b_j \frac{\partial}{\partial c_j} - c_j \frac{\partial}{\partial b_j} \right) (i = \text{imaginäre Einheit}).$$

Die Schwierigkeit in (26 d) beruht darauf, daß z. B. Φ_{aF} ($F = X, Y$ oder Z) und P_b nicht miteinander vertauschbar sind und die Operatoren $\Phi_{gF} \cdot P_{g'}$; $g' \neq g$

($g = a, b$ oder c) nicht hermitisch sind. Die Hermitezität des Gesamtausdrucks (25 d) ist dennoch sichergestellt, da im zweiten Teil ebenfalls die Operatoren $P_{g'} \cdot \Phi_{gF}$ auftreten mit jeweils den gleichen Koeffizienten.

Die weitere Behandlung von (25) im Rahmen der Störungsrechnung soll nicht im einzelnen durchgeführt werden. Man geht aus von dem „ungestörten“ Operator:

$$\mathcal{H}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_g P_g^2 I_{gg}^{(n)} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_g p_{gj}^2 / m + V' \quad (26)$$

mit den Eigenfunktionen

$$\Psi_{J,\tau,M;n} = \Phi_{J,\tau,M}(\varphi, \vartheta, \chi) \cdot \varphi_n(a_1, b_1, c_1, \dots).$$

$\Phi_{J,\tau,M}(\varphi, \vartheta, \chi)$ sind die Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisel in Abhängigkeit von den Euler-Winkeln φ , ϑ und χ . $\varphi_n(a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, \dots)$ sind die Elektroneneigenfunktionen (ohne Mitbewegung des Kerngerüsts). Der Index n soll für die Gesamtheit der elektronischen Quantenzahlen stehen. (Die Translation des Moleküls als Ganzes wird klassisch behandelt.) Diese Störungsrechnung wurde von LEVY¹⁴ durchgeführt, der von einem zwar nicht ganz vollständigen, aber die wichtigsten Glieder von (25) enthaltenden Operator ausgeht.

Die im rotierenden Molekül auftretenden Coriolis-Kräfte [$P_g \cdot L_g$ -Terme in (25 b)] bewirken eine Störung der Elektroneneigenfunktionen derart, daß auch im Grundzustand der Erwartungswert des elektronischen Drehimpulsoperators im kerngerüstfesten Koordinatensystem nicht mehr ganz verschwindet. Aus den bisherigen Zeeman-Experimenten¹⁵ ergeben sich als typische Werte für $\langle 0 | L_g | 0 \rangle$ -Werte, die drei bis vier Größenordnungen kleiner sind als der Drehimpuls des rotierenden Kerngerüsts. Man kann daher L_a , L_b und L_c in (25 d), dem den „Kern- g -Ten-

terms. Für Furan erhält man beispielsweise mit

$$I_{aa} = 104,341 \cdot 10^{-30} \text{ g cm}^2 \text{ (l. c. }^{16})$$

aus dem aa -Element des Tensors der paramagnetischen Suszeptibilität¹⁷

$$\chi_{aa}^{(p)} = (159,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ erg/(g}^2 \text{ Mol)}$$

$$= (e^2/(2m^2c^2)) \cdot N \cdot \sum_n |(0 | L_a | n)|^2 / (E_n - E_0)$$

(N = Avogadro'sche Zahl) für den gesuchten Störbeitrag:

$$(1/I_{aa}) \cdot 2 \cdot \sum_n |(0 | L_a | n)|^2 / (E_n - E_0) = 2,9 \cdot 10^{-4}.$$

Da g' über a, b und c läuft, wird man einen rund dreifach größeren Gesamtterm erwarten.

¹⁶ B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD, J. RASTRUP-ANDERSEN u. M. SCHOTTLANDER, J. Mol. Spectry. **9**, 124 [1962].

¹⁷ D. SUTTER u. W. H. FLYGARE, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4063 [1969].

¹⁴ DONALD H. LEVY, J. Chem. Phys. **48**, 5026 [1968].

¹⁵ Der Erwartungswert für L_g über den Elektronengrundzustand im rotierenden Molekül gemittelt ist näherungsweise gleich⁹:

$$\begin{aligned}
\langle 0 | L_g | 0 \rangle_{\text{rot}} &= \sum_{g'} \sum_n (P_{g'}/I_{g'g'}) \\
&\cdot \frac{(0 | L_g | n) (n | L_{g'} | 0) + (0 | L_{g'} | n) (n | L_g | 0)}{E_n - E_0}
\end{aligned}$$

(E_n = Elektronenenergie des n -ten angeregten Zustands. Auf der rechten Seite sind die Erwartungswerte mit den Elektronenfunktionen für das raumfeste Kerngerüst zu nehmen).

Von diesem Ausdruck ist ein Teil:

$$(1/I_{gg'}) \cdot 2 \cdot \sum_n |(0 | L_g | n)|^2 / (E_n - E_0)$$

direkt aus den Zeeman-Experimenten erhältlich und vermittelt einen Eindruck von der Größenordnung des Gesamt-

sor“ liefernden Ausdruck, gegenüber P_a , P_b und P_c vernachlässigen. Teil (25 e) ist dagegen von gleicher Größenordnung wie Teil (25 d), da statt durch die Nukleonenmassen durch die Elektronenmasse dividiert wird. Teil (25 g) gibt einen Elektronenbeitrag zur magnetischen Suszeptibilität.

Teil (25 f) ist ein Betrag des Kerngerüsts zur Suszeptibilität. Er ist allerdings genauso wie der Teil (25 i) etwa um das Massenverhältnis m/M_n kleiner als der Elektronenbeitrag und daher im allgemeinen zu vernachlässigen.

Zum Abschluß sei nochmals auf das „Lorentz-Querfeld“ [(25 h) bzw. (11 g)] eingegangen. Die Lorentz-Kräfte wirken auf die Ladungsträger im Molekül wie ein schwaches, senkrecht auf dem Magnetfeld stehendes elektrisches Feld von wenigen V/cm Stärke. Sie bewirken also einen Stark-Effekt. Wegen der geringen Feldstärke kann er für die meisten Moleküle mit quadratischem Stark-Effekt vernachlässigt werden. Für Moleküle mit linearem Stark-Effekt und ausreichend großem elektr. Dipolmoment (sym. Kreisel bzw. E-Spezies Übergänge bei Molekülen mit int. Rotation) sollte dieser Effekt jedoch zu einer Aufspaltung der Rotationsniveaus führen, die in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Zee-

man-Aufspaltung. Dies müßte, wegen der ungeordneten Brownschen Bewegung der Moleküle zu einer merklichen Linienverbreiterung führen.

Anhang

Explizite Darstellung der in (25) verwendeten Matrizen. [Die Bedeutung der Symbole ist in (15), (16) und (17) definiert.]

$$\pi = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_a \\ P_b \\ P_c \end{pmatrix}; \quad \mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_a \\ L_b \\ L_c \end{pmatrix}; \quad \mathbf{p}_j = \begin{pmatrix} p_{aj} \\ p_{bj} \\ p_{cj} \end{pmatrix};$$

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_{ax} & \phi_{ay} & \phi_{az} \\ \phi_{bx} & \phi_{by} & \phi_{bz} \\ \phi_{cx} & \phi_{cy} & \phi_{cz} \end{pmatrix}; \quad \mu = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_c & -\mu_b \\ +\mu_c & 0 & -\mu_a \\ -\mu_b & +\mu_a & 0 \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{aa} & S_{ab} & S_{ac} \\ S_{ab} & S_{bb} & S_{bc} \\ S_{ac} & S_{bc} & S_{cc} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_{aa} & s_{ab} & s_{ac} \\ s_{ab} & s_{bb} & s_{bc} \\ s_{ac} & s_{bc} & s_{cc} \end{pmatrix}.$$

\mathbf{M}^{-1} , \mathbf{m}^{-1} und \mathbf{I}^{-1} sind Diagonalmatrizen mit den Elementen

$$(1/M, 1/M, 1/M); \quad (1/m, 1/m, 1/m)$$

und

$$(1/I_{aa}^{(n)}, \quad 1/I_{bb}^{(n)}, \quad 1/I_{cc}^{(n)}).$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ein Stipendium und die Bereitstellung von Personalmitteln gedankt.