

Über den Hamilton-Operator der Schwingungs-Rotations-Bewegung linearer Moleküle

G. STREY

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. 25 a, 1836—1844 [1970]; eingegangen am 17. September 1970)

On the Vibration-Rotation Hamiltonian of Linear Molecules

A closed expression for the vibration-rotation hamiltonian of linear molecules is derived and discussed. By use of the commutation relations and sum rules this expression is then rearranged to a form similar to that of WATSON¹ for nonlinear molecules.

1. Einführung

Um die Schwingungs-Rotations-Spektren von Molekülen zu verstehen, wird die Bewegung der N -Kerne des untersuchten Moleküls gewöhnlich durch einen Hamiltonoperator beschrieben, der sich aus der kinetischen Energie der Kerne und einem Potential zusammensetzt, das von den Elektronen herrührt und lediglich von den relativen Abständen der Kerne abhängt^{2, 3}. Dieses aus der BORN-OPPENHEIMER-Näherung⁴ abgeleitete Modell bewährt sich insbesondere für Erscheinungen, bei denen die Kerne während ihrer Relativbewegung nur verhältnismäßig geringe Auslenkungen aus ihren Gleichgewichtslagen erfahren und die Elektronen sich in ihrem Grundzustand befinden, sofern dieser nicht entartet ist.

Für den Hamilton-Operator der kinetischen Energie der N -Kerne ist in Arbeiten von WILSON und HOWARD⁵, DARLING und DENNISON⁶ und DARLING⁷ ein expliziter Ausdruck abgeleitet worden

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu^{1/4} (\Pi_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\Pi_\beta - \pi_\beta) \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \sum_k \mu^{1/4} P_k \mu^{-1/2} P_k \mu^{1/4} + V. \quad (1)$$

Darin ist $\mu_{\alpha\beta}$ das Inverse des effektiven Trägheitstensors $I'_{\alpha\beta}$, μ die Determinante von $\mu_{\alpha\beta}$, Π_α die α -Komponente des Gesamtdrehimpulses im molekülfesten Koordinatensystem (MFKS), $\alpha = x, y, z$, π_α die α -Komponente des Schwingungsdrehimpulses, P_k der zur Normalkoordinate Q_k konjugierte Impuls

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. STREY, Sektion Physik der Universität München, Lehrstuhl Prof. BRANDMÜLLER, D-8000 München 13, Amalienstr. 54.

¹ J. K. G. WATSON, Mol. Phys. 15, 479 [1968].

² E. B. WILSON, J. C. DECITUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York—London 1955.

³ H. H. NIELSEN, Rev. Mod. Phys. 23, 90 [1951].

und schließlich V das von den Elektronen herrührende Potential.

WATSON¹ hat in letzter Zeit eine bedeutende Vereinfachung dieses Hamiltonoperators finden können, indem er die Vertauschungsregeln der π_α untereinander und mit $\mu_{\alpha\beta}$ untersuchte. Danach ergibt sich H zu

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\Pi_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\Pi_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 - \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + V. \quad (2)$$

Die Determinante μ kommt also nicht mehr vor. Dafür ist ein Term absepariert, der zur Spur des reziproken effektiven Trägheitstensors $\mu_{\alpha\beta}$ proportional ist, daher also nur von den Normalkoordinaten Q_k abhängt und infolgedessen einen zusätzlichen Beitrag zur potentiellen Energie darstellt.

Die Ausdrücke (1) und (2) gelten völlig exakt auch für beliebig große Auslenkungen der Kerne aus ihren Gleichgewichtslagen, wenn es auch praktisch gesehen unbequem sein mag, sie in solchen Fällen anzuwenden, wegen der Notwendigkeit, dann höhere Näherungen der Störungsrechnung zu berücksichtigen.

Die Ableitung des Hamilton-Operators (1) zeigt jedoch, daß er mathematisch sinnvoll nur mit der Einschränkung definiert ist, daß z. B. lineare Konfigurationen der N -Kerne zu jeder Zeit der Bewegung ausgeschlossen sind. Da nämlich in (1) und (2) das Inverse des effektiven Trägheitstensors $I'_{\alpha\beta}$

⁴ M. BORN u. R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. 84, 487 [1927].
⁵ E. B. WILSON u. J. B. HOWARD, J. Chem. Phys. 4, 260 [1936].

⁶ B. T. DARLING u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. 57, 128 [1940].

⁷ B. T. DARLING, J. Mol. Spectr. 11, 67 [1963].



vorkommt, darf dessen Determinante für keine der möglichen momentanen Konfigurationen verschwinden. Insbesondere gilt daher der Hamilton-Operator nicht für lineare Moleküle.

Eine andere Besonderheit der linearen Moleküle besteht in folgendem: Um den Hamilton-Operator den experimentellen Gegebenheiten anzupassen, ist es sinnvoll, zwischen Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden zu unterscheiden. Dies führt auf die Notwendigkeit, ein molekülfestes Koordinatensystem (MFKS) zu definieren, welches die Eigenschaft hat, daß das Molekül durch die Vorgabe seiner unabhängigen inneren Koordinaten (z. B. aller unabhängiger Kernabstände) in diesem MFKS starr festgehalten ist und sich nicht mehr bewegen kann. Die Translations- und Rotationsbewegung des Moleküls wird dann durch die Bewegung des molekülfesten gegen das raumfeste Koordinatensystem beschrieben. Ein solches MFKS wird bei der Ableitung von (1) definiert durch die sechs sog. ECKART-Bedingungen⁸

$$T_\alpha = M^{-1} \sum_i m_i^{1/2} [m_i^{1/2} (r_{\alpha i} - r_{\alpha i}^0)] = 0, \quad (3 \text{ a})$$

$$R_\alpha = \sum_{\beta\gamma\delta} (I^{0-1/2})_{\alpha\beta} \sum_i m_i^{1/2} e_{\beta\gamma\delta} r_{\gamma i}^0 [m_i^{1/2} (r_{\delta i} - r_{\delta i}^0)] = 0 \quad (3 \text{ b})$$

und die Zusatzbedingung, daß in der Gleichgewichtskonfiguration das molekülfeste mit dem Hauptachsensystem zusammenfallen soll. Die ECKART-Bedingungen sind zum erstenmal von BORN und HEISENBERG⁹ angegeben worden. Darin bedeuten: m_i die Masse des i -ten Kerns, M die Gesamtmasse der Kerne, $I_{\alpha\beta}^0$ den Trägheitstensor in der Gleichgewichtslage, $r_{\alpha i}$ die α -Komponente des momentanen Ortsvektors des i -ten Kerns im MFKS und schließlich $e_{\alpha\beta\gamma}$ den antisymmetrischen Tensor mit den Werten $e_{xyz} = e_{yxz} = e_{zxy} = 1$, $e_{xzy} = e_{yzx} = e_{zyx} = -1$ und $e_{\alpha\beta\gamma} = 0$, wenn irgend eines der Paare aus α , β , γ identisch ist.

Die drei ersten Gl. (3 a) legen den Schwerpunkt der Kerne fest und verhindern damit Translationen bezüglich des MFKS. Die drei übrigen (3 b) bedeuten, daß der innere Drehimpuls für Zeitpunkte des kollektiven Durchgangs durch die Gleichgewichtslagen gleich Null ist. Diese Gleichungen verhindern also die freie Rotation des Kernsystems im MFKS.

⁸ C. ECKART, Phys. Rev. **47**, 552 [1935].

⁹ M. BORN u. W. HEISENBERG, Ann. Phys. **74**, 1 [1924].

¹⁰ A. SAYVETZ, J. Chem. Phys. **7**, 383 [1939].

Für lineare Moleküle reduzieren sich diese sechs Bedingungen jedoch auf fünf. Die z -Komponente des \mathbf{R} -Vektors ist identisch gleich Null, wenn man die z -Achse in die Achse des Moleküls legt. Die zwei übrigen Komponenten des \mathbf{R} -Vektors führen auf die Gleichungen

$$\sum_i m_i r_{xi} r_{zi}^0 = 0, \quad \sum_i m_i r_{yi} r_{zi}^0 = 0. \quad (3 \text{ c})$$

Demzufolge ist das körperbezogene Koordinatensystem durch die Bedingungen (3) für lineare Moleküle nicht eindeutig bestimmt. Die Richtung z. B. der y -Achse, oder mit anderen Worten der Eulersche Winkel χ (in der Notierung von WILSON, DECUS und CROSS²) bleibt noch frei wählbar. Diese Situation hat dazu geführt, anzunehmen, ein lineares Molekül habe, in Anlehnung an den Fall eines starren linearen Systems, nicht drei, sondern nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, und dafür $3 N-5$ - statt $3 N-6$ -Schwingungsfreiheitsgrade. Einem Vorschlag von SAYVETZ¹⁰ zufolge wird $\chi = \text{const}$ (z. B. $\chi = 0$) gesetzt. In der Literatur hat sich dieses Koordinatensystem so stark durchgesetzt, daß man sogar die Aussage finden kann¹¹, ein lineares Molekül besitze $3 N-5$, und nicht $3 N-6$, unabhängige Kernabstände, die dann zur Beschreibung der $3 N-5$ Schwingungsfreiheitsgrade dienen können. Wie man sich aber leicht überzeugen kann, stimmt das nur für ein zweiatomiges Molekül, während für $N > 2$ die Anzahl der unabhängigen Kernabstände, und allgemein die Anzahl beliebiger unabhängiger innerer Koordinaten, höchstens gleich $3 N-6$ ist. Die potentielle Energie der reinen Schwingungsbewegung hängt demzufolge für $N > 2$ auch nur von $3 N-6$ und nicht von $3 N-5$ inneren Koordinaten ab. Will man aber die Axialsymmetrie des Moleküls ausnutzen und macht deshalb für das Potential trotzdem einen Ansatz, in dem $3 N-5$ freie Variablen vorkommen, so hat dies zur Folge, daß man nur die Werte von $3 N-6$ daraus ausgewählten festzulegen braucht, um $V = \text{const}$ zu erreichen. Ein Parameter bleibt frei und dies bedeutet, daß sich das Molekül im SAYVETZ-schen Koordinatensystem entgegen der Definition eines molekülfesten Koordinatensystems noch frei um die z -Achse drehen kann.

Dies möge anhand einer Arbeit von NIELSEN¹² am Beispiel linearer XYZ-Moleküle erläutert wer-

¹¹ M. KOTANI, K. OHNO u. K. KAYAMA, Flügge-Handbuch der Physik, Bd. 37/2.

¹² A. H. NIELSEN, J. Chem. Phys. **11**, 160 [1943].

den. Das SAYVETZsche Koordinatensystem wird in dieser Arbeit wie in Fig. 1 mit dem Molekül verknüpft, so daß die fünf ECKARTschen Bedingungen (3 a) und (3 c) erfüllt sind. Zur Beschreibung der vier Schwingungsfreiheitsgrade werden dann die Koordinaten x , y , z und q eingeführt, die mit den kartesischen Koordinaten x_i , y_i und z_i ($i = 1, 2, 3$) mittels der Gleichungen

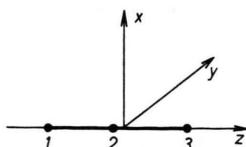


Abb. 1. Das körperbezogene Koordinatensystem eines linearen XYZ -Moleküls.

$$\begin{aligned} a_1 &= -m_2 \sigma (z_2^0 - z_3^0) a/m_1 \Sigma (z_1^0 - z_3^0), \\ a_2 &= \sigma a/\Sigma, \\ a_3 &= -m_2 \sigma (z_1^0 - z_2^0) a/m_1 \Sigma (z_1^0 - z_3^0), \\ \text{für } a &= x, y, \text{ und} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} z_1 &= -m_2 z/\Sigma + m_3 q/\sigma, \quad z_2 = \sigma z/\Sigma, \\ z_3 &= -m_2 z/\Sigma - m_1 q/\sigma, \\ \sigma &= m_1 + m_3, \quad \Sigma = m_1 + m_2 + m_3, \end{aligned}$$

zusammenhängen. Für die potentielle Energie der Schwingungen wird der Ansatz

$$2V = K_1 q^2 + K_2 z^2 + 2K_3 zq + K_4 (x^2 + y^2) \quad (5)$$

gemacht, wobei zu bemerken ist, daß ein Term von der Form $K \cdot xy$ wegen der Axialsymmetrie des Moleküls gleich Null sein muß. Setzt man nun $q = \text{const}$, $z = \text{const}$, $x^2 + y^2 = \varrho^2 = \text{const}$, so folgt $V = \text{const}$. Andererseits ergibt sich aber mit $x = \varrho \cos \varphi$ und $y = \varrho \sin \varphi$, daß die Kerne auf Kreisen

$$\begin{aligned} x_i &= \varrho_i' \cos \varphi, \\ y_i &= \varrho_i' \sin \varphi, \quad i = 1, 2, 3, \\ z_i &= \text{const} \end{aligned}$$

umlaufen können. Das SAYVETZsche Koordinatensystem ist also kein molekülfestes Koordinatensystem. Dieser Unterschied macht sich bei der Klassifizierung von Schwingungs-Rotations-Zuständen linearer Moleküle bemerkbar.

Ein Nachteil des SAYVETZschen Koordinatensystems besteht darin, daß der durch $\chi = \text{const}$ festgelegte Einheitsvektor \mathbf{j} in y -Richtung sich bei Drehungen nicht wie ein normaler Vektor transformiert.

Am deutlichsten sieht man dies bei Drehungen um die z -Achse. Dadurch würde nur der Winkel χ verändert, wegen $\chi = \text{const}$ ist das aber nicht möglich. Diese Tatsache hat eine wichtige Konsequenz für die Vertauschungsregeln der Komponenten des Gesamtdrehimpulses im SAYVETZschen Koordinatensystem. Man kann allgemein zeigen, daß die Komponenten des Gesamtdrehimpulses bezüglich eines körperbezogenen Koordinatensystems, dessen Achsen die Transformationseigenschaften von Vektoren haben, Vertauschungsrelationen der Form

$$\Pi_\alpha \Pi_\beta - \Pi_\beta \Pi_\alpha = -i \hbar \sum_\gamma e_{\alpha\beta\gamma} \Pi_\gamma \quad (6)$$

erfüllen, siehe z. B.¹³. Man beachte dabei das umgekehrte Vorzeichen dieser Vertauschungsregeln gegenüber denen in einem raumfesten Koordinatensystem. Für das SAYVETZsche Koordinatensystem fehlen nun aber die Voraussetzungen für diesen Satz und man muß erwarten, daß die Vertauschungsregeln komplizierter sind.

Während für nichtlineare Moleküle schon 1936 ein allgemeiner Ausdruck für den Hamilton-Operator ihrer Schwingungs-Rotations-Bewegung gefunden wurde⁵, ist ein ähnlicher Ausdruck für lineare Moleküle bisher nicht bekanntgeworden. Lineare Moleküle sind statt dessen so diskutiert worden, daß man entweder den Hamilton-Operator speziell für das untersuchte Molekül abgeleitet hat, siehe z. B.¹⁴, oder daß man in einem entsprechend gewählten Hamilton-Operator für ein nichtlineares Molekül den Grenzübergang $I_{zz} \rightarrow 0$, $I_{xx} \rightarrow I_{yy}$ und $\Pi_z - \pi_z = 0$ vornahm^{3, 15}. Zur Ableitung des Hamilton-Operators (1) für nichtlineare Moleküle wird jedoch eine spezielle lineare Beziehung zwischen den darin vorkommenden Impuls- und Drehimpulsoperatoren benötigt. Es wird sich zeigen, daß diese Beziehung für lineare Moleküle durch eine andere ersetzt werden muß. Es ist daher keineswegs offensichtlich, ob der oben erwähnte Grenzübergang zu demselben Ergebnis führt, wie die direkte Ableitung. Schon aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, auch für lineare Moleküle einen allgemeinen geschlossenen Ausdruck für den Hamilton-Operator zu haben.

In den folgenden Abschnitten soll nun aus dem klassischen Ausdruck für die kinetische Energie eines linearen Moleküls im Sayvetschen Koordinaten-

¹³ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSHITZ, Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin 1966.

¹⁴ J. T. HOUGEN, J. Chem. Phys. **36**, 519 [1962].

¹⁵ H. C. ALLEN u. P. C. CROSS, Molecular Vib-Rotors, John Wiley & Sons, Inc., New York 1963.

system zunächst eine geeignete hamiltonsche Form hergeleitet werden, woraus dann der quantenmechanische Hamilton-Operator ermittelt werden kann.

Bezüglich der Notierung werden dabei folgende Vereinbarungen getroffen: Der momentane Ortsvektor des i -ten Kerns im Sayvetzschen Koordinatensystem wird mit (r_{xi}, r_{yi}, r_{zi}) bezeichnet. Griechische Indizes bezeichnen stets eine der Achsen x, y, z . Summationszeichen über zweifach vorkommende griechische Indizes werden weggelassen. Soll die Summation dagegen unterbleiben, so wird dies jedesmal ausdrücklich angemerkt. Summationszeichen über die lateinischen Buchstaben $i, j = 1, 2 \dots, N$, $k, l, m = 1, 2 \dots, 3N-5$ und $r, t, u, v = 1, 2 \dots, 3N-3$ werden dagegen stets angeschrieben. Die Notierung ist damit im wesentlichen identisch mit der von WATSON¹. Die Eulerschen Winkel Θ, Φ und χ werden der Definition von WILSON, DECIUS und CROSS² folgend verwendet.

2. Die Koordinatenachsen

Die Eckart-Bedingungen (3 a) und (3 c) definieren nur die Eulerschen Winkel Θ und Φ . Dadurch ist lediglich der Einheitsvektor \mathbf{k} in z -Richtung des körperbezogenen Koordinatensystems bestimmt. Die Einheitsvektoren \mathbf{i} und \mathbf{j} in x - und y -Richtung werden durch die Gleichungen

$$\chi = 3\pi/4, \quad \dot{\chi} = 0 \quad (7)$$

und die Forderung der Orthogonalität definiert. Durch diese Wahl bleibt, wie sich gleich zeigen wird, die Äquivalenz der beiden Achsen \mathbf{i} und \mathbf{j} auch optisch sichtbar. Für die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$ im Sayvetzschen Koordinatensystem ergeben sich mit (7) die Gleichungen

$$\begin{aligned} \omega_x &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\dot{\Theta} + \sin \Theta \dot{\Phi}), \\ \omega_y &= \frac{\sqrt{2}}{2} (-\dot{\Theta} + \sin \Theta \dot{\Phi}), \\ \omega_z &= \cos \Theta \dot{\Phi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\omega_x + \omega_y) \operatorname{ctg} \Theta. \end{aligned} \quad (8)$$

3. Transformation auf Normalkoordinaten

Um die kinetische Energie bequem schreiben zu können, werden statt der $3N$ momentanen Auslenkungen $r_{ai} - r_{\alpha i}^0$ zunächst massenbehaftete Auslenkungen $m_i^{1/2}(r_{ai} - r_{\alpha i}^0)$ eingeführt und anschließend eine orthogonale Transformation auf sog. Normal-

koordinaten durchgeführt. Die Normalkoordinaten bestehen aus $3N-5$ -Schwingungskoordinaten Q_k , drei Translationskoordinaten T_a und zwei Rotationskoordinaten R_a , $a = x, y$. Die fünf letzteren sind identisch mit den Bedingungen von Eckart und werden gleich Null gesetzt.

$$Q_k = \sum_i l_{ai,k} [m_i^{1/2}(r_{ai} - r_{\alpha i}^0)], \quad (9)$$

$$T_a = M^{-1/2} \sum_i m_i^{1/2} [m_i^{1/2}(r_{ai} - r_{\alpha i}^0)] = 0, \quad a = x, y, z, \quad (10)$$

$$R_a = I^{0-1/2} \sum_i m_i^{1/2} r_{zi}^0 [m_i^{1/2}(r_{ai} - r_{\alpha i}^0)] = 0, \quad a = x, y. \quad (11)$$

Dabei ist

$$M = \sum_i m_i, \quad I^0 = \sum_i m_i r_{zi}^{02} = I_{xx}^0 = I_{yy}^0. \quad (12)$$

Die Orthogonalität der Transformation (9) bis (11) zieht die folgenden Gleichungen nach sich

$$\sum_i l_{ai,k} l_{ai,l} = \delta_{kl}, \quad (13)$$

$$\sum_i m_i^{1/2} l_{ai,k} = 0, \quad a = x, y, z, \quad (14)$$

$$\sum_i l_{ai,k} m_i^{1/2} r_{zi}^0 = 0, \quad a = x, y. \quad (15)$$

Durch diese Gleichungen sind die Zeilen der Transformationsmatrix in (9) bis (11) orthonormiert. Die Gln. (13) bis (15) stellen (mit $n = 3N-5$) $5n + n(n+1)/2$ Beziehungen zwischen den $n(n+5)$ unbekannten Koeffizienten $l_{ai,k}$ her. Weitere $n(n-1)/2$ solcher Beziehungen müssen sich aus der Diagonalisierung des harmonischen Teils der potentiellen Energie ergeben.

Die Orthogonalität der Transformation (9) bis (11) kann ebenso durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \sum_k l_{ai,k} l_{\beta j,k} &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - m_i^{1/2} m_j^{1/2} M^{-1} \delta_{\alpha\beta} \\ &\quad - m_i^{1/2} m_j^{1/2} r_{zi}^0 r_{zj}^0 I^{0-1} \delta_{\alpha\beta} (1 - \delta_{az}) (1 - \delta_{\beta z}) \end{aligned} \quad (16)$$

ausgedrückt werden, wobei die Summation über α und β im letzten Term unterbleiben soll. Dadurch werden die Spalten der Transformation orthonormiert.

Mittels dieser Orthogonalitätsbeziehungen kann die Transformation (9) bis (11) invertiert werden. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} r_{ai} &= r_{\alpha i}^0 + m_i^{-1/2} \sum_k l_{ai,k} Q_k + M^{-1/2} T_a + r_{zi}^0 I^{0-1/2} R_a \\ &= r_{\alpha i}^0 + m_i^{-1/2} \sum_k l_{ai,k} Q_k. \end{aligned} \quad (17)$$

4. Die klassische kinetische Energie. Summenregeln für die Wechselwirkungs- koeffizienten

In den neuen Koordinaten hat die kinetische Energie die Form

$$2T = I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2 \omega_\alpha \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l + \sum_k \dot{Q}_k^2. \quad (18)$$

Darin sind

$$\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha = e_{\alpha\beta\gamma} e_{\beta\delta\epsilon} \sum_i l_{\beta i, k} l_{\gamma i, l} \quad (19)$$

die sog. Coriolis-Konstanten und

$$I_{\alpha\beta} = I_{\beta\alpha} = e_{\alpha\gamma\epsilon} e_{\beta\delta\epsilon} \sum_i m_i r_{\gamma i} r_{\delta i} \quad (20)$$

die Elemente des momentanen Trägheitstensors. Für die Ableitungen der Elemente des Trägheitstensors nach den Normalkoordinaten an der Stelle des Gleichgewichtes

$$a_k^{\alpha\beta} = a_k^{\beta\alpha} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (21)$$

ergibt sich mit (20), (17) und (15)

$$\begin{aligned} a_k^{\alpha\beta} &= 2 e_{\alpha\gamma\epsilon} e_{\beta\delta\epsilon} \sum_i m_i^{1/2} r_{\gamma i}^0 l_{\delta i, k} \\ &= 2 [\delta_{\alpha\beta} \sum_i m_i^{1/2} r_{\gamma i}^0 l_{\gamma i, k} - \delta_{\beta\alpha} \sum_i m_i^{1/2} r_{\gamma i}^0 l_{\alpha i, k}] \\ &= 2 [\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha z} \delta_{\beta z}] \sum_i m_i^{1/2} r_{\gamma i}^0 l_{\gamma i, k} \\ &= [\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha z} \delta_{\beta z}] a_k, \end{aligned} \quad (22)$$

wobei die Abkürzung

$$a_k = 2 \sum_i m_i^{1/2} r_{\gamma i}^0 l_{\gamma i, k} \quad (23)$$

verwendet wurde. Bei dieser Ableitung wurde die Eigenschaft (A 5) des antisymmetrischen Tensors $e_{\alpha\beta\gamma}$ aus der Zusammenstellung bei WATSON¹ verwendet.

Aus Gl. (22) folgt insbesondere, daß für lineare Moleküle

$$a_k^{zz} = 0 \quad \text{für } \alpha = x, y, z \quad (24)$$

und darüberhinaus

$$a_k^{\alpha\beta} = 0 \quad \text{für } \alpha \neq \beta \quad (25)$$

ist. Die einzigen von Null verschiedenen Elemente sind

$$a_k^{xx} = a_k^{yy} = a_k \neq 0. \quad (26)$$

Genauso wie für den Fall nichtlinearer Moleküle kann nun auf Grund der obigen Definitionen eine Reihe von Summenregeln abgeleitet werden. Sie

lauten

$$\sum_m \zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kl} - \sum_i l_{\beta i, k} l_{\alpha i, l} - \frac{1}{4} I^{0-1} a_k^{\alpha\gamma} a_l^{\gamma\beta}, \quad (27)$$

$$\sum_k a_k^{\alpha\alpha} a_k^{\beta\beta} = \sum_k a_k^2 = 4 I^0, \quad \alpha = x, y, \quad (28)$$

(hier soll weder über α noch über β summiert werden).

$$\sum_l \zeta_{kl}^\alpha a_l^{\beta\gamma} = 0. \quad (29)$$

5. Die Hamiltonsche Form der kinetischen Energie

Die kinetische Energie (18) muß nun in die hamiltonsche Form übergeführt werden, um daraus dann den quantenmechanischen Ausdruck ablesen zu können. Mittels Gl. (8) kann aus (18) ω_z eliminiert werden. Aus T entsteht dann eine neue Funktion \bar{T}

$$\begin{aligned} T &= \bar{T} = \bar{T}(\omega_x(\Theta, \Phi, \dot{\Theta}, \dot{\Phi}), \\ &\quad \omega_y(\Theta, \Phi, \dot{\Theta}, \dot{\Phi}), \Theta, \Phi, Q, \dot{Q}), \end{aligned} \quad (30)$$

für die gilt

$$2 \bar{T} = \bar{I}_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2 \omega_\alpha \sum_{kl} \bar{\zeta}_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l + \sum_k \dot{Q}_k^2. \quad (31)$$

In der letzten Gleichung wird α und β nur über x und y summiert. Allgemein soll für das folgende die Vereinbarung gelten, daß die Summation zweifach auftretender griechischer Indizes nur über x und y zu erstrecken ist, wenn sie als Indizes gestrichener Größen (wie z. B. $\bar{I}_{\alpha\beta}$) auftreten. In Gl. (31) bedeuten

$$\bar{I}_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} + \frac{\sqrt{2}}{2} (I_{\alpha z} + I_{\beta z}) \operatorname{ctg} \Theta + \frac{1}{2} I_{zz} \operatorname{ctg}^2 \Theta \quad (32)$$

und

$$\bar{\zeta}_{kl}^\alpha = \zeta_{kl}^\alpha + \frac{1}{\sqrt{2}} \zeta_{kl}^z \operatorname{ctg} \Theta. \quad (33)$$

Die partiellen Ableitungen der Funktion \bar{T} nach ω_x und ω_y hängen mit den konventionellen Drehimpulskomponenten

$$\Pi_\alpha = \partial \bar{T} / \partial \omega_\alpha, \quad \alpha = x, y, z \quad (34)$$

durch die Formeln

$$\bar{\Pi}_\alpha = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \omega_\alpha} = \Pi_\alpha + \Pi_z \frac{\partial \omega_z}{\partial \omega_\alpha}, \quad \alpha = x, y \quad (35)$$

zusammen. Andererseits aber ist auf Grund von Gl. (31)

$$\bar{\Pi}_\alpha = \bar{I}_{\alpha\beta} \omega_\beta + \sum_k \bar{\zeta}_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l, \quad \alpha = x, y. \quad (36)$$

Definiert man noch die konjugierten Impulse

$$P_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k + \omega_a \sum_m \zeta_{mk}^\alpha Q_m, \quad (37)$$

$$\bar{P}_k = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k + \omega_a \sum_m \bar{\zeta}_{mk}^\alpha Q_m = P_k, \quad (38)$$

darüberhinaus die Schwingungsdrehimpulse

$$\pi_\alpha = \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l, \quad (39)$$

$$\pi_a = \sum_{kl} \bar{\zeta}_{kl}^\alpha Q_k \bar{P}_l = \pi_a + \frac{1}{\sqrt{2}} \pi_z \operatorname{ctg} \Theta, \quad \alpha = x, y,$$

$$\bar{\pi}_z = \pi_z \quad (40)$$

und den effektiven Trägheitstensor

$$\bar{I}'_{\alpha\beta} = \bar{I}_{\alpha\beta} - \sum_{klm} \bar{\zeta}_{km}^\alpha \bar{\zeta}_{lm}^\beta Q_k Q_l, \quad (41)$$

so kann man damit der kinetischen Energie (31) die Form

$$2 \bar{T} = \bar{\mu}_{\alpha\beta} (\bar{\Pi}_\alpha - \bar{\pi}_\alpha) (\bar{\Pi}_\beta - \bar{\pi}_\beta) + \sum_k P_k^2 \quad (42)$$

geben. Darin ist $\bar{\mu}_{\alpha\beta}$ der inverse effektive Trägheitstensor

$$\bar{\mu}_{\alpha\beta} = (\bar{I}'^{-1})_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y. \quad (43)$$

Die Zwischenschritte verlaufen ganz analog denen bei WILSON und HOWARD^{2, 5}.

6. Eigenschaften des effektiven Trägheitstensors

Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob der inverse effektive Trägheitstensor $\bar{\mu}_{\alpha\beta}$ eines linearen Moleküls sehr viel komplizierter wäre, als der eines nichtlinearen Moleküls, weil er wegen Gl. (41), (32) und (33) nicht nur von den Normalkoordinaten Q_k , sondern auch noch von dem Eulerschen Winkel Θ abzuhängen scheint. Definiert man jedoch einen ungestrichenen Trägheitstensor

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{klm} \zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta Q_k Q_l \quad (44)$$

genau so, wie für die nichtlinearen Moleküle, siehe WATSON¹, so kann man unter Verwendung der Definitionsgleichungen und der Beziehungen (13), (17), (24) und (27) zeigen, daß

$$I'_{\alpha\beta} = I'_{\beta\alpha} \quad (45)$$

gilt. Die Abhängigkeit vom Eulerschen Winkel Θ kürzt sich also gerade heraus. Die Vereinfachung geht aber noch weiter. Aus der Definitionsgleichung (44) des Tensors $I'_{\alpha\beta}$ folgt mit den Gln. (16), (17),

(20), (22), (23) und (27) speziell für lineare Moleküle und $\alpha = x, y$

$$I'_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} [I^0 + \sum_k a_k Q_k + \frac{1}{4} I^0 - 1 \sum_{kl} a_k a_l Q_k Q_l]. \quad (46)$$

Der Tensor $I'_{\alpha\beta}$ ist also diagonal. Führt man hier noch die Abkürzung

$$A = I^0 + \frac{1}{2} a_k Q_k \quad (47)$$

ein, so erhält man

$$\bar{I}'_{\alpha\beta} = I'_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} A^2 I^0 - 1, \quad \alpha = x, y, \quad (48)$$

und daher

$$\bar{\mu}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} A^{-2} I^0, \quad \alpha = x, y. \quad (49)$$

7. Die quantenmechanischen Operatoren des Drehimpulses

Um aus Gl. (42) den quantenmechanischen Ausdruck für die kinetische Energie abzulesen, kann im wesentlichen das Verfahren von WILSON und HOWARD⁵ verwendet werden, jedoch mit einer charakteristischen Modifizierung. Dazu werden zunächst die quantenmechanischen Operatoren zu den in Gl. (42) vorkommenden Drehimpulsen berechnet. Aus der Gleichung

$$\Pi_\alpha - \pi_\alpha = I'_{\alpha\beta} \omega_\beta \quad (50)$$

und der speziell für lineare Moleküle geltenden Beziehung

$$I'_{za} = 0 \quad \text{für } \alpha = x, y, z, \quad (51)$$

folgt zunächst

$$\Pi_z - \pi_z = 0. \quad (52)$$

Mit den zu Θ und Φ konjugierten Impulsen

$$p_\Theta = \partial \bar{T} / \partial \dot{\Theta}, \quad p_\Phi = \partial \bar{T} / \partial \dot{\Phi} \quad (53)$$

und Gl. (8) ergibt sich außerdem

$$\begin{aligned} \bar{\Pi}_x &= \frac{\partial \bar{T}}{\partial \dot{\Theta}} \frac{\partial \dot{\Theta}}{\partial \omega_x} + \frac{\partial \bar{T}}{\partial \dot{\Phi}} \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial \omega_x} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(p_\Theta + \frac{1}{\sin \Theta} p_\Phi \right), \\ \bar{\Pi}_y &= \frac{\partial \bar{T}}{\partial \dot{\Theta}} \frac{\partial \dot{\Theta}}{\partial \omega_y} + \frac{\partial \bar{T}}{\partial \dot{\Phi}} \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial \omega_y} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(-p_\Theta + \frac{1}{\sin \Theta} p_\Phi \right). \end{aligned} \quad (54)$$

Damit sind die in Gl. (42) vorkommenden Drehimpulse als quantenmechanische Operatoren gegeben durch die Gleichungen

$$\bar{\Pi}_x - \pi_x = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(p_\Theta + \frac{1}{\sin \Theta} p_\Phi \right) - \sum_k \left(\sum_l \bar{\zeta}_{lk}^x Q_l \right) \bar{P}_k,$$

$$\bar{\Pi}_y - \pi_y = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(-p_\Theta + \frac{1}{\sin \Theta} p_\Phi \right) - \sum_k \left(\sum_l \bar{\zeta}_{lk}^y Q_l \right) \bar{P}_k$$

$$\bar{P}_k = P_k, \quad (55)$$

worin

$$p_\theta = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad p_\phi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad P_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad (56)$$

bedeutet.

Die Transformation (55) überführt die zu den Koordinaten θ , ϕ und Q_k konjugierten Impulse in diejenigen, die in der hamiltonschen Form (42) der kinetischen Energie tatsächlich auftreten. Schreibt man diese Transformation allgemein

$$\mathcal{M}_r = \sum_t s^{rt} p_t \quad (57)$$

mit

$$\mathcal{M}_1 = \bar{P}_x - \bar{\pi}_x, \quad \mathcal{M}_2 = \bar{P}_y - \bar{\pi}_y, \quad \mathcal{M}_u = \bar{P}_{u-2}, \quad (58)$$

$$u = 3, 4, \dots, 3N-3,$$

und

$$p_1 = p_\theta, \quad p_2 = p_\phi, \quad p_u = P_{u-2}, \quad (59)$$

$$u = 3, 4, \dots, 3N-3,$$

so ist die Matrix s_{tr} der inversen Transformation

$$p_t = \sum_r s_{tr} \mathcal{M}_r \quad (60)$$

gegeben durch das Schema

$$\left(\begin{array}{cccccc} \frac{1}{\sqrt{2}}, & -\frac{1}{\sqrt{2}}, & \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_l (\bar{\zeta}_{11}^x - \bar{\zeta}_{11}^y) Q_l, & \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_l (\bar{\zeta}_{12}^x - \bar{\zeta}_{12}^y) Q_l, & \dots \\ \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}, & \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}, & \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \sum_l (\bar{\zeta}_{11}^x + \bar{\zeta}_{11}^y) Q_l, & \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \sum_l (\bar{\zeta}_{12}^x + \bar{\zeta}_{12}^y) Q_l, & \dots \\ 0, & 0, & 1, & 0, & \dots \\ 0, & 0, & 0, & 1, & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right). \quad (61)$$

Die Determinante der Matrix s_{tr} ist dabei

$$\text{Det}(s_{tr}) = \sin \theta = s. \quad (62)$$

Man kann sich nun auf Grund einiger etwas umständlicher Rechnungen davon überzeugen, daß die Operatorenbeziehung

$$s^{1/2} \sum_{t,r} s^{rt} p_t s_{ur} s^{-1} = s^{-1/2} p_u \quad (63)$$

genau für $u=1$ nicht erfüllt ist. Diese Beziehung war in dem Verfahren von WILSON und HOWARD⁵ notwendig, um den quantenmechanischen Hamilton-Operator der kinetischen Energie nichtlinearer Moleküle anzugeben. Statt ihrer ist aber eine ähnliche Beziehung, nämlich die Gleichung

$$\sum_{t,r} s^{rt} p_t s_{ur} = p_u \quad (64)$$

für alle $u=1, 2, \dots, 3N-3$ erfüllt. Auf diese Gleichung gründend ist es nun möglich, die Quantisierung der kinetischen Energie (42) vorzunehmen.

8. Der quantenmechanische Operator der kinetischen Energie

Dazu wird, wie bei WILSON und HOWARD⁵, folgender Satz von PODOLSKY¹⁶ benutzt: Sei

$$2T = \sum_{t,r} g_{tr} \dot{q}_t \dot{q}_r \quad (65)$$

¹⁶ B. PODOLSKY, Phys. Rev. 32, 812 [1928].

die klassische kinetische Energie eines Systems mit den verallgemeinerten Koordinaten q_t und den Koeffizienten g_{tr} , die noch Funktionen der q_t sein können. Ausgedrückt in den zu q_t konjugierten Impulsen p_r ist dann

$$2T = \sum_{t,r} g^{tr} p_t p_r, \quad (66)$$

worin die Koeffizienten g^{tr} die Elemente der zu g_{rt} inversen Matrix bedeuten. Nach Podolsky ist dann der zugehörige quantenmechanische Operator des Systems

$$H' = \frac{1}{2} g^{1/4} \sum_{t,r} p_t g^{-1/2} g^{tr} p_r g^{1/4} + V \quad (67)$$

mit

$$p_t = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_t} \quad \text{und} \quad g = \text{Det}(g^{tr}). \quad (68)$$

Dieser Hamilton-Operator H' wirkt auf Funktionen ψ' im Konfigurationsraum der q_t mit dem Volumenelement $dq_1 dq_2 \dots dq_{3N-3}$. In unserem Falle werden jedoch als Koordinaten unter anderem die Eulerischen Winkel verwendet. Es ist daher praktisch, als Normierungsintegral

$$\int \psi^* \psi \sin \theta d\theta d\phi dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N-5} \quad (69)$$

zu nehmen. Bezeichnet man den Gewichtsfaktor (hier $\sin \theta$) allgemein mit s' , so sind die Eigenfunktionen ψ' von $H'(H' \psi' = W \psi')$ mit ψ aus (69) verknüpft

durch die Gleichung

$$\psi' = s'^{1/2} \psi \quad (70)$$

und der Hamilton-Operator zu $\psi (H \psi = W \psi)$ lautet

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{s'} \right)^{1/2} g^{1/4} \sum_{t,r} p_t g^{-1/2} g^{tr} p_r g^{1/4} s'^{1/2} + V. \quad (71)$$

Wie schon erwähnt, sind in unserem Falle die endgültig verwendeten Impulse \mathfrak{M}_r aus Gl. (58) nicht direkt konjugiert zu den Koordinaten Θ , Φ und Q_k . Vielmehr sind die \mathfrak{M}_r Linearkombinationen der konjugierten Impulse. In Gl. (71) müssen daher noch die Transformation (60) und die Beziehungen

$$g^{tr} = \sum_{u,v} s^{ut} G^{uv} s^{vr}, \quad g = G/s^2, \quad (72)$$

eingesetzt werden. G^{uv} bedeutet dabei sinngemäß die Matrix

$$\begin{pmatrix} \bar{u}_{xx}, & 0, & 0, & 0, & \dots \\ 0, & \bar{u}_{yy}, & 0, & 0, & \dots \\ 0, & 0, & 1, & 0, & \dots \\ 0, & 0, & 0, & 1, & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (73)$$

Damit folgt

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{s' s} \right)^{1/2} G^{1/4} \sum_{t,r,u,v} s_{tr} \mathfrak{M}_r G^{-1/2} s s^{vt} G^{vu} \mathfrak{M}_u G^{1/4} \left(\frac{s}{s'} \right)^{1/2} + V. \quad (74)$$

Wegen Gl. (60), (64) und (62) gelten aber die Beziehungen

$$\sum_{t,r} s_{tr} \mathfrak{M}_r s^{vt} = \mathfrak{M}_v \quad (75)$$

$$\text{und} \quad s' = s = \sin \Theta, \quad (76)$$

so daß man schließlich erhält

$$H = \frac{1}{2} s^{-1} G^{1/4} \sum_{t,r} \mathfrak{M}_t G^{-1/2} s G^{tr} \mathfrak{M}_r G^{1/4} + V. \quad (77)$$

Hier hat man noch die Gln. (58), (73) und (49) einzusetzen und erhält endgültig

$$H = \frac{1}{2} s^{-1} I^0 A^{-1} (\bar{\Pi}_a - \bar{\pi}_a) s (\bar{\Pi}_a - \bar{\pi}_a) A^{-1} + \frac{1}{2} A^{-1} \sum_k P_k A^2 P_k A^{-1} + V. \quad (78)$$

9. Vertauschungsregeln.

Vereinfachung des Hamilton-Operators

Aus den Definitionsgleichungen (35) für die Komponenten des Gesamtdrehimpulses Π_a folgt mit (52) und (54)

$$\begin{aligned} \Pi_x &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left(p_\Theta + \frac{1}{\sin \Theta} p_\Phi - \operatorname{ctg} \Theta \pi_z \right), \\ \Pi_y &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left(-p_\Theta + \frac{1}{\sin \Theta} p_\Phi - \operatorname{ctg} \Theta \pi_z \right). \end{aligned} \quad (79)$$

Diese Operatoren sind jedoch nicht hermitesch, wenn man als Normierungsintegral den Ausdruck (69) verwendet. Um zu hermitesch Operatoren zu kommen, muß ähnlich wie mit dem Hamilton-Operator (67) die Transformation

$$\Pi_a \rightarrow s^{-1/2} \Pi_a s^{1/2} \quad (79')$$

durchgeführt werden. Ausführlicher siehe dazu ¹⁷. Daraus ergibt sich mit (56) sofort die Vertauschungsregel

$$\Pi_x \Pi_y - \Pi_y \Pi_x = i \hbar \left[\frac{\sqrt{2}}{2} \operatorname{ctg} \Theta (\Pi_x + \Pi_y) - \pi_z \right]. \quad (80)$$

Für die Schwingungsdrehimpulse erhält man aus (39) und (56) mit Hilfe der Vertauschungsregeln zwischen P und Q zunächst

$$\pi_\alpha \pi_\beta - \pi_\beta \pi_\alpha = i \hbar \sum_{k,l,m} (\zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta - \zeta_{km}^\beta \zeta_{lm}^\alpha) Q_k P_l. \quad (81)$$

Wendet man hierauf die Summenregel (27) an und beachtet Gl. (25) und (26), so folgt daraus

$$\pi_\alpha \pi_\beta - \pi_\beta \pi_\alpha = i \hbar e_{\alpha\beta\gamma} \pi_\gamma. \quad (82)$$

Wegen (29) folgt weiter

$$\bar{\pi}_a A = A \bar{\pi}_a. \quad (83)$$

Aus diesen Vertauschungsregeln ergibt sich unmittelbar eine Vereinfachung des Hamilton-Operators (78)

$$H = \frac{1}{2} s^{-1} I^0 A^{-2} \sum_{a=x,y} (\bar{\Pi}_a - \bar{\pi}_a) s (\bar{\Pi}_a - \bar{\pi}_a) + \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 + V. \quad (84)$$

Dieser Ausdruck entspricht dem von WATSON ¹ gefundenen für nichtlineare Moleküle in Gl. (2). Man erkennt, daß im Gegensatz zu den nichtlinearen Molekülen durch diese Vereinfachung kein Term absepariert werden kann, der einen zusätzlichen Beitrag zur potentiellen Energie darstellt.

10. Diskussion

Will man aus Gl. (84) zur Probe den expliziten Ausdruck für den Hamilton-Operator der Schwingungs-Rotations-Bewegung eines zweiatomigen Moleküls gewinnen, so folgt mit

$$\begin{aligned} r_{xi} &= r_{yi} = r_{xi}^0 = r_{yi}^0 = 0, \quad l = r_{z1}^0 - r_{z2}^0 > 0, \\ r &= r_{z1} - r_{z2}, \quad \mu = m_1 m_2 / M, \end{aligned}$$

¹⁷ J. K. G. WATSON, Mol. Phys., im Druck.

daß $l_{x1} = l_{y1} = l_{x2} = l_{y2} = 0$,
 $l_{z1} = (m_2/M)^{1/2}$, $l_{z2} = -(m_1/M)^{1/2}$,
 $Q = \sqrt{\mu}(r-l)$, $a_1 = 2l\sqrt{\mu}$ und $A = \mu lr$
ist und daher

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \left\{ \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \right\} + V. \quad (85)$$

Es muß hier noch beachtet werden, daß dieser Operator in einem Konfigurationsraum mit dem Volu-

menelement $d\tau = \sin \Theta d\Theta d\Phi dr$ definiert ist, während gewöhnlich¹³ sphärische Koordinaten und das Volumenelement $d\tau = \sin \Theta d\Theta d\Phi r^2 dr$ verwendet werden. Der zugehörige Hamilton-Operator lautet dann $\hat{H} = r^{-1} H r$. Daraus ersieht man, daß Gl. (84) auf das richtige Ergebnis geführt hat.

Anm. b. d. Korr.: Die in Fußnote¹⁷ genannte Arbeit von J. K. G. WATSON ist inzwischen in Mol. Phys. **19**, 465 [1970] erschienen. In dieser Arbeit wird unter anderem ebenfalls ein geschlossener Ausdruck für den Hamilton-Operator linearer Moleküle abgeleitet.

Strain Effects on the Tunneling Levels of KCl:Li

B. DISCHLER

Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg, Germany

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1844—1855 [1970]; received 3 September 1970)

The effects of internal strains on the tunneling levels of KCl:Li are investigated quantitatively. The method, as developed in a preceding paper by TIMME, DISCHLER, and ESTLE¹, is further improved here. A reinterpretation is presented for two experimental results reported in the literature: the resonances in the phonon spectrometer curve and the specific heat (Schottky) anomaly. The agreement with these experiments and also with paraelectric resonance is good, if isotropic strains are assumed with an average energy of 20 GHz, corresponding to a stress of 30 ± 10 kp/cm². For the cube edge tunneling interaction a value of 10 GHz is derived.

Introduction

The interest in the system KCl:Li arises mainly from two facts: (i) the lithium ion is displaced from its substitutional lattice site in a $\langle 111 \rangle$ direction and (ii) tunneling occurs between these off-center positions. The physical properties of such a system differ in many respects from that of a normal (on-site) impurity. The phenomenon was discovered by the unusual thermal-conductivity², di-

electric³ and electrocaloric⁴ behaviour of KCl:Li. Further evidence came from the observation of a specific-heat anomaly^{5, 6}, characteristic ultrasonic attenuation^{7, 8}, resonant phonon scattering⁹, and paraelectric resonance with microwave^{1a, 10, 11a} and far infrared¹² techniques. The original investigations were followed by refined or extended experiments with these types of measurements: thermal-conductivity^{13, 14}, dielectric behaviour¹⁵, electrocaloric effect^{16, 17}, resonant phonon scattering^{18, 19}, paraelec-

Reprints request to Dr. B. DISCHLER, Institut für Angewandte Festkörperphysik, D-7800 Freiburg i. Br., Eckerstraße 4.

- 1 R. W. TIMME, B. DISCHLER, and T. L. ESTLE, a) Bull. Amer. Phys. Soc. **14**, 346 [1969]; b) Phys. Rev. **B 1**, 1610 [1970].
- 2 F. C. BAUMANN, Bull. Amer. Phys. Soc. **9**, 644 [1964].
- 3 H. S. SACK and M. C. MORIARTY, Solid State Comm. **3**, 93 [1965].
- 4 G. LOMBARDO and R. O. POHL, Phys. Rev. Letters **15**, 291 [1965].
- 5 R. F. WIELINGA, A. R. MIEDEMA, and W. J. HUISKAMP, Physica **32**, 1568 [1966].
- 6 J. P. HARRISON, P. P. PERESSINI, and R. O. POHL, Phys. Rev. **171**, 1037 [1968].
- 7 N. E. BYER and H. S. SACK, Phys. Rev. Letters **17**, 72 [1966].
- 8 N. E. BYER and H. S. SACK, J. Phys. Chem. Solids **29**, 677 [1968].
- 9 D. WALTON, Phys. Rev. Letters **19**, 305 [1967].
- 10 G. HÖCHERL and H. C. WOLF, Phys. Letters **27 A**, 133 [1968].
- 11 R. A. HERENDEEN and R. H. SILSBEY, a) Bull. Amer. Phys. Soc. **13**, 660 [1968]; b) Phys. Rev. **188**, 654 [1969].
- 12 R. D. KIRBY and A. J. SIEVERS, Bull. Amer. Phys. Soc. **14**, 301 [1969].
- 13 F. C. BAUMANN, J. H. HARRISON, R. O. POHL, and W. D. SEWARD, Phys. Rev. **159**, 691 [1967].
- 14 P. P. PERESSINI, J. H. HARRISON, and R. O. POHL, Phys. Rev. **180**, 926 [1969].
- 15 A. LAKATOS and H. S. SACK, Solid State Comm. **4**, 315 [1966].
- 16 S. KAPPAN and F. LÜTY, Solid State Comm. **6**, 907 [1968].
- 17 R. O. POHL, V. L. TAYLOR, and W. M. GOUBAU, Phys. Rev. **178**, 1431 [1969].
- 18 D. WALTON, in: Localized Excitations in Solids, R. F. WALTON, Ed., Plenum, New York 1968.
- 19 M. C. HETZLER and D. WALTON, Phys. Rev. Letters **24**, 505 [1970].