

Zur Torsions-Schwingungs-Rotationswechselwirkung in Rotationsspektren. II.

H. Mäder *, U. Andresen * und H. Dreizler

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie, Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **28a**, 1163–1178 [1973]; eingegangen am 26. März 1973)

Prof. Dr. H. Martin zum 65. Geburtstag gewidmet

Overall Rotation Interaction in Rotation Spectra II

A molecular model with five degrees of freedom, three for the overall rotation, one for the internal rotation and one for another vibration, is discussed. The treatment is restricted to C_3 -symmetric internal rotors. Regarding this special symmetry the classical kinetic energy is formulated. Two possible sets of molecule orientated coordinate systems, one the instantaneous principal axis system, the other an axis system in which the vibrational angular momentum disappears, and the transformation between them are discussed. A general expansion for the potential energy is given. The Hamiltonian is derived for the special case of a molecule with a symmetry plane restricting the vibrational motion to an in-plane vibration. The numerical methods to evaluate the coefficients of the kinetic part of this Hamiltonian and the possibilities to solve the eigenvalue problem, including a remark to the Van-Vleck perturbation treatment, are discussed.

Bei der Auswertung der Rotationsspektren hinsichtlich des Hinderungspotentials der internen Rotation (Torsion) von einer oder zwei Methylgruppen verwendet man meist ein einfaches Modell mit den drei Rotationsfreiheitsgraden und einem oder zwei Torsionsfreiheitsgraden^{1, 2} (Rigid Frame – Rigid Top (RF-RT)-Modell). Bei einer Reihe von Molekülen, so dem Propionaldehyd $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ³, Dimethyldisulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ ^{4, 5}, Methylthiocyanat CH_3SCN ^{6, 7}, Fluoraceton $\text{CH}_2\text{FCH}_3\text{CO}$ ⁸, Äthylcyanid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ⁹, Methansulfenylchlorid CH_3SCl (l. c.¹⁰) und Propionylfluorid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF}$ ¹¹, zeigt die Untersuchung der Rotationsspektren und deren Torsionsfeinstruktur jedoch die Grenzen dieses Modells. Es wird die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zu weiteren Schwingungen notwendig, was sich im allgemeinen nicht ausschließlich auf Methylgruppen als interne Rotoren beschränkt.

Die einfachste Erweiterung des RF-RT-Modells liegt in der Annahme einer Abhängigkeit der Gleichgewichtsstruktur des Moleküls von der relativen Drehlage des internen Rotors zum Rumpf (r_c -relaxation)^{12, 13}. Diese Methode hat den Vorteil, daß sich die Zahl der internen Freiheitsgrade nicht ändert, bleibt in ihrer Anwendung jedoch auf die Analyse von Rotationsspektren in verschiedenen Torsionszuständen beschränkt. Eine Erweiterung des Modells auf eine größere Zahl von internen Freiheitsgraden erweist sich jedoch als notwendig bei der Analyse der Torsionsfeinstruktur von Rotationslinien auch in an-

deren Schwingungszuständen, für die aus dem Experiment Wechselwirkungseffekte mit der Torsion gefunden wurden. Aufbauend auf einer Untersuchung von Dreizler¹⁴, im folgenden mit (I) bezeichnet, werden in dieser Arbeit weitere Überlegungen zu einem Molekülmodell mitgeteilt, das neben dem internen Freiheitsgrad der Torsion einen weiteren Schwingungsfreiheitsgrad besitzt.

A. Theorie zum Molekülmodell

Klassische kinetische Energie

Das Modell setzt sich zusammen aus einem Rumpf (frame) und einem dazu behindert drehbaren Rotor (top), dessen Drehlage bezüglich des Rumpfes durch den Torsionswinkel α , definiert für die Gleichgewichtslage der Schwingung, gegeben ist. Die Schwingung wird durch eine interne Verrückungskoordinate q – etwa eine dabei erfolgte Änderung eines Bindungswinkels vom Gleichgewichtszustand – beschrieben (vgl. Abb. 1). Für die Anwendbarkeit des Modells werden, analog zu (I), die Einschränkungen gemacht, daß der Rotor mindestens C_3 -Symmetrie um seine interne Rotationsachse besitzt und dessen Konfiguration bei der Schwingung erhalten bleibt. Die Lage der Atome des Rumpfs und des Rotors – repräsentiert durch Massenpunkte mit den Massen m_i und m_j – sei bezüglich des Schwerpunktes (CMM) des Moleküls beschrieben durch die Vektoren (vgl. Abb. 1)

$$\text{Rumpf: } \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \mathbf{r}_i'(q), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Rotor: } \mathbf{r}_j &= \mathbf{r}_j^0(\alpha) + \mathbf{r}_j'(\alpha, q) \\ &= \boldsymbol{\varrho}^0 + \boldsymbol{\sigma}_j^0(\alpha) + \boldsymbol{\varrho}'(q) + \boldsymbol{\sigma}_j'(\alpha, q) \\ &= \boldsymbol{\varrho}(q) + \boldsymbol{\sigma}_j(\alpha, q). \end{aligned} \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Mäder, Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, Abt. Chem. Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

* Teil der Dissertationen H. Mäder und U. Andresen, Kiel 1972.



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 digitized 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.

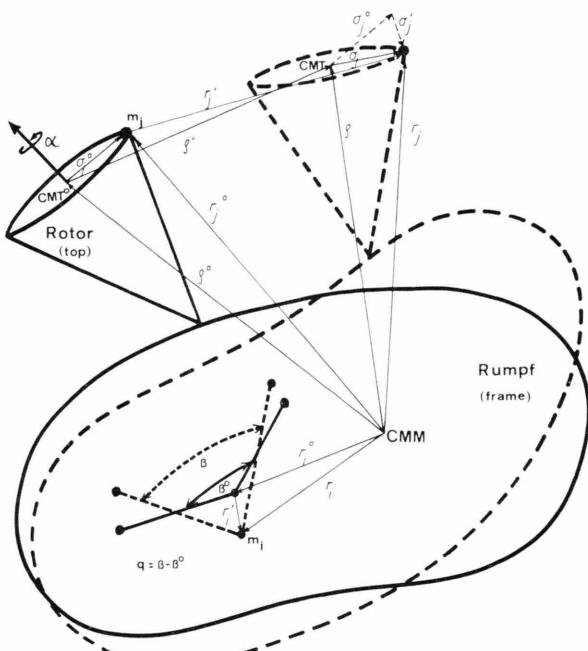


Abb. 1. Molekülmodell und Definition der Ortsvektoren für Rumpf- und Rotoratome (ausgelenkte Schwingungsform gestrichelt). CMM: Schwerpunkt des Gesamtatoms, CMT: Schwerpunkt des Rotors. Indizes: ⁰ Gleichgewichtslage, ' Verrückungsvektoren, i Rumpfatome, j Rotoratome.

Soweit Rumpf- und Rotoratome im folgenden nicht getrennt behandelt werden, sind die Ortsvektoren gemeinsam mit \mathbf{r}_k gekennzeichnet. \mathbf{r}_i^0 und \mathbf{r}_j^0 bezeichnen die Ortsvektoren für die Gleichgewichtslage $q=0$ der Schwingung *. Die Komponenten der Verrückungsvektoren \mathbf{r}_i' und \mathbf{r}_j' sind im allgemeinen nichtlineare Funktionen der zeitabhängigen internen Verrückungskoordinate q und sind von der speziellen Schwingungsform abhängig. Die Einschränkung kleiner Schwingungsamplituden – und damit linearen Auslenkungen –, wie sie in (I) vorgeschlagen wurde, erweist sich bei der Behandlung dieses Modells als nicht erforderlich. Die folgenden Betrachtungen sind notwendig, da diese Erweiterung zu zusätzlichen Termen im Hamilton-Operator führt und weitere Überlegungen zur Definition eines molekulären Koordinatensystems erfordert.

Zur expliziten Formulierung der kinetischen Energie ist es notwendig, ein molekulbezogenes kartesisches Koordinatensystem ($x y z$) zu definieren, dessen Rotation bezüglich des Raumes ($X Y Z$) mit der

* Der Ortsvektor \mathbf{i} eines Rotoratoms lässt sich zerlegen in einen Vektor $\boldsymbol{\rho}$ vom Moleküscherpunkt zum Rotorschwerpunkt und einem Vektor $\boldsymbol{\sigma}_i$ vom Rotorschwerpunkt zum Atom j .

Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}^\dagger = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ beschrieben werden kann. Die zeitliche Änderung der Komponenten der Ortsvektoren (1), (2) bezüglich des Raumes lässt sich dann schreiben:

$$(\mathbf{d}\mathbf{r}_i/dt)_{(XYZ)} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i + (\mathbf{d}\mathbf{r}_i/dt)_{(xyz)} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i + (\mathbf{dr}_i/dq) \dot{q}, \quad (3)$$

$$(\mathbf{d}\mathbf{r}_j/dt)_{(XYZ)} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j + (\mathbf{d}\mathbf{r}_j/dt)_{(xyz)} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j + \mathbf{k} \dot{\alpha} \times \boldsymbol{\sigma}_j + (\partial \mathbf{r}_j / \partial q) \dot{q}. \quad (4)$$

\mathbf{k} ist ein Einheitsvektor in Richtung der momentanen Torsionsachse. Die Vektoren sind in ihren Komponenten, soweit nicht anders gekennzeichnet, auf das $x y z$ -System zu beziehen.

Die Translation ist durch die Schwerpunktsbedingung (I.7) in (3), (4) bereits abgetrennt. Der Moleküscherpunkt fällt dann stets mit dem Ursprung des molekulbezogenen Koordinatensystems zusammen, dessen Orientierung im Molekül durch drei weitere Bedingungen festgelegt werden müssen, um eine Rotation eindeutig definieren zu können. Diese Bedingungen beeinflussen die Koeffizienten im Ausdruck für die kinetische Energie und können verschieden gewählt werden. Eine Diskussion unterschiedlicher Achsenmodelle und deren Transformation ineinander erfolgt an späterer Stelle.

Die folgenden Betrachtungen basieren auf solchen Achsenmodellen, deren relative Orientierung zum Rumpf unabhängig vom Torsionswinkel α definiert ist was sich in der Schreibweise $\mathbf{r}_i'(q), \varphi'(q)$ in (1), (2) ausdrückt. Eine Untersuchung der α -Unabhängigkeit des frame-Anteils der Koeffizienten im Ausdruck für die kinetische Energie erübrigt sich daher im folgenden.

Bei sonst allgemeinsten Achsenlage im Molekül ist die kinetische Energie T mit (3), (4) ohne Translationsenergie:

$$2T = \sum_i m_i (\mathbf{d}\mathbf{r}_i/dt)_{(XYZ)}^2 + \sum_j m_j (\mathbf{d}\mathbf{r}_j/dt)_{(XYZ)}^2. \quad (5)$$

$$2T = \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 + \sum_j m_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j)^2 \quad (5\text{a})$$

$$+ \sum_j m_j (\mathbf{k} \dot{\alpha} \times \boldsymbol{\sigma}_j)^2 \quad (5\text{b})$$

$$+ \sum_i m_i (\mathbf{d}\mathbf{r}_i/dq)^2 \dot{q}^2 + \sum_j m_j (\partial \mathbf{r}_j / \partial q)^2 \dot{q}^2 \quad (5\text{c})$$

$$+ 2 \sum_j m_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) \cdot (\partial \mathbf{r}_j / \partial q) \dot{q} \quad (5\text{d})$$

$$+ 2 \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \cdot (\mathbf{d}\mathbf{r}_i/dq) \dot{q} \quad (5\text{e})$$

$$+ 2 \sum_j m_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{k} \dot{\alpha} \times \boldsymbol{\sigma}_j) \quad (5\text{f})$$

$$+ 2 \sum_j m_j (\mathbf{k} \dot{\alpha} \times \boldsymbol{\sigma}_j) \cdot (\partial \mathbf{r}_j / \partial q) \dot{q}. \quad (5\text{f})$$

Der Teil (5 a) der kinetischen Energie kann als kinetische Energie der Gesamtrotation des Moleküls interpretiert werden. Mit Einführung des Trägheitstensors \mathbf{I}^R für die Rotation des Moleküls

$$I_{gg'}^R(q) = \sum_k m_k (\mathbf{r}_k^2 \delta_{gg'} - g_k g'_k); \quad g, g' \in \{x, y, z\} \quad (6)$$

lässt sich (5 a) tensoriell schreiben:

$$\sum_k m_k (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_k)^2 = \boldsymbol{\omega}^\dagger \mathbf{I}^R \boldsymbol{\omega}. \quad (5 \text{ a}')$$

Die Komponenten von \mathbf{I}^R (6) sind auf Grund von (1), (2) abhängig von der Schwingungscoordinate q . Die Unabhängigkeit des Rotoranteils vom Torsionswinkel α beruht auf dessen C_3 -Symmetrie. Das Trägheitsellipsoid des Rotors ist rotationssymmetrisch um seine Symmetriearchse.

Der kinetische Anteil der internen Rotation (5 b) ist

$$\sum_j m_j (\mathbf{k} \dot{\alpha} \times \boldsymbol{\sigma}_j)^2 = \sum_j m_j \boldsymbol{\sigma}_{j\perp}^2 \dot{\alpha}^2 = I_a \dot{\alpha}^2 \quad (5 \text{ b}')$$

$\boldsymbol{\sigma}_{j\perp}$ ist der zur internen Rotationsachse, d. h. zu \mathbf{k} senkrechte Anteil von $\boldsymbol{\sigma}_j$. Das torsionswinkelunabhängige Trägheitsmoment I_a des Rotors um seine Symmetriearchse ist wegen der Erhaltung von dessen Konfiguration bei der Schwingung unabhängig von q .

Die kinetische Energie für die Schwingung (5 c)

$$\sum_k m_k (\partial \mathbf{r}_k / \partial q)^2 \dot{q}^2 = G^{-1} \dot{q}^2 \quad (5 \text{ c}')$$

ist im Rotoranteil ($k = j$) unabhängig vom Torsionswinkel α . Zum Beweis wird vereinfachend angenommen, daß der Rotor sich nur aus drei – auf Grund der C_3 -Symmetrie gleichartigen Atomen, wie etwa den drei H-Atomen einer Methylgruppe, zusammensetzt. Dann ist

$$|\boldsymbol{\sigma}_j| = |\boldsymbol{\sigma}_{j\perp}| = \sigma; \quad m_j = m. \quad (7)$$

Eine solche Vereinfachung ist ohne Einschränkung der Allgemeinheit stets möglich, da sich aus einem C_3 -symmetrischen Rotor stets Tripel aus gleichartigen Atomen zusammenfassen und getrennt behandeln lassen. Da der Rotor bei der Schwingung als Ganzes bewegt wird, gilt weiter:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= (\boldsymbol{\sigma}_j^0)^2, \\ \text{d. h.} \quad \boldsymbol{\sigma}_j^2 &= (\boldsymbol{\sigma}_j^0 + \boldsymbol{\sigma}_j')^2 = (\boldsymbol{\sigma}_j^0)^2 \\ \text{damit} \quad 2 \boldsymbol{\sigma}_j^0 \cdot \boldsymbol{\sigma}_j' + \boldsymbol{\sigma}_j'^2 &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Leitet man (8) nach q ab, erhält man

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_j^0 (\partial \boldsymbol{\sigma}_j' / \partial q) + \boldsymbol{\sigma}_j' (\partial \boldsymbol{\sigma}_j' / \partial q) &= 0, \\ \boldsymbol{\sigma}_j (\partial \boldsymbol{\sigma}_j' / \partial q) &= 0, \\ \text{d. h.} \quad (\partial \boldsymbol{\sigma}_j' / \partial q) &= (\partial \boldsymbol{\sigma}_j / \partial q) \perp \boldsymbol{\sigma}_j. \end{aligned} \quad (9)$$

Eine infinitesimale Änderung von $\boldsymbol{\sigma}_j$, nämlich

$$\partial \boldsymbol{\sigma}_j = (\partial \boldsymbol{\sigma}_j / \partial q) dq$$

allein auf Grund der Schwingung ($d\alpha = 0$) steht senkrecht auf $\boldsymbol{\sigma}_j$. Das Resultat der Schwingung für den Rotor ist eine Kippung um eine durch den Rotorschwerpunkt gehende Achse. Man kann also ersetzen

$$\partial \boldsymbol{\sigma}_j / \partial q = \delta \boldsymbol{\beta} \times \boldsymbol{\sigma}_j, \quad (10)$$

wobei $\delta \boldsymbol{\beta}$ ein – von q abhängiger – Drehwinkel um eine Achse durch den Rotorschwerpunkt ist.

Die Schwingungsenergie für den Rotor ist nun mit (2)

$$\begin{aligned} \sum_j m_j (\partial \mathbf{r}_j / \partial q)^2 \dot{q}^2 &= \sum_j m_j [(\partial \boldsymbol{\varrho} / \partial q)^2 \\ &\quad + 2 (\partial \boldsymbol{\varrho} / \partial q) \cdot (\partial \boldsymbol{\sigma}_j / \partial q) + (\partial \boldsymbol{\sigma}_j / \partial q)^2] \dot{q}^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Der erste Summand in (11) ist laut Definition von $\boldsymbol{\varrho}$ unabhängig von α , der zweite verschwindet wegen der Schwerpunktbedingung für den Rotor:

$$\sum_j m_j \boldsymbol{\sigma}_j = 0; \quad \sum_j m_j (\partial \boldsymbol{\sigma}_j / \partial q) = 0. \quad (12)$$

Der dritte Summand läßt sich unter Verwendung von (7) und (10) umformen zu

$$\begin{aligned} \sum_j m_j (\partial \boldsymbol{\sigma}_j / \partial q)^2 \dot{q}^2 &= m \sum_j (\delta \boldsymbol{\beta} \times \boldsymbol{\sigma}_j)^2 \dot{q}^2 \\ &= m \sum_j [\delta \boldsymbol{\beta}^2 \boldsymbol{\sigma}_j^2 - (\delta \boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\sigma}_j)^2] \dot{q}^2. \end{aligned} \quad (11')$$

Zerlegt man weiter $\delta \boldsymbol{\beta}$ in die Komponenten $\delta \boldsymbol{\beta}_{||}$ parallel und $\delta \boldsymbol{\beta}_{\perp}$ senkrecht zur Richtung der internen Rotationsachse (\mathbf{k})

$$\delta \boldsymbol{\beta} = \delta \boldsymbol{\beta}_{||} + \delta \boldsymbol{\beta}_{\perp}; \quad \delta \boldsymbol{\beta}_{||} \perp \delta \boldsymbol{\beta}_{\perp} \quad (13)$$

und ist τ der (α -abhängige) Winkel zwischen $\delta \boldsymbol{\beta}_{\perp}$ und $\boldsymbol{\sigma}_1$, dann ist bei C_3 -Symmetrie des Rotors:

$$\begin{aligned} m \sum_j [\delta \boldsymbol{\beta}^2 \boldsymbol{\sigma}_j^2 - (\delta \boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\sigma}_j)^2] \\ &= 3m \sigma^2 [\delta \boldsymbol{\beta}^2 - \frac{1}{3} \delta \boldsymbol{\beta}_{\perp}^2 (\cos^2 \tau + \cos^2(\tau + 2\pi/3) \\ &\quad + \cos^2(\tau + 4\pi/3))] \\ &= I_a (\delta \boldsymbol{\beta}_{||}^2 + \frac{1}{2} \delta \boldsymbol{\beta}_{\perp}^2). \end{aligned} \quad (11'')$$

Damit ist auf Grund der α -Unabhängigkeit von (11'') gezeigt: Der Rotoranteil der kinetischen Energie auf Grund der Schwingung ist bei C_3 -Symmetrie des Rotors unabhängig vom Torsionswinkel.

Die Unabhängigkeit von G^{-1} (5 c') von der Schwingungscoordinate q ist jedoch nur für lineare Verrückungen, wie in (I) angenommen, gegeben ($\partial \mathbf{r}_k / \partial q$ unabhängig von q). Dies wird bei der

späteren Formulierung des Hamilton-Operators von Bedeutung sein.

Die kinetische Kopplung von Gesamtrotation und Schwingung ist durch (5 d) gegeben:

$$\begin{aligned} & 2 \sum_k m_k (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_k) \cdot (\partial \mathbf{r}_k / \partial q) \dot{q} \\ &= 2 \sum_k m_k (\mathbf{r}_k \times \partial \mathbf{r}_k / \partial q) \cdot \boldsymbol{\omega} \dot{q} \\ &= 2 \sum_g H_g \omega_g \dot{q}; \quad (5 \text{ d}') \\ H_g &= \sum_k m_k (\mathbf{r}_k \times \partial \mathbf{r}_k / \partial q)_g; \quad g = x, y, z. \end{aligned}$$

Die Unabhängigkeit des Rotoranteils ($k = j$) von (5 d') vom Torsionswinkel α lässt sich analog den Überlegungen zur kinetischen Energie der Schwingung zeigen. Es ist bei C_3 -Symmetrie des Rotors mit (7), (10), (12) :

$$\begin{aligned} & 2 \sum_j m_j (\mathbf{r}_j \times \partial \mathbf{r}_j / \partial q) \cdot \boldsymbol{\omega} \dot{q} \quad (14) \\ &= 2 [3m(\boldsymbol{\varrho} \times d\boldsymbol{\varrho}/dq) + I_a(\delta\beta_{||} + \frac{1}{2})] \cdot \boldsymbol{\omega} \dot{q}. \end{aligned}$$

Die kinetische Kopplung von Gesamtrotation und interner Rotation (5 e) lässt sich mit (12) und $\mathbf{k} \perp \sigma_j$ umformen:

$$\begin{aligned} & 2 \sum_j m_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{k} \dot{\alpha} \times \sigma_j) = 2 I_a (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{k}) \dot{\alpha} \\ &= 2 I_a \sum_g \lambda_g \omega_g \dot{\alpha} \quad (5 \text{ e}') \end{aligned}$$

mit $\mathbf{k} = (\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$; λ_g Richtungskosinus zwischen interner Rotationsachse und molekülbezogener g -Achse.

Der Kopplungskoeffizient von (5 e') — $\lambda_g I_a$ — ist unabhängig von α , hängt jedoch im allgemeinen über die Richtungskosinusse von der Schwingungs-koordinate q ab.

Der letzte Term (5 f) im Ausdruck für die kinetische Energie stellt die kinetische Kopplung von interner Rotation und Schwingung dar. Für C_3 -Symmetrie des Rotors ist mit (7), (10), (12) und $\mathbf{k} \perp \sigma_j$

$$\begin{aligned} & 2 \sum_j m_j (\mathbf{k} \dot{\alpha} \times \sigma_j) \cdot (\partial \mathbf{r}_j / \partial q) \dot{q} \\ &= 2 I_a \mathbf{k} \cdot \delta\beta_{||} \dot{\alpha} \dot{q} = 2 S \dot{\alpha} q \quad (5 \text{ f}') \end{aligned}$$

mit einem über \mathbf{k} und $\delta\beta_{||}$ von q abhängigen und wegen konstantem I_a von α unabhängigem Kopp-lungskoeffizienten S .

Führt man den verallgemeinerten Geschwindigkeitsvektor

$$\boldsymbol{\Omega}^\dagger = (\omega_x, \omega_y, \omega_z, \dot{\alpha}, \dot{q}) \quad (15)$$

ein, so erhält man die kinetische Energie, die dem verwendeten Modell zukommt, in tensorieller Form

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^\dagger \mathbf{I} \boldsymbol{\Omega} \quad (16)$$

mit dem verallgemeinerten Trägheitstensor

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx}(q) & I_{xy}(q) & I_{xz}(q) & \lambda_x(q) I_a & H_x(q) \\ I_{xy}(q) & I_{yy}(q) & I_{yz}(q) & \lambda_y(q) I_a & H_y(q) \\ I_{xz}(q) & I_{yz}(q) & I_{zz}(q) & \lambda_z(q) I_a & H_z(q) \\ \lambda_x(q) I_a & \lambda_y(q) I_a & \lambda_z(q) I_a & I_a & S(q) \\ H_x(q) & H_y(q) & H_z(q) & S(q) & G^{-1}(q) \end{pmatrix} \quad (17)$$

Die Komponenten von \mathbf{I} hängen von der Orientierung des kartesischen Schwerpunktsystems ($x y z$) im Molekül ab.

Diese Orientierung war in den vorangegangenen Betrachtungen zum Nachweis der α -Unabhängigkeit der Komponenten von \mathbf{I} als unabhängig von der Drehlage des Rotors zum Rumpf vorausgesetzt. Eine torsionswinkelabhängige Definition des molekülbe-zogenen Koordinatensystems, welche die kinetischen Kopplungsterme $\lambda_g I_a$ zwischen interner und äußerer Rotation zum Verschwinden bringt, ist vorteilhaft, wenn das Trägheitsmoment des Rotors in der Größenordnung mit den Hauptträgheitsmomenten des Moleküls vergleichbar ist. Bei allgemeinsten Achsenlage des Rotors im Molekül ist diese IAM-Methode^{1, 2} (Internal Axis Method) in ihrer Anwendung schwieriger. Die vorliegende Untersuchung be-schränkt sich auf vom Torsionswinkel unabhängig definierte Koordinatensysteme, was sich der im RF-RT-Modell verwendeten PAM-Methode^{1, 2} (Principle Axis Method) anlehnt. Die Orientierung solcher Koordinatensysteme im Molekül wird jedoch im all-gemeinen von der Schwingungscoordinate q abhängen.

Es liegt nun nahe, speziell solche Systeme zu be-trachten, für die einzelne Komponenten von \mathbf{I} identisch verschwinden. Hierfür werden zwei Fälle be-handelt:

- (a) momentanes Hauptachsensystem,
- (b) „schwingungsdrehimpulsfreies“ Achsensystem.

(a) Das momentane Hauptachsensystem ist neben der Schwerpunktsbedingung (I.7) durch die drei weiteren Bedingungen

$$I_{gg'} = - \sum_k m_k g_k g'_k = 0; \quad g, g' \in \{x, y, z\}; \quad g \neq g' \quad (18)$$

festgelegt.

Damit verschwinden die Außendiagonalglieder im Trägheitstensor \mathbf{I}^R für die Rotation (6). Die drei Achsen eines so bestimmten Koordinatensystems sind dann die Hauptachsen von \mathbf{I}^R und hängen in

ihrer Orientierung im Molekül von der Schwingung ab, da die Beziehungen (18) Funktionen der q -abhängigen Kernkoordinaten sind. Um diese Achsen jedoch eindeutig definieren zu können, muß der Trägheitstensor während der Schwingung stets nicht entartet sein¹⁵. Dann ist (18) auch für mehrere Schwingungsfreiheitsgrade zur Festlegung des momentanen Hauptachsensystems anwendbar.

(b) Während das momentane Hauptachsensystem nur auf Grund der Molekülgeometrie festlegbar ist, geht in die Definition des „schwingungsdrehimpulsfreien“ Achsensystems eine dynamische Größe, der Drehimpuls auf Grund der Schwingung, ein.

Der Schwingungsdrehimpuls ist ($d\alpha = 0$):

$$\sum_k m_k (\mathbf{r}_k \times \dot{\mathbf{r}}_k) = \sum_k m_k (\mathbf{r}_k \times \partial \mathbf{r}_k / \partial q) \dot{q} \quad (19)$$

unabhängig vom Torsionswinkel α (5 d'), (14).

Die drei Bedingungen

$$H_g = \sum_k m_k (\mathbf{r}_k \times \partial \mathbf{r}_k / \partial q)_g = 0; \quad g = x, y, z \quad (20)$$

orientieren ein xyz -System im Molekül, in dem der Schwingungsdrehimpuls verschwindet. Dieses „schwingungsdrehimpulsfreie“ Achsensystem sei in Anlehnung an (I) und die bei mehreren Schwingungsfreiheitsgraden übliche Koordinatenachsenfestlegung durch die Eckartbedingung^{16, 17} (s. Teil B) im folgenden kurz mit „Eckartsystem“ bezeichnet.

Die relative, von q abhängige Drehlage des „Eckartsystems“ ist bezüglich des momentanen Hauptachsensystems nur bis auf eine konstante, von q unabhängige Drehung bestimmt, welche die Vek-

torbeziehungen (20) invariant lässt. Im allgemeinen wählt man ein „Eckartsystem“, das im Schwingungsgleichgewicht $q = 0$ Hauptachsensystem ist. Mit (20) verschwinden die Corioliskopplungskoeffizienten H_g im verallgemeinerten Trägheitstensor (17) und damit explizit die kinetische Kopplung von Schwingung und äußerer Rotation, die implizit noch in der q -Abhängigkeit der Trägheitsmomente $I_{gg'}$ bestehen bleibt.

Zur expliziten Berechnung der Koeffizienten des verallgemeinerten Trägheitstensors im „Eckartsystem“ ist es notwendig, die Drehung zu bestimmen, die das momentane Hauptachsensystem ins „Eckartsystem“ überführt. Ferner wird von theoretischem Interesse der Nachweis der Kanonizität dieser Transformation sein, wie sie der Formalismus der Hamiltonschen Mechanik erfordert.

Die schwingungskoordinatenabhängige Drehung aus dem momentanen Hauptachsensystem $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ in das „Eckartsystem“ (x, y, z) lässt sich durch die drei Eulerschen Winkel¹⁸ $\tilde{\varphi}(q), \tilde{\theta}(q), \tilde{\chi}(q)$ beschreiben. Der verallgemeinerte Geschwindigkeitsvektor im „Eckartsystem“ $\Omega^\dagger = (\omega_x, \omega_y, \omega_z, \dot{\alpha}, \dot{q})$ geht durch eine lineare Transformation aus dem Geschwindigkeitsvektor $\bar{\Omega}^\dagger = (\bar{\omega}_x, \bar{\omega}_y, \bar{\omega}_z, \bar{\alpha}, \bar{q})$ im momentanen Hauptachsensystem hervor:

$$\Omega = S \cdot \bar{\Omega} \quad (21)$$

$$\text{mit } S = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ \Lambda & 0 & R & \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \sin \tilde{\varphi} \cos \tilde{\chi} + \cos \tilde{\varphi} \cos \tilde{\theta} \sin \tilde{\chi} & \sin \tilde{\vartheta} \sin \tilde{\chi} \\ -\sin \tilde{\varphi} \sin \tilde{\chi} + \cos \tilde{\varphi} \cos \tilde{\theta} \cos \tilde{\chi} & \sin \tilde{\vartheta} \cos \tilde{\chi} \\ -\cos \tilde{\varphi} \sin \tilde{\theta} & \cos \tilde{\vartheta} \end{pmatrix} \quad (22)$$

Dabei ist

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \cos \tilde{\varphi} \cos \tilde{\chi} - \sin \tilde{\varphi} \cos \tilde{\theta} \sin \tilde{\chi} \\ -\cos \tilde{\varphi} \sin \tilde{\chi} - \sin \tilde{\varphi} \cos \tilde{\theta} \cos \tilde{\chi} \\ \sin \tilde{\varphi} \sin \tilde{\theta} \end{pmatrix}$$

die Matrix der Richtungskosinusse zwischen beiden Systemen und

$$R = V(d\tilde{\epsilon}/dq) \quad (23)$$

mit

$$R^\dagger = (R_x, R_y, R_z); \quad \frac{d\tilde{\epsilon}}{dq} = \left(\frac{d\tilde{\varphi}}{dq}, \frac{d\tilde{\theta}}{dq}, \frac{d\tilde{\chi}}{dq} \right)$$

$$V = \begin{pmatrix} \sin \tilde{\vartheta} \sin \tilde{\chi} & \cos \tilde{\chi} & 0 \\ \sin \tilde{\vartheta} \cos \tilde{\chi} & -\sin \tilde{\chi} & 0 \\ \cos \tilde{\vartheta} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die internen Koordinaten α, q und damit auch die internen Geschwindigkeiten $\dot{\alpha}, \dot{q}$ sind unabhängig von der Wahl des molekülbezogenen Koordinatensystems. Bei eingefrorener Schwingung ($\dot{q} = 0$) transformieren sich die ω_g erwartungsgemäß mit der Matrix der Richtungskosinusse. Bei Berücksichtigung der Schwingung ergibt sich für die Komponenten ω_g ($g = x, y, z$) im „Eckartsystem“ über (23) ein zusätzlicher, zu \dot{q} proportionaler Anteil. Die Ableitung dieser Beziehung ist im Anhang ausgeführt. Die „Torsionswinkelgeschwindigkeit“ $\dot{\alpha}$ hingegen

trägt zu den ω_g nichts bei, da die Drehtransformation nicht vom Torsionswinkel abhängt.

Mit der Drehinvarianz der kinetischen Energie und (21) ist:

$$2T = \Omega^\dagger \mathbf{I} \Omega = \bar{\Omega}^\dagger \mathbf{S}^\dagger \mathbf{I} \mathbf{S} \bar{\Omega} = \bar{\Omega}^\dagger \bar{\mathbf{I}} \bar{\Omega} \quad (24)$$

damit $\mathbf{S}^\dagger \mathbf{I} \mathbf{S} = \bar{\mathbf{I}}$ bzw. $\mathbf{S}^{\dagger-1} \bar{\mathbf{I}} \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I}$. (25 a, b)

Bei bekannten verallgemeinertem Trägheitstensor $\bar{\mathbf{I}}$ im momentanen Hauptachsensystem lassen sich dann Beziehungen für die gesuchten Eulerschen Winkel $\tilde{\varphi}, \tilde{\theta}, \tilde{\zeta}$, welche die Transformation vermitteln, angeben, wenn man das im „Eckartsystem“ geforderte Verschwinden der Corioliskopplungskoeffizienten $H_g(20)$ ausnutzt. Die sich damit ergebenden Relationen finden sich im Anhang.

Im nächsten Schritt wird zu den verallgemeinerten Impulsen übergegangen:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^\dagger &= (P_x, P_y, P_z, p_a, p_q) \\ &= (\partial T / \partial \omega_x, \partial T / \partial \omega_y, \partial T / \partial \omega_z, \partial T / \partial \dot{\alpha}, \partial T / \partial \dot{q}). \end{aligned} \quad (26)$$

Mit (16) ist

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} \Omega \quad (27)$$

und für die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{P}^\dagger \mathbf{I}^{-1} \mathbf{P}. \quad (28)$$

Die Inversion des Trägheitstensors (17) bei allgemeinster Orientierung des molekülbezogenen Koordinatensystems ist mühsam. In der Praxis wird man sich auf spezielle Systeme beschränken. Für ein allgemeinstes Eckartsystem ist die Inversion in (I) ausgeführt. Hier seien nur die Komponenten des inversen Trägheitstensors für den speziellen Fall angegeben, in dem das Molekül eine Symmetrieebene (hier $y z$ -Ebene) besitzt, und die Symmetrie bei der Schwingung erhalten bleibt. Aus Symmetriegründen ist im Tensor (17) dann

$$I_{xy} = 0; I_{xz} = 0; \lambda_x = 0; H_y = 0; H_z = 0; S = 0. \quad (29)$$

Für eine beliebige, q -abhängige Lage der $y z$ -Achsen in der Symmetrieebene ergibt sich dann für den verallgemeinerten inversen Trägheitstensor

$$\mathbf{I}^{-1} = \begin{pmatrix} 2C & 0 & 0 & 0 & L_x \\ 0 & 2B & 2D_{yz} & -2Q_y & 0 \\ 0 & 2D_{yz} & 2A & -2Q_z & 0 \\ 0 & -2Q_y & -2Q_z & 2F & 0 \\ L_x & 0 & 0 & 0 & M \end{pmatrix} \quad (30)$$

Mit

$$A = (I_{yy} - \lambda_y^2 I_a) / 2r \Delta = I_{yy} / 2\Delta + 2I_a r Q_y^2, \quad (31 \text{ a})$$

$$B = (I_{zz} - \lambda_z^2 I_a) / 2r \Delta = I_{zz} / 2\Delta + 2I_a r Q_z^2, \quad (31 \text{ b})$$

$$C = G^{-1} / 2\Gamma, \quad (31 \text{ c})$$

$$\begin{aligned} D_{yz} &= -(I_{yz} - \lambda_y \lambda_z I_a) / 2r \Delta \\ &= -I_{yz} / 2\Delta + 2I_a r Q_y Q_z, \end{aligned} \quad (31 \text{ d})$$

$$Q_y = (\lambda_y I_{zz} - \lambda_z I_{yz}) / 2r \Delta, \quad (31 \text{ e})$$

$$Q_z = (\lambda_z I_{yy} - \lambda_y I_{yz}) / 2r \Delta, \quad (31 \text{ f})$$

$$F = 1 / 2r I_a, \quad (31 \text{ g})$$

$$M = I_{xx} / \Gamma, \quad (31 \text{ h})$$

$$L_x = -H_x / \Gamma, \quad (31 \text{ i})$$

$$r = 1 - I_a (\lambda_y^2 I_{zz} - 2\lambda_y \lambda_z I_{yz} + \lambda_z^2 I_{yy}) / \Delta, \quad (31 \text{ j})$$

$$\Delta = I_{yy} I_{zz} - I_{yz}^2, \quad (31 \text{ k})$$

$$\Gamma = I_{xx} G^{-1} - H_x^2. \quad (31 \text{ l})$$

Der Vorteil der Wahl des „Eckartsystems“ ($H_x = 0$) für die expliziten Rechnungen liegt im Verschwinden der Komponente L_x (31 i), während diese im momentanen Hauptachsensystem ($I_{yz} = 0$) zu berücksichtigen bleibt. Bei der numerischen Behandlung des Problems wurde jedoch von einer Approximation zur Definition des „Eckartsystems“ ausgegangen (s. Teil B), so daß auch dann L_x nicht exakt verschwindet und im weiteren deshalb von dem gegenüber (I.26) erweiterten inversen Trägheitstensor (30) ausgegangen wird.

Alle Größen (31 a – k) sind schwingungsabhängig und lassen sich nach Potenzen von q entwickeln. Bei nicht zu großer Schwingungsamplitude wird man diese Entwicklung nach dem zweiten Glied abbrechen können. Es ist dann

$$X = X^0 + X' q + X'' q^2 \quad (32)$$

mit X symbolisch für $A, B, C, D_{yz}, Q_x, Q_y, F, M$ und L_x . Die Entwicklung (32) stimmt formal mit (I.37) überein, hat jedoch nur für die Koeffizienten bis zur ersten Ordnung den gleichen numerischen Wert. Für die Koeffizienten zweiter und höherer Ordnung ergeben sich wegen der hier berücksichtigten Nichtlinearität der Schwingungsauslenkungen andere Werte. Zusätzlich ist hier M und L_x q -abhängig.

An dieser Stelle ist es auch wichtig zu untersuchen, ob die Transformation (23), die das momentane Hauptachsensystem ins „Eckartsystem“ überführt, kanonisch ist, was in der Quantenmechanik einer unitären Transformation entspricht. Dieser Gesichtspunkt ist im Hinblick auf die folgenden

quantenmechanischen Formulierungen wichtiger als – hier auch erreichte – Vereinfachungen im klassischen Energieausdruck. Nichtkanonische Transformationen würden nämlich in der Quantenmechanik zu Komplikationen bei der Berechnung der Matrixelemente von Operatoren, die sich aus den Vertauschungsrelationen ableiten, führen. Ein Beispiel ergibt sich im Zusammenhang mit der Transformation von PAM- zum IAM-System beim RF-RT-Modell²:

Charakterisierend für die kanonischen Transformationen ist die Invarianz der Poissonklammern, die sich aus Impuls- und Ortskoordinaten bilden lassen. Für das momentane Hauptachsensystem sind das:

$$\begin{aligned} \{\bar{P}_x, \bar{P}_y\} &= \bar{P}_z & (x, y, z \text{ zyklisch}) \\ \{\bar{P}_g, \bar{p}_a\} &= 0, \quad \{\bar{P}_g, \bar{p}_a\} = 0; \quad g = x, y, z \\ \{\bar{P}_g, \bar{a}\} &= 0; \quad \{\bar{P}_g, \bar{q}\} = 0, \\ \{\bar{p}_a, \bar{p}_q\} &= 0; \quad \{\bar{a}, \bar{q}\} = 0, \\ \{\bar{p}_a, \bar{q}\} &= 0; \quad \{\bar{p}_q, \bar{a}\} = 0, \\ \{\bar{p}_a, \bar{a}\} &= 1; \quad \{\bar{p}_q, \bar{q}\} = 1. \end{aligned} \quad (33)$$

Zur Ableitung von (33) wird von unabhängigen Variablen, den Eulerwinkeln für die Lage des momentanen Hauptachsensystems bezüglich des Raumes und ihren kanonisch konjugierten Impulsen ausgegangen. Ferner ist der Zusammenhang zwischen den Komponenten des Gesamtdrehimpulses in Richtung der rotierenden Achsen und den Eulerschen Winkeln sowie ihren kanonisch konjugierten Impulsen¹⁹ auszunutzen.

$$V(\alpha, q) = V^0 + V_{IR}^0(\alpha) + k^{(1)}(\alpha) q + k^{(2)}(\alpha) q^2 + k^{(3)}(\alpha) q^3 + k^{(4)}(\alpha) q^4 + \dots \quad (35)$$

$$\text{mit } V_{IR}^0(\alpha) = \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2} V_6 (1 - \cos 6\alpha) + \dots + \frac{1}{2} V'_3 \sin 3\alpha + \frac{1}{2} V'_6 \sin 6\alpha + \dots \quad (36)$$

$$k^{(n)}(\alpha) = \frac{1}{n!} \frac{\partial^n V}{\partial q^n} = k_0^{(n)} + k_3^{(n)} \cos 3\alpha + k_6^{(n)} \cos 6\alpha + \dots + k_3^{(n)'} \sin 3\alpha + k_6^{(n)'} \sin 6\alpha + \dots \quad (37)$$

Zusätzliche Bedingungen erhält man aus der Forderung, daß die potentielle Energie für $q = 0, \alpha = 0$ Minima besitzen soll:

$$(\partial V / \partial \alpha)_{q=0} = 0; \quad (\partial V / \partial q)_{q=0} = 0. \quad (38 \text{ a, b})$$

Ziel des Experiments ist es, aus der Kombination von mikrowellen- und infrarotspektroskopischen Messungen die Potentialkoeffizienten in (35) zu bestimmen. In den meisten Fällen wird die experimentelle Information allerdings nicht ausreichen, um alle Koeffizienten ermitteln zu können. Bei Annahme einer

Die Impulse transformieren sich bei der schwingungsabhängigen Transformation vom momentanen Hauptachsensystem ins „Eckartsystem“ kontragredient zu den Geschwindigkeiten (21):

$$\mathbf{P} = \mathbf{S}^{\dagger-1} \bar{\mathbf{P}} \quad (34)$$

$$\text{mit } \mathbf{S}^{\dagger-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \Lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\mathbf{R}^{\dagger} \Lambda & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Mit (34) ergeben sich unter Ausnutzung spezieller Eigenschaften der Poissonklammern für diese im „Eckartsystem“ die zu (33) analogen Ausdrücke, womit die Kanonizität der Transformation gezeigt ist. Für die quantenmechanischen Formulierungen ist es dann unerheblich, welche spezielle Wahl des Koordinatensystems im Molekül getroffen wird. In der Praxis wird man sich bereits in der klassischen Mechanik auf Systeme beschränken – hier das „Eckartsystem“ –, die zu einem möglichst einfachen Hamilton-Operator führen.

Potentielle Energie

Die im potentialfreien Raum im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung allein von den internen Koordinaten – hier α und q – abhängige potentielle Energie läßt sich unter Berücksichtigung der C_3 -Symmetrie des Rotors nach α und q entwickeln:

raschen Konvergenz der Sinusreihe in (36) kann man V'_6 und höhere Potentialkoeffizienten vernachlässigen. Wegen (38 a) verschwindet auch V'_3 und die potentielle Energie der internen Rotation im Schwingungsgleichgewicht reduziert sich auf eine reine Kosinusreihe, die ebenfalls unter der Annahme einer Konvergenz, hier nach dem sechszähligen Term, abgebrochen wird. Betrachtet man weiter die in den $k^{(n)}(\alpha)$ manifestierte potentielle Kopplung von Torsion und Vibration, die die Änderung des Hinderungspotentials mit der Schwingung beschreibt,

ben, als klein und beschränkt sich in deren Entwicklung nach α auf den dreizähligen Term, und berücksichtigt ferner, daß im Grenzfall kleiner Torsions-

amplituden nur Kraftkonstanten bis zur vierten Ordnung zum Potential beitragen sollen, erhält man unter Ausnutzung von (38 b) ($V_0 = 0$) :

$$\begin{aligned} V(\alpha, q) = & \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2} V_6 (1 - \cos 6\alpha) + \frac{1}{2} k_{2q} q^2 + \frac{1}{2} k_{3q} q^3 + \frac{1}{2} k_{4q} q^4 + \\ & + (V_{3c}' q + V_{3c}'' q^2) (1 - \cos 3\alpha) + (V_{3s}' q + V_{3s}'' q^2 + V_{3s}''' q^3) \sin 3\alpha \end{aligned} \quad (39)$$

$$\text{mit } k_{nq} = 2(k_0^{(n)} + k_3^{(n)}), \quad V_{3c}' = -k_3^{(1)}, \quad V_{3c}'' = -k_3^{(2)}, \quad V_{3s}' = k_3^{(1)'}, \quad V_{3s}'' = k_3^{(2)'}, \quad V_{3s}''' = k_3^{(3)'}. \quad (40)$$

Für den speziellen – im weiteren ausschließlich behandelten – Fall, in dem das Molekül eine Symmetrieebene mit totalsymmetrischer Schwingung besitzt, reduziert sich (39) aus Symmetriegründen weiter:

$$\begin{aligned} V(\alpha, q) = & \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2} V_6 (1 - \cos 6\alpha) + \frac{1}{2} k_{2q} q^2 + \frac{1}{2} k_{3q} q^3 + \frac{1}{2} k_{4q} q^4 \\ & + (V_{3c}' q + V_{3c}'' q^2) (1 - \cos 3\alpha). \end{aligned} \quad (40)$$

Hamilton-Operator

Die Formulierung des Hamilton-Operators nach Podolsky²⁰ ist hier nur für den speziellen Fall ausgeführt, daß das Molekül eine Symmetriebene besitzt, bezüglich derer die Schwingung totalsymme-

trisch ist. Der allgemeinere Fall beliebiger Achsenlage wird z. Zt. bearbeitet⁵.

Mit der Struktur (30) des inversen Trägheitstensors und der potentiellen Energie (40) ergibt sich unter Beachtung der nun q -abhängigen Komponente M und dem zusätzlichen Kopplungsterm L_x mit (I.31) und den Entwicklungen (32) :

$$H = \left(\frac{1}{2} (B^0 + C^0) + \frac{1}{2} (B' + C') q + \frac{1}{2} (B'' + C'') q^2 \right) P^2 \quad (41 \text{ a})$$

$$+ [(A^0 - \frac{1}{2} (B^0 + C^0)) + (A' - \frac{1}{2} (B' + C')) q + (A'' - \frac{1}{2} (B'' + C'')) q^2] P_z^2 \quad (41 \text{ b})$$

$$+ \left(\frac{1}{2} (B^0 - C^0) + \frac{1}{2} (B' - C') q + \frac{1}{2} (B'' - C'') q^2 \right) (P_y^2 - P_x^2) \quad (41 \text{ c})$$

$$+ (D_{yz}^0 + D_{yz}' q + D_{yz}'' q^2) (P_y P_z + P_z P_y) \quad (41 \text{ d})$$

$$- 2(Q_y^0 + Q_y' q + Q_y'' q^2) p_a P_y \quad (41 \text{ e})$$

$$- 2(Q_z^0 + Q_z' q + Q_z'' q^2) p_a P_z \quad (41 \text{ f})$$

$$+ (L_x^0 + L_x' q + L_x'' q^2) p_q P_x + \frac{1}{2} \{p_q L_x\} P_x \quad (41 \text{ g})$$

$$+ (F^0 + F' q + F'' q^2) p_a^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2} V_6 (1 - \cos 6\alpha) \quad (41 \text{ h})$$

$$+ M^0 p_q^2 + \frac{1}{2} k_{2q} q^2 \quad (41 \text{ i})$$

$$+ \frac{1}{4} (M' (q p_q^2 + p_q^2 q) + M'' (q^2 p_q^2 + p_q^2 q^2)) \quad (41 \text{ j})$$

$$+ W' q + W'' q^2 + \frac{1}{2} k_{3q} q^3 + \frac{1}{2} k_{4q} q^4 \quad (41 \text{ k})$$

$$+ V_{3c}' q (1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2} V_{3c}'' q^2 (1 - \cos 3\alpha) \quad (41 \text{ l})$$

$$\text{mit } P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2, \quad \{p_q L_x\} = (\hbar/i) (L_x'' + 2 L_x'' q + 3 L_x''' q^2).$$

L_x''' ist der Entwicklungskoeffizient 3. Ordnung in (32), d. h. p_q wirkt in der geschweiften Klammer (41 h) nur auf den Klammerinhalt. W' und W'' sind die Entwicklungskoeffizienten erster und zweiter Ordnung in q der allein von q abhängenden Terme in

$$\begin{aligned} H^{55} = & \frac{1}{2} (g^{-1/4} p_q g^{1/4}) g^{55} (g^{1/4} p_q g^{-1/4}) \\ = & \frac{1}{4} (g^{55} p_q^2 + p_q^2 g^{55}) - \frac{1}{4} \{p_q^2 g^{55}\} - (1/8 g) (\{p_q^2 g^{55}\} \{p_q g\} + g^{55} \{p_q^2 g\}) - (3/4 g) g^{55} \{p_q g\}^2, \end{aligned} \quad (42)$$

$$g = \det \mathbf{I}; \quad g^{55} = M(q).$$

In formaler Schreibweise, als Summe von Teiloperatoren, ist:

$$H = H_{RS} + H_{RA} + H_{RR} + H_T + H_{RT} + H_V + H_V' + H_{RV} + H_{TV} + H_{RTV} \quad (43)$$

mit

H_{RS}	q -unabhängiger Teil von (41 a, b), Operator eines starren symmetrischen Kreisels;
H_{RA}	q -unabhängiger Teil von (41 c);
$H_{RA} + H_{RS}$	Operator eines starren asymmetrischen Kreisels;
H_{RR}	q -unabhängiger Teil von (41 d);
H_T	q -unabhängiger Teil von (41 h), Operator eines behinderten internen Rotators;
H_{RT}	q -unabhängiger Teil von (41 e, f);
$H_{RS} + H_{RA} + H_{RR} + H_T + H_{RT}$	Operator für das Modell ohne Schwingungsfreiheitsgrade (RF-RT-Modell);
H_V	(41 i) Operator eines harmonischen Oszillators;
H_V'	(41 j, k);
H_{RV}	q -abhängiger Teil von (41 a – d), sowie (41 g);
H_{TV}	q -abhängiger Teil von (41 h), (41 e);
H_{RTV}	q -abhängiger Teil von (41 e, f).

Das RF-RT-Modell ist um die Operatoren für die Schwingung (H_V , H_V') und die Wechselwirkungsoperatoren zwischen Schwingung, Rotation und Torsion (H_{RV} , H_{RT} , H_{RTV}) erweitert.

Das aus den Eigenwerten des Hamilton-Operators resultierende Energietermschema wird sich mit den gemessenen Spektren vergleichen lassen. Die numerische Behandlung dieses Problems ist in Teil B besprochen. Bezüglich der Symmetrie des obigen Hamilton-Operators ergeben sich gegenüber dem RF-RT-Modell keine neuen Gesichtspunkte, da die Spiegelung an der Symmetrieebene die Schwingungskoordinate q invariant lässt. Die Invarianzgruppe des Hamilton-Operators (41) ist isomorph zu dem direkten Produkt $\text{SO}(3) \times D_3$ der dreidimensionalen Drehgruppe $\text{SO}(3)$ und der Punktgruppe D_3 . Eigenwerte und Eigenfunktionen von H lassen sich nach den Quantenzahlen J und M des Gesamtdrehimpulses und seiner Komponente in raumfester Z-Richtung, sowie den irreduziblen Darstellungen A_1 , A_2 und E von D_3 klassifizieren. Die bezüglich $\text{SO}(3) \times D_3$ für

den Rotations-Torsionsanteil von H -symmetrisierten Funktionsbasen sind an anderer Stelle aufgeführt^{2, 21}.

Für eine in raumfester Z-Richtung linear polarisierte Mikrowelle ergeben sich die Auswahlregeln:

$$\begin{aligned} J &\longleftrightarrow J, J \pm 1 (0 \leftarrow \rightarrow 0) \\ A_1 &\longleftrightarrow A_2 \\ E &\longleftrightarrow E . \end{aligned} \quad (44)$$

Anhang zu A

Zur Transformation vom momentanen Hauptachsensystem ins „Eckartsystem“

Ein möglicher Weg, die Komponenten der Transformation $S(21)$ zwischen den Geschwindigkeitsvektoren in beiden Systemen zu ermitteln, wäre eine Formulierung über die Eulerschen Winkel, welche die Lage beider molekülbezogener Koordinatensysteme bezüglich eines raumfesten Systems beschreiben. Die Euler-Winkel φ , ϑ , χ für das „Eckartsystem“ sind dann Funktionen der Eulerwinkel $\bar{\varphi}$, $\bar{\vartheta}$, $\bar{\chi}$ für das momentane Hauptachsensystem und der q -abhängigen Eulerwinkel $\tilde{\varphi}$, $\tilde{\vartheta}$, $\tilde{\chi}$, die beide Systeme ineinander überführen:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi(\bar{\varphi}, \bar{\vartheta}, \bar{\chi}, \tilde{\varphi}(q), \tilde{\vartheta}(q), \tilde{\chi}(q)), \\ \vartheta &= \vartheta(\bar{\varphi}, \bar{\vartheta}, \bar{\chi}, \tilde{\varphi}(q), \tilde{\vartheta}(q), \tilde{\chi}(q)), \\ \chi &= \chi(\bar{\varphi}, \bar{\vartheta}, \bar{\chi}, \tilde{\varphi}(q), \tilde{\vartheta}(q), \tilde{\chi}(q)). \end{aligned} \quad (45)$$

Differenziert man die Funktionen (45) nach der Zeit, erhält man Beziehungen zwischen den Eulergeschwindigkeiten in beiden Systemen und damit auch die gesuchte Transformation $S(21)$ zwischen den Komponenten der Winkelgeschwindigkeit, da diese sich durch eine lineare Transformation zu den Eulergeschwindigkeiten bestimmen lassen²². Ein solches Vorgehen ist mit vertretbarem Aufwand jedoch nur dann möglich, wenn die Drehung nur um eine körperfeste Achse erfolgt. Dies findet beispielsweise Anwendung in der Formulierung der IAM-Methode beim RF-RT-Modell². Der Übergang zu einer allgemeinen Drehung kompliziert das Verfahren sehr, da sich dann keine einfachen funktionalen Abhängigkeiten (45) mehr angeben lassen. Es ist deshalb zweckmäßig, eine übersichtlichere Darstellung zu wählen, die sich bei Verwendung von den Cayley-Kleinschen Parametern^{23, 24} ergibt. Diese sind die abhängigen komplexen Zahlen α , β , γ , δ , die sich aus den Eulerwinkeln ableiten:

$$\begin{aligned}\alpha &= \exp(i(\varphi + \chi)/2) \cos(\theta/2), \\ \beta &= i \exp(i(\varphi - \chi)/2) \sin(\theta/2), \\ \gamma &= i \exp(-i(\varphi - \chi)/2) \sin(\theta/2), \\ \delta &= \exp(-i(\varphi + \chi)/2) \cos(\theta/2)\end{aligned}\quad (46)$$

und deren Änderungsgeschwindigkeiten mit den Komponenten der Winkelgeschwindigkeit über folgende Beziehung zusammenhängen

$$\begin{aligned}\omega_x &= i(\beta \dot{\delta} - \delta \dot{\beta} - \alpha \dot{\gamma} + \gamma \dot{\alpha}), \\ \omega_y &= (\beta \dot{\delta} - \delta \dot{\beta} + \alpha \dot{\gamma} - \gamma \dot{\alpha}), \\ \omega_z &= 2i(\alpha \dot{\delta} - \gamma \dot{\beta})\end{aligned}\quad (47)$$

mit der Umkehrtransformation

$$\begin{aligned}\dot{\alpha} &= \frac{1}{2}(i\omega_x + \omega_y)\beta + \frac{1}{2}i\omega_z\alpha; \\ \dot{\beta} &= \frac{1}{2}(i\omega_x - \omega_y)\alpha - \frac{1}{2}i\omega_z\beta; \\ \dot{\gamma} &= \frac{1}{2}(i\omega_x + \omega_y)\delta + \frac{1}{2}i\omega_z\gamma \\ \dot{\delta} &= \frac{1}{2}(i\omega_x - \omega_y)\gamma - \frac{1}{2}i\omega_z\delta.\end{aligned}\quad (48)$$

Die zu (45) für die Cayley-Kleinschen Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ im „Eckartsystem“ äquivalente Beziehung ist eine zweigliedrige bilineare Verbindung der Cayley-Kleinschen Parameter $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}, \tilde{\delta}$ für die Lage des momentanen Hauptachsensystems im Raum und der $\tilde{\alpha}(q), \tilde{\beta}(q), \tilde{\gamma}(q), \tilde{\delta}(q)$ für die Drehung ins „Eckartsystem“

$$\begin{aligned}\alpha &= \tilde{\alpha}\tilde{\alpha} + \tilde{\beta}\tilde{\gamma}, \quad \beta = \tilde{\alpha}\tilde{\beta} + \tilde{\beta}\tilde{\alpha}, \\ \gamma &= \tilde{\gamma}\tilde{\alpha} + \tilde{\delta}\tilde{\gamma}, \quad \delta = \tilde{\gamma}\tilde{\beta} + \tilde{\delta}\tilde{\delta}.\end{aligned}\quad (49)$$

Durch Bildung der zeitlichen Ableitung der Beziehungen (49) ergibt sich unter Ausnutzung der Beziehungen (46–48) nach längeren, aber elementaren Umformungen der gesuchte Zusammenhang zwischen den Komponenten der Winkelgeschwindigkeit im momentanen Hauptachsensystem und „Eckartsystem“ und damit die Transformation \mathbf{S} (21). Zur Ermittlung einer Beziehung für die Eulerschen Drehwinkel zwischen momentanem Hauptachsensystem und „Eckartsystem“ sind in (25) die Bedingungen (18) für $\bar{\mathbf{I}}$ und (20) für \mathbf{I} zu verwenden. Man erhält dann mit (21), (22), (23)

$$d\tilde{\mathbf{e}}/dq = \mathbf{V}^{-1} \bar{\mathbf{\Lambda}}(\mathbf{I}^R)^{-1} \mathbf{H} \quad (50)$$

mit $\bar{\mathbf{H}}^\dagger = (\bar{H}_x, \bar{H}_y, \bar{H}_z)$ nach (5 d')

explizit

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{\varphi}}{dq} &= -\sin \tilde{\varphi} \operatorname{ctg} \tilde{\vartheta} \frac{\bar{H}_x}{\bar{I}_{xx}} + \cos \tilde{\varphi} \operatorname{ctg} \tilde{\vartheta} \frac{\bar{H}_y}{\bar{I}_{yy}} + \frac{\bar{H}_z}{\bar{I}_{zz}}, \\ \frac{d\tilde{\vartheta}}{dq} &= \cos \tilde{\varphi} \frac{\bar{H}_x}{\bar{I}_{xx}} + \sin \tilde{\varphi} \frac{\bar{H}_y}{\bar{I}_{yy}}, \\ \frac{d\tilde{\chi}}{dq} &= \frac{\sin \tilde{\varphi}}{\sin \tilde{\vartheta}} \frac{\bar{H}_x}{\bar{I}_{xx}} - \frac{\cos \tilde{\varphi}}{\sin \tilde{\vartheta}} \frac{\bar{H}_y}{\bar{I}_{yy}}.\end{aligned}\quad (51)$$

Eine allgemeine Lösung für das nichtlineare Differentialgleichungssystem (51) ließ sich nicht angeben. Die Eulerwinkel $\tilde{\varphi}, \tilde{\vartheta}, \tilde{\chi}$ lassen sich jedoch durch ein Iterationsverfahren numerisch approximieren⁵. Für den im weiteren behandelten Spezialfall eines Moleküls mit Symmetriebene ($y z$) und totalsymmetrischer Schwingung reduziert sich die Transformation auf eine Drehung $\tilde{\vartheta}$ um die x -Achse und mit $\bar{H}_y = 0; \bar{H}_z = 0; \tilde{\varphi} = 0; \tilde{\chi} = 0$ erhält man aus (51) eine Differentialgleichung für $\tilde{\vartheta}$

$$d\tilde{\vartheta}/dq = \bar{H}_x(q)/\bar{I}_{xx}(q) \quad (52)$$

mit dem Trägheitsmoment \bar{I}_{xx} und der Corioliskoppelungskonstante \bar{H}_x im momentanen Hauptachsensystem. Der gesuchte Drehwinkel $\tilde{\vartheta}$ ist für eine bestimmte Schwingungsauslenkung q dann durch

$$\tilde{\vartheta} = \int_{q_0}^q \left(\frac{\bar{H}_x(q')}{\bar{I}_{xx}(q')} \right) dq' \quad , \quad (53)$$

zu bestimmen, wobei die willkürliche Festlegung der unteren Integrationsgrenze q_0 – üblicherweise $q_0 = 0$ – die Nichteindeutigkeit des „Eckartsystems“ manifestiert. Die numerische Approximation von $\tilde{\vartheta}$ ist in Teil B besprochen.

B. Numerische Behandlung des Molekülmodells

Der Vergleich der gemessenen Spektren mit den auf der Basis des vorgelegten Molekülmodells berechneten Spektren macht einen erheblichen numerischen Aufwand notwendig, der sich nur durch Zuhilfenahme elektronischer Rechenmaschinen bewältigen lässt.

Ausgehend von den Mikrowellenspektren der normalen und isotopen Formen des Moleküls lässt sich aus den Rotationskonstanten im Schwingungsgrundzustand, die nur wenig von der Wechselwirkung zu schwingungsangeregten Zuständen beeinflusst werden, eine genäherte Molekülstruktur bestimmen. Unter Zugrundelegung dieser Struktur lassen sich die Koeffizienten des kinetischen Anteils des Hamilton-Operators bei bekannter Schwingungsform berechnen. Die numerische Behandlung dieses Problems ist im folgenden Abschnitt beschrieben. Eine Vorstellung von der Deformation des Moleküls bei der betrachteten Schwingung erhält man aus einer Normalkoordinatenanalyse des Schwingungsspektrums. Die Koeffizienten im potentiellen Anteil des

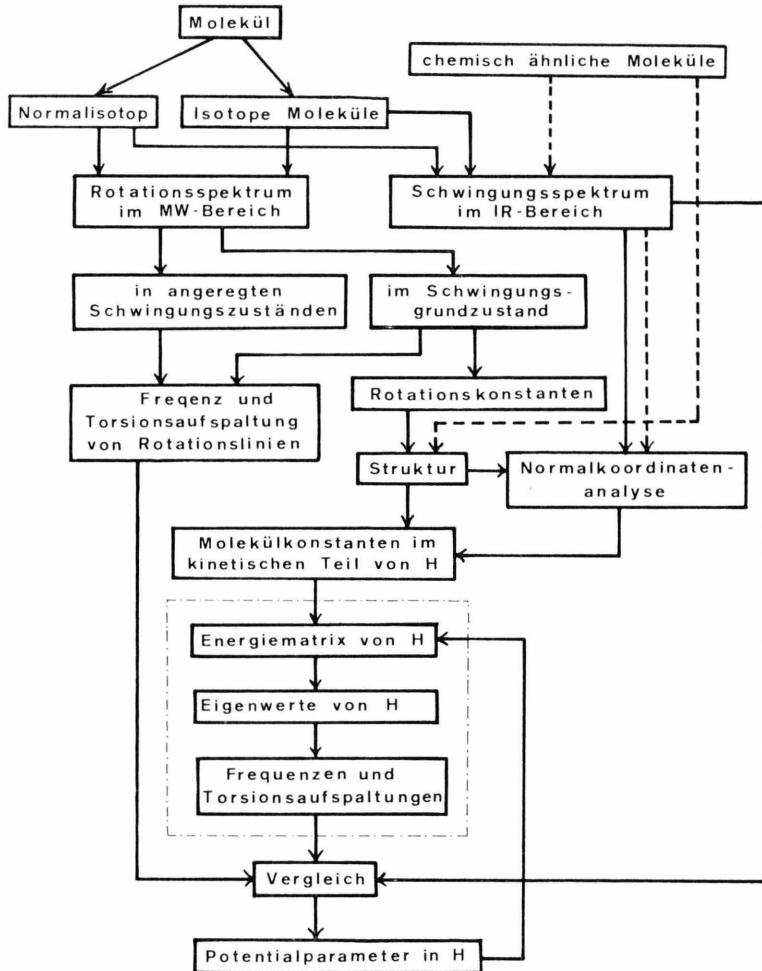


Abb. 2. Methodik der Spektrumsanalyse. Einrahmung —— siehe Abbildung 3.

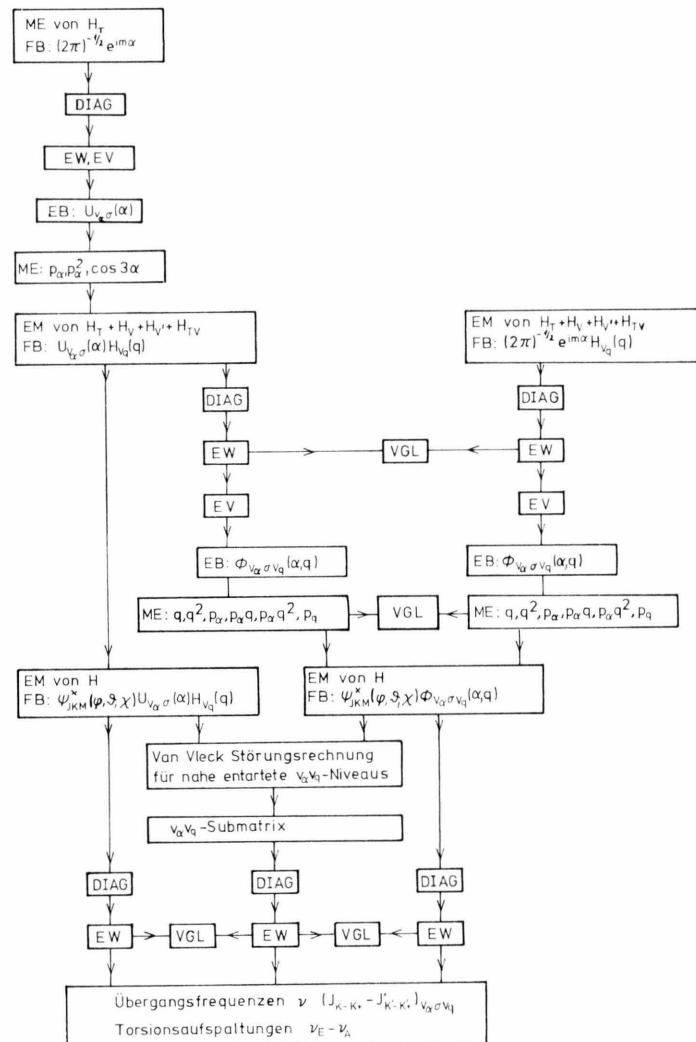


Abb. 3. Schema der numerischen Ermittlung der Eigenwerte von H (41) und Kontrollen. Abkürzungen: EM Energiematrix, FB: Funktionsbasis, DIAG: Diagonalisierung, EW: Eigenwerte, EV: Eigenvektoren, EB: Eigenbasis, ME: Matrixelemente, VGL: Vergleich.

Hamilton-Operators werden sich partiell aus einem Vergleich von gemessenen und berechneten Frequenzen bestimmen lassen. Der bei der Spektrumanalyse eingeschlagene Weg ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

Die folgenden Betrachtungen zur Ermittlung der Koeffizienten im kinetischen Anteil des Hamilton-Operators und dessen weitere Behandlung beschränken sich auf den Spezialfall eines Moleküls mit Symmetrieebene und totalsymmetrischer Schwingung.

Ermittlung der Strukturgrößen

Die im kinetischen Anteil des Hamilton-Operators (41) auftretenden q -abhängigen Koeffizienten sind nach Potenzen von q bis zur zweiten Ordnung entwickelt:

$$Y(q) = Y^0 + Y' q + Y'' q^2 \quad (54)$$

mit $Y = A, B, C, D_{yz}, Q_y, Q_z, F, M, L_x$ und W .

Der numerische Wert der Entwicklungskoeffizienten in (54) – im folgenden mit „Strukturgrößen“ bezeichnet – hängt von den Atommassen, der Molekülstruktur, der Schwingungsform und der Definition des molekülbezogenen Koordinatensystems ab. Zur Bestimmung der Strukturgrößen wird hier ein Verfahren vorgeschlagen, das den Verlauf der Funktionen (54) punktweise berechnet. Die Strukturgrößen ergeben sich dann durch Anpassung eines Polynoms an diese Punkte.

Für jede Schwingungsauslenkung lassen sich, ausgehend von der dadurch modifizierten Molekülstruktur und einem beliebigen Schwerpunktsystem, über die Diagonalisierung des Trägheitstensors \mathbf{I}^R (6) die Komponenten der Ortsvektoren \mathbf{r}_k (1) (2) im momentanen Hauptachsensystem bestimmen. Damit ergeben sich unmittelbar die Komponenten des verallgemeinerten Trägheitstensors \mathbf{I} (17), ausgenommen H_x (5 d') und G^{-1} (5 c'), da in deren Definition die Ableitungen $\partial \mathbf{r}_k / \partial q$ eingehen. Für kleine Auslenkungen aus der Ruhelage kann man diese durch den Differenzenquotienten ersetzen:

$$\partial \mathbf{r}_k / \partial q \cong (\mathbf{r}_k(q) - \mathbf{r}_k^0) / q. \quad (55)$$

Die Funktionswerte (54) ergeben sich über die Beziehungen (31) und (42).

Will man aber diese Funktionswerte bezüglich des „Eckart-Systems“ ermitteln, muß man die q -abhängige Drehung $\tilde{\vartheta}$ (53) um die x -Achse bestimmen, die das momentane Hauptachsensystem ins „Eckart-System“ überführt. Eine Näherungslösung für $\tilde{\vartheta}$

erhält man, wenn man die exakte Beziehung (20) zur Definition des „Eckart-Systems“ mit (55) durch die Approximation

$$\sum_k m_k (\mathbf{r}_k^0 \times \mathbf{r}_k) = 0 \quad (56)$$

ersetzt. Die Relation (56) ist die üblicherweise zur Festlegung der rotierenden Achsen, auch im Falle mehrerer Schwingungsfreiheitsgrade, benutzte Eckart-Bedingung^{16, 17}.

Mit der Transformation (22), $\tilde{\varphi} = 0$, $\tilde{\chi} = 0$ erhält man die Koordinaten im „Eckart-System“

$$\begin{aligned} x_k &= \tilde{x}_k, \\ y_k &= \tilde{y}_k \cos \tilde{\vartheta} + \tilde{z}_k \sin \tilde{\vartheta}, \\ z_k &= -\tilde{y}_k \sin \tilde{\vartheta} + \tilde{z}_k \cos \tilde{\vartheta}, \end{aligned} \quad (57)$$

wobei die Koordinaten im momentanen Hauptachsensystem durch Querstriche gekennzeichnet sind. Mit dem Verschwinden der x -Komponente von (56) erhält man mit (57) den Drehwinkel $\tilde{\vartheta}$:

$$\tilde{\vartheta} = \arctan \frac{\sum_k m_k (y_k^0 \tilde{z}_k - z_k^0 \tilde{y}_k)}{\sum_k m_k (y_k^0 \tilde{y}_k + z_k^0 \tilde{z}_k)}. \quad (58)$$

Für eine bestimmte Schwingungsauslenkung q lassen sich dann die Größen $\mathbf{r}_k(q)$, $\partial \mathbf{r}_k / \partial q$ nach (55) und damit die Funktionswerte (54) im „Eckart-System“ berechnen. Zu beachten ist, daß wegen der Näherung (56) die Größe L_x nicht exakt verschwindet. Sie wird jedoch für kleine Schwingungsauslenkungen vernachlässigbar sein. Die Funktionswerte (54) sind auf eine Schwingungscoordinate q bezogen, für welche sich eine interne Verrückungscoordinate nach Decius²⁵, die sich bei der betrachteten Schwingung ändert, setzen läßt. Da sich mit der Schwingung im allgemeinen auch weitere interne Verrückungscoordinaten ändern – sie seien mit S_j bezeichnet – muß deren durch die Schwingungsform bestimmte Abhängigkeit von q berücksichtigt werden. Bei bekannter Gleichgewichtsstruktur ist die Molekülkonfiguration für eine bestimmte Schwingungsauslenkung dann über die Funktionen $S_j(q)$ allein durch q bestimmt. Die zur Ermittlung der Schwingungsform bislang überwiegend angewandte Normalkoordinatenanalyse des Schwingungsspektrums basiert auf einer linearen Transformation der internen Verrückungscoordinaten zu den die Schwingungen beschreibenden Normalkoordinaten. Für eine spezielle Normalschwingung lassen sich dann die internen Verrückungscoordinaten S_j als lineare Funktion von q darstellen.

Zur punktweisen Berechnung der Funktionen (54) ist es damit ausreichend, die Schwingungsform durch die maximale Änderung aller internen Verrückungskoordinaten festzulegen. Die die einzelnen Funktionswerte bestimmenden Auslenkungen sind, ausgehend von der Gleichgewichtslage $q = 0$, zweckmäßig in äquidistanten Schnitten bis zu einer vorgegebenen Maximalauslenkung zu variieren. Da die Funktionen (54) nicht notwendigerweise punkt- bzw. spiegelsymmetrisch zur Gleichgewichtslage sein müssen, ist es sinnvoll, die Variation von q symmetrisch zu $q = 0$ durchzuführen. Sind die Funktionswerte für alle Auslenkungen berechnet, ergeben sich die Strukturgrößen durch Anpassung eines Polynoms nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die betreffenden Punkte.

Behandlung des Hamilton-Operators

Als zentrales numerisches Problem stellt sich die Ermittlung der Energieeigenwerte des Hamilton-Operators (41), aus denen sich eines mit den gemessenen Frequenzen zu vergleichendes Spektrum ergibt.

Ausgehend von einem vollständigen Orthonormalsystem von Basisfunktionen der dynamischen Variablen des Systems läßt sich ein geeigneter Ausschnitt der Energiematrix von H aufstellen und numerisch diagonalisieren. Für höhere Rotationsquantenzahlen J führt dies zu einem bei den bestehenden Rechenanlagen nicht vertretbaren numerischen Aufwand, so daß Methoden der Störungsrechnung vorzuziehen sind. Es ist jedoch in beiden Fällen zweckmäßig, die numerische Ermittlung der Energieeigenwerte durch geeignete Zerlegung des Hamilton-Operators in Teiloperatoren zu vereinfachen.

Bei den folgenden Teiloperatoren von H wird stets auf (43) Bezug genommen. In einem ersten Schritt läßt sich die Energiematrix von H_T in der Basis der Eigenfunktionen eines freien Rotators ($V_3 = V_6 = 0$) mit fester Achse – $(1/\sqrt{2\pi}) \exp(i m \alpha)$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) aufstellen und durch einen geeigneten Ausschnitt der in m unendlichen Matrix – außerdiagonal auf Grund des Hinderungspotentials der internen Rotation (V_3, V_6) – numerisch diagonalisieren. Die Eigenvektoren vermitteln den Übergang zur Eigenbasis von H_T – den Mathieu-Funktionen $U_{v\alpha\sigma}(\alpha)$ in der sich dann die Matrixelemente der Operatoren $p_a^2, \cos 3\alpha$ und p_a , die in die Wechselwirkung zu Schwingung und Rotation eingehen, berechnen lassen. Die Spezieszugehörigkeit bezüglich

der Symmetriegruppe D_3 des Hamilton-Operators ist durch $m = \sigma$ modulo 3 gegeben²¹ ($\sigma = 0, \pm 1$).

Zur weiteren Bearbeitung des Hamilton-Operators wird in (I) vorgeschlagen, die Matrix des Gesamtoperators in der Basis der Funktionen $U_{v\alpha\sigma}(\alpha)$, $H_{v_q}(q)$, $\Psi_{JKM}^X(\varphi, \vartheta, \chi)$ aufzustellen, wobei $H_{v_q}(q)$ und $\Psi_{JKM}^X(\varphi, \vartheta, \chi)$ Eigenbasen von H_V und H_{RS} sind, und durch eine Van Vleck-Transformation mit anschließender K-Diagonalisierung einer $v_a v_q$ -Submatrix zu bearbeiten. Dieser Weg läßt sich durch Vordiagonalisierung der Energiematrix zum Torsions-Schwingungsproblem allein vereinfachen. Der in der Basis der Funktionen $U_{v\alpha\sigma}(\alpha)$, $H_{v_q}(q)$ aufgestellte Teil $H_T + H_V + H_V' + H_{TV}$ der Energiematrix ist dann diagonal in $v_a v_q$ auf Grund von H_T und H_V und außerdiagonal auf Grund der Matrixelemente $q, q^2, q^3, q^4, p_q^2, p_a^2$ und $\cos 3\alpha$ in H_V' und H_{TV} . Die numerische Diagonalisierung eines Ausschnitts der in v_a und v_q unendlichen Matrix erbringt Eigenwerte und Eigenvektoren, und damit auch den Wert der Matrixelemente der Operatoren $q, q^2, p_a, p_a q, p_a q^2$ und p_q , die in den Wechselwirkungsoperatoren zur Rotation enthalten sind, in der Eigenbasis $\Phi_{v\alpha\sigma v_q}(\alpha, q)$ des reinen Torsions-Schwingungs-Problems. Bei Vernachlässigbarkeit der Entwicklungskoeffizienten von L_x (41 g) in einem durch (56) genäherten „Eckartsystem“ erübrigtsich die Berechnung der Matrixelemente von p_q . In der Basis $\Phi_{v\alpha\sigma v_q}(\alpha, q)$ stellen die Zahlen $v_a v_q$ auf Grund der Kopplung von interner Rotation und Schwingung zwar keine guten Quantenzahlen dar, lassen sich jedoch zur Klassifizierung der Torsions-Vibrationszustände verwenden.

Eine alternative Möglichkeit zur Ermittlung der Eigenfunktionen für das Torsions-Schwingungs-Problem ist die Diagonalisierung der in der Basis der Funktionen $(1/\sqrt{2\pi}) \exp(i m \alpha) \cdot H_{v_q}(q)$ aufgestellten Energiediagonale von $H_T + H_V + H_V' + H_{TV}$. Dieses Vorgehen wird für niedere Hinderungspotentiale der internen Rotation zweckmäßig sein.

Im nächsten Schritt wird die Energiediagonale des gesamten Hamilton-Operators in der Basis der Funktionen $\Psi_{JKM}^X(\varphi, \vartheta, \chi) \cdot \Phi_{v\alpha\sigma v_q}(\alpha, q)$ aufgestellt. Die in J und σ diagonale Energiediagonale ist außerdiagonal in K auf Grund der Asymmetrie des Moleküls (41 c), der Rotations-Schwingungswechselwirkung (41 g) und der Rotations-Torsions-Schwingungswechselwirkung (41 d), (41 e), außerdiagonal in $v_a v_q$ auf Grund der Wechselwirkung der Rotation zu Torsion und Schwingung (H_{RT}, H_{RV}, H_{RTV}). Die

in der so gewählten Basis aufgestellte Energiematrix ist noch nicht vollständig nach den irreduziblen Darstellungen von D_3 faktorisiert. Um eine weitergehende Faktorisierung nach den Spezies A_1 und A_2 von D_3 zu erreichen, sind die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels $\Psi_{JKM}^{\chi}(\varphi, \vartheta, \chi)$ durch die Wang-Funktionen²⁶ $S_{J|K|\gamma|M}(\varphi, \vartheta, \chi)$ zu ersetzen.

Bei der Diagonalisierung eines geeigneten Ausschnitts der Energiematrix kann auf die Berechnung der Eigenvektoren verzichtet werden, solange sich die Energietermschemata genähert nach dem Schema eines starren asymmetrischen Kreisels auf den einzelnen Torsions-Schwingungszuständen aufbauen und sich diesen damit zuordnen lassen. Entsprechend lassen sich dann die möglichen Übergangsfrequenzen nach den Auswahlregeln eines starren asymmetrischen Kreisels berechnen.

Für höhere Rotationsquantenzahlen J ist eine numerische Diagonalisierung der Energiematrix von H zu aufwendig. Eine genäherte Diagonalisierung lässt sich dann durch eine Van-Vleck-Transformation für ein $v_a v_q$ -Niveau mit anschließender K -Diagonalisierung erreichen.

Liegt die energetische Differenz einzelner Torsions-Schwingungs-Niveaus in der Größenordnung der Rotationsenergiedifferenzen, so ist die Van-Vleck-Transformation auf die Gesamtheit dieser fast entarteten Niveaus zu beziehen. Eine ergänzende Betrachtung zur Van-Vleck-Transformation bis zur 2. Ordnung findet sich im Anhang.

Die numerischen Methoden zur Ermittlung der Eigenwerte des Hamilton-Operators sind zusammenfassend in dem Schema in Abb. 3 dargestellt. Mit den einzelnen hierzu erstellten Programmen lassen sich die Resultate einer Störungsrechnung mit Van-

Vleck-Transformation und einer exakten Diagonalisierung vergleichen, sowie die einzelnen Programme selbst austesten. Die für die numerische Bearbeitung der im Rang unendlichen Matrizen zu wählenden endlichen Teilausschnitte sind molekülspezifisch und durch die Genauigkeit der Messungen bestimmt.

Anhang zu B

Einige Bemerkungen zur Wahl der S-Matrix bei der Störungsrechnung zweiter Ordnung mit Van-Vleck-Transformation

Die Van-Vleck-Transformation²⁷ ist eine Methode der Störungsrechnung für entartete und nahe entartete Niveaus. Hierbei wird auf die Matrix des gestörten Operators H

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (59)$$

eine unitäre Transformation T – die Van-Vleck-Transformation –

$$T = I + i \lambda S - \frac{\lambda^2}{2} S^2 - i \frac{\lambda^3}{6} S^3 + \dots \quad (60)$$

angewendet. Darin ist I die Einheitsmatrix und S eine hermitesche Matrix. Die Transformation soll so gewählt werden, daß die Matrix des resultierenden Operators

$$G = G_0 + \lambda G_1 + \lambda^2 G_2 + \lambda^3 G_3 + \dots \quad (61)$$

bis zur ersten Ordnung keine verbindenden Matrixelemente zwischen den Submatrizen entarteter bzw. nahe entarteter Niveaus besitzt. Damit ist erreicht, daß zur Berechnung der Energieniveaus bis zur zweiten Ordnung jedes dieser Niveaus getrennt behandelt werden kann.

Die Matrixelemente des Operators G (61) bis zur zweiten Ordnung ergeben sich aus den Matrixelementen von H (59) und S wie folgt²⁸:

$$\langle t' r' | G_0 | t'' r'' \rangle = \langle t' r' | H_0 | t'' r'' \rangle \quad (62)$$

$$\langle t' r' | G_1 | t'' r'' \rangle = \langle t' r' | H_1 | t'' r'' \rangle + i(E_{tr'}^{(0)} - E_{t'r''}^{(0)}) \langle t' r' | S | t'' r'' \rangle \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \langle t' r' | G_2 | t'' r'' \rangle = & \sum_{t'''} \sum_{r'''}^{g_t} \left\{ (E_{t'''r'''}^{(0)} - \frac{1}{2}(E_{t'r'}^{(0)} + E_{t'r''}^{(0)})) \langle t' r' | S | t'' r''' \rangle \langle t''' r''' | S | t'' r'' \rangle \right. \\ & \left. + i(\langle t' r' | H_1 | t'' r''' \rangle \langle t''' r''' | S | t'' r'' \rangle - \langle t' r' | S | t'' r''' \rangle \langle t''' r''' | H_1 | t'' r'' \rangle) \right\}. \end{aligned} \quad (64)$$

Darin ist $|tr\rangle$ eine Eigenfunktion und $E_{tr}^{(0)}$ ein Eigenwert des ungestörten Operators H_0 ; t bezeichnet die entarteten bzw. nahe entarteten Niveaus, während r die Subniveaus nummeriert und von 1 bis g_t (g_t ist der Entartungsgrad) läuft.

Die Forderung an die Transformation T (60) bedeutet in Matrizenschreibweise:

$$\langle t' r' | G_1 | t'' r'' \rangle = 0 \quad t' \neq t''. \quad (65)$$

Diese Forderung wird häufig auf die mit dem betrachteten Niveau — dieses wird im folgenden mit $\bar{t}\bar{r}$ bezeichnet — verbundenen Matrixelemente beschränkt^{28, 29}:

$$\langle t'r' | G_1 | \bar{t}\bar{r} \rangle = 0 \text{ mit } t' \neq \bar{t}. \quad (66)$$

Daraus erhält man unter Verwendung von (63) für die Matrixelemente von S :

$$\langle t'r' | S | \bar{t}\bar{r} \rangle = i \cdot \langle t'r' | H_1 | \bar{t}\bar{r} \rangle / (E_{t'r'}^{(0)} - E_{\bar{t}\bar{r}}^{(0)}) \text{ mit } t' \neq \bar{t}. \quad (67)$$

Da aus der Forderung an die Transformation T nur die Elemente (67) von S bestimmt werden, muß man die restlichen geeignet wählen. Setzt man die nicht mit dem betrachteten Niveau \bar{t} verbundenen Elemente von S gleich Null:

$$\langle t'r' | S | t''r'' \rangle = 0 \text{ mit } t' \neq \bar{t}, t'' \neq \bar{t}, \quad (68)$$

beeinflußt die Transformation die $\langle t'r' | | t''r'' \rangle$ -Elemente von G nur in zweiter Ordnung, wie aus (63) und (64) folgt:

$$\langle t'r' | G_1 | t''r'' \rangle = \langle t'r' | H_1 | t''r'' \rangle \text{ mit } t' \neq \bar{t}, t'' \neq \bar{t} \quad (69)$$

$$\langle t'r' | G_2 | t''r'' \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\bar{r}}^{\bar{g}_{\bar{r}}} \langle t'r' | H_1 | \bar{t}\bar{r} \rangle \langle \bar{t}\bar{r} | H_1 | t''r'' \rangle \left(\frac{1}{E_{t'r'}^{(0)} - E_{\bar{t}\bar{r}}^{(0)}} + \frac{1}{E_{t'r''}^{(0)} - E_{\bar{t}\bar{r}}^{(0)}} \right) \text{ mit } t' \neq \bar{t}, t'' \neq \bar{t}. \quad (70)$$

Die übrigen Elemente von G werden später diskutiert.

Benutzt man dagegen die Forderung (65) in voller Allgemeinheit, separiert man also in erster Ordnung alle Submatrizen entarteter bzw. nahe entarteter Niveaus voneinander, erhält man für die nicht in t diagonalen Elemente von S :

$$\langle t'r' | S | t''r'' \rangle = i \cdot \langle t'r' | H_1 | t''r'' \rangle / (E_{t'r'}^{(0)} - E_{t'r''}^{(0)}) \text{ mit } t' \neq t''. \quad (71)$$

Für die Elemente zweiter Ordnung von G ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \langle t'r' | G_2 | t''r'' \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{t''' \neq t \\ t''' \neq t''}}^{\bar{g}_{\bar{r}}} \sum_{r'''}^{\bar{g}_{\bar{r}'}} \langle t'r' | H_1 | t'''r''' \rangle \langle t'''r''' | H_1 | t''r'' \rangle \left(\frac{1}{E_{t'r'}^{(0)} - E_{t'r'''r'''}^{(0)}} + \frac{1}{E_{t'r''}^{(0)} - E_{t'r'''r'''}^{(0)}} \right) \\ &\quad + \sum_{\substack{t''' = t'' \\ t''' = t'}}^{\bar{g}_{\bar{r}'}} \sum_{r'''}^{\bar{g}_{\bar{r}'}} \{ (E_{t'r'''r'''}^{(0)} - \frac{1}{2} (E_{t'r'}^{(0)} + E_{t'r''}^{(0)})) \langle t'r' | S | t'''r''' \rangle \langle t'''r''' | S | t''r'' \rangle \\ &\quad + i (\langle t'r' | H_1 | t'''r''' \rangle \langle t'''r''' | S | t''r'' \rangle - \langle t'r' | S | t'''r''' \rangle \langle t'''r''' | H_1 | t''r'' \rangle) \}. \end{aligned} \quad (72)$$

Für $t'r'$ und $t''r''$ sind alle Werte zugelassen, daher besteht die zweite Summe aus zwei Summanden in t'' .

Zur Diskussion der noch nicht definierten, in t diagonalen ** Elemente von S müssen zwei Fälle unterschieden werden.

I) strenge Entartung mit $E_{t'r'}^{(0)} = E_{t'r''}^{(0)}$, für $r' \neq r''$,

II) nahe Entartung mit $E_{t'r'}^{(0)} \neq E_{t'r''}^{(0)}$, für $r' \neq r''$ und $|E_{t'r'}^{(0)} - E_{t'r''}^{(0)}| \ll |E_{t'r'}^{(0)} - E_{t'r'''r'''}^{(0)}|$ mit $t \neq t''$.

Aus (63) erkennt man, daß bei strenger Entartung die in t diagonalen Elemente von G_1 unabhängig von S und gleich denen von H_1 sind. Man kann also die in t diagonalen Elemente von S so wählen, daß die Matrixelemente von G_2 möglichst einfach werden. Dieses wird durch eine der drei folgenden Festsetzungen erreicht:

$$\langle tr' | S | tr'' \rangle = 0, \quad \langle tr' | S | tr'' \rangle = \delta_{r'r''}, \quad \langle tr' | S | tr'' \rangle = \langle tr' | H_1 | tr'' \rangle. \quad (73 \text{ a -- c})$$

Unabhängig davon, ob man die Bedingung (65) oder (66) fordert, erhält man für die in t diagonalen Matrixelemente von G_2 :

$$\langle tr' | G_2 | tr'' \rangle = \frac{1}{2} \sum_{t'''' \neq t}^{\bar{g}_{\bar{r}}} \sum_{r''''}^{\bar{g}_{\bar{r}'}} \langle tr' | H_1 | t'''r''' \rangle \langle t'''r''' | H_1 | tr'' \rangle \left(\frac{1}{E_{tr'}^{(0)} - E_{t'r'''r'''}^{(0)}} + \frac{1}{E_{tr''}^{(0)} - E_{t'r'''r'''}^{(0)}} \right). \quad (74)$$

Im Fall der Forderung (65) verschwindet außerdem in allen drei Fällen (73 a -- c) für alle Matrixelemente (72) die zweite Summe.

** Bei dem aus (66) resultierenden Weg ist t durch \bar{t} zu ersetzen.

Bei naher Entartung (II) sind nur die in t und r diagonalen Elemente von G_1 (63) von S unabhängig. Man kann diesen Fall jedoch auf den Fall der strengen Entartung (I) zurückführen, wenn man die in t diagonalen Elemente von S nach (73 a) oder (73 b) wählt.

Es läßt sich bei naher Entartung (II) auch erreichen, daß der transformierte Operator G bis zur ersten Ordnung streng diagonal ist, wenn man die in t diagonalen und in r nicht diagonalen Elemente von S analog zu (67) wählt:

$$\langle tr' | S | tr'' \rangle = i \cdot \langle tr' | H_1 | tr'' \rangle / (E_{tr'}^{(0)} - E_{tr''}^{(0)}) , \quad r' \neq r'' . \quad (75)$$

$$\langle tr' | S | tr' \rangle = \langle tr'' | S | tr'' \rangle \quad (76)$$

Damit ändern sich auch die Matrixelemente von G_2 entsprechend und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle tr' | G_2 | tr'' \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{r''' \neq t} \sum_{r'''}^{\theta_{tr''}} \langle tr' | H_1 | t''' r''' \rangle \langle t''' r''' | H_1 | tr'' \rangle \left(\frac{1}{E_{tr'}^{(0)} - E_{t'''r'''}^{(0)}} + \frac{1}{E_{tr'}^{(0)} - E_{t'''r'''}} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{r''' \neq r' \\ r''' \neq r''}} \langle tr' | H_1 | tr''' \rangle \langle tr''' | H_1 | tr'' \rangle \left(\frac{1}{E_{tr'}^{(0)} - E_{tr'''}} + \frac{1}{E_{tr'}^{(0)} - E_{tr''}} \right) \\ &+ (1 - \delta_{r'r''}) \frac{\langle tr' | H_1 | tr'' \rangle}{E_{tr'}^{(0)} - E_{tr''}^{(0)}} (\langle tr'' | H_1 | tr'' \rangle - \langle tr' | H_1 | tr' \rangle) . \end{aligned} \quad (77)$$

Ob der zuletzt aufgezeigte Weg zu einer Verbesserung der Energieniveaus führt, kann allgemein nur schwer abgeschätzt werden und muß für jedes Molekül getrennt geprüft werden.

Wir danken den Mitgliedern der Kieler Arbeitsgruppe für wertvolle Hinweise und Diskussionen. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie unterstützt.

- ¹ C. C. Lin u. J. D. Swalen, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].
- ² H. Dreizler, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 59 [1968].
- ³ S. S. Butcher u. E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. **40**, 1671 [1964].
- ⁴ D. Sutter, Dissertation, Freiburg 1966.
- ⁵ M. Kuhler, Kiel, private Mitteilung.
- ⁶ H. Dreizler u. A. M. Mirri, Z. Naturforsch. **23 a**, 1313 [1968].
- ⁷ U. Andresen, Dissertation Kiel 1972.
- ⁸ E. Saegebarth u. N. C. Krisher, J. Chem. Phys. **52**, 3555 [1970].
- ⁹ H. Mäder, Dissertation Kiel 1972.
- ¹⁰ A. Guarnieri, Z. Naturforsch. **25 a**, 18 [1970].
- ¹¹ O. L. Stiefvater u. E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. **50**, 5385 [1969].
- ¹² R. Meyer u. E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. **53**, 3969 [1970].
- ¹³ A. Bauder, Nonrigidity Effects during internal Rotation of Methyl Tops, Vortrag auf der „Second European Microwave Spectroscopy Conference“, Bangor (Wales), September 1972.
- ¹⁴ H. Dreizler, Z. Naturforsch. **23 a**, 1077 [1968].
- ¹⁵ R. Meyer u. Hs. H. Günthard, J. Chem. Phys. **49**, 1570 [1968].
- ¹⁶ C. Eckart, Phys. Rev. **47**, 552 [1935].
- ¹⁷ A. Sayvetz, J. Chem. Phys. **7**, 383 [1939].
- ¹⁸ Definition nach Goldstein, Klassische Mechanik, Akadem. Verlagsges. Frankfurt (Main) 1963, S. 119.
- ¹⁹ E. B. Wilson jr. J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, MacGraw-Hill, New York 1955, Book 6, S. 282.
- ²⁰ B. Podolsky, Phys. Rev. **32**, 812 [1928].
- ²¹ H. Mäder, H. Legell, D. Sutter u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **24 a**, 1834 [1969].
- ²² F. Klein u. A. Sommerfeld, Über die Theorie des Kreisels, Teubner-Verlag, Stuttgart 1965, S. 45.
- ²³ loc. cit.¹⁸, S. 121 ff.
- ²⁴ loc. cit.²², S. 21 ff.
- ²⁵ J. C. Decius, J. Chem. Phys. **17**, 1315 [1949].
- ²⁶ C. v. Winter, Physica **20**, 274 [1954].
- ²⁷ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467 [1929].
- ²⁸ W. Gordy u. R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, Interscience Publ., New York 1970, S. 647 ff.
- ²⁹ E. C. Kemble, The Fundamental Principles of Quantum Mechanics, Dover Publ., New York 1958, S. 394 ff.