

Aus 8 Messungen wurde ein Durchschnitt von  $0,495 \pm 0,0040 \mu\text{c}/\text{mMol}$  ermittelt, was  $73,6 \pm 0,9\%$ <sup>1)</sup> der ursprünglichen Aktivität und somit einer Umlagerung von  $52,9 \pm 2,3\%$ <sup>1)</sup> entspricht.

**Tribromanilin.** 775 mg rohe, aktive Benzoësäure wurden in 20 ml Chloroform gelöst, mit 2,1 ml konz. Schwefelsäure versetzt und unter Rühren auf 50° erhitzt. Dann wurden innert 10 Min. 4,8 ml einer 1,6-molaren HN<sub>3</sub>-Lösung (20% Überschuss) in Chloroform zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50° 3 Std. weitergerührt und anschließend unter Eiskühlung vorsichtig mit 6-n. NaOH alkalisch gemacht. Das in Freiheit gesetzte Anilin wurde mit Äther extrahiert und die Ätherlösung dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Pottasche getrocknet, filtriert und eingedampft. 0,6 ml des dunkelbraunen Rückstandes wurden nach einer gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> in 2,4,6-Tribromanilin übergeführt. Zur Aktivitätsbestimmung wurde eine Probe in Methanol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und das in farblosen, langen Nadeln auskristallisierte Produkt zweimal bei 20 mm Hg und 110° sublimiert und dann über Magnesiumperchlorat getrocknet: Smp. 118—118,5°. Aus 6 Messungen wurde ein Durchschnitt von  $0,335 \pm 0,0021 \mu\text{c}/\text{mMol}$  ermittelt, was  $49,8 \pm 0,6\%$  der ursprünglichen Aktivität entspricht.

#### SUMMARY.

Isotopic carbon has been used to show that biphenyl is formed from fluorobenzene and phenyllithium through operation of an elimination-addition mechanism involving a symmetrical intermediate, probably C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (benzyne).

Gates and Crellin Laboratories, California Institute of Technology,  
Pasadena 4, California.

### 144. Theorie der Intensitäten der Schwingungsspektren von Kettenmolekülen.

#### 1. Allgemeine Theorie der Berechnung von Intensitäten der Infrarotspektren von grossen Molekülen

von H. Primas und Hs. H. Günthard.

(11. V. 55.)

##### 11. Allgemeines.

###### Das Problem der Sayvetz-Bedingungen.

Die integrierte Intensität A<sub>j</sub> des j-ten Grundtones ist in der üblichen Schreibweise bekanntlich gegeben durch

$$A_j = \int \alpha(\nu) d\nu = (\pi N/3 c) \cdot |\partial p / \partial Q_j|^2, \quad (1-1)$$

<sup>1)</sup> Abweichung von 75,0 bzw. 50,0% wegen Isotopeneffekt.

<sup>2)</sup> N. D. Cheronis & J. B. Entrikin, Semimicro Qualitative Organic Analysis, Thomas Y. Crowell Co., New York 1947, Seite 179.

wobei  $\alpha(\nu)$  der wahre Absorptionskoeffizient in Funktion der Frequenz  $\nu$ ,  $N$  die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit,  $\mathbf{p}$  der Vektor des Dipolmoments der Molekel mit den kartesischen Komponenten  $p^1, p^2, p^3$  und  $Q_j$  die  $j$ -te Normalkoordinate ist<sup>1)</sup>.

Die Berechnung der Größen  $\partial\mathbf{p}/\partial Q_j$  lässt sich sofort in ein wesentlich physikalisches und in ein wesentlich mathematisches Problem separieren:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_j} = \sum_k \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial R_k} \cdot \frac{\partial R_k}{\partial Q_j}, \quad (1-2)$$

falls es gelingt, eine Basis ( $R_k$ ) interner Koordinaten<sup>2)</sup> derart zu gewinnen, dass darin die Vektoren  $\mathbf{p}$  und  $\partial\mathbf{p}/\partial R_k$  eine physikalisch anschauliche Bedeutung besitzen. Nun werden die Eigenwertberechnungen meist mit internen Koordinaten durchgeführt, und es wäre wünschenswert, diese auch als Basis für die Intensitätsberechnung zu benutzen. Falls die Größen  $\partial\mathbf{p}/\partial Q_j$  im Koordinatensystem der Gleichgewichtslagen berechnet werden, erhalten wir die Intensitäten, die ein molekulärer Beobachter messen würde. Zufolge bekannter Summensätze der Intensitäten sind die so berechneten Intensitäten gleich dem Integral (erstreckt über die ganze Rotationstruktur einer Bande) derjenigen Intensitäten, die ein raumfester Beobachter messen würde.

Hat man vor der Intensitätsberechnung das Eigenwertproblem der betreffenden Molekel in internen Koordinaten gelöst, so sind die Normalkoordinaten im molekularen System erst bei der Berücksichtigung der *Sayvetz*-Bedingungen (Verschwinden des linearen Impulses und des Drehimpulses im System der Gleichgewichtslagen) vollständig bekannt. Bei einer grossen Molekel ist aber eine vollständige Berechnung der Normalkoordinaten  $Q_j$  äusserst mühsam. Um die Schwierigkeiten, die die *Sayvetz*-Nebenbedingungen bei den Differationen  $\partial\mathbf{p}/\partial Q_j$  bieten, zu umgehen, benutzen *Eliashevich & Wolkenstein*<sup>3)</sup> *Jacobi*'sche Koordinaten für das Schwingungsproblem, und *Long*<sup>4)</sup> benutzt externe kartesische Koordinaten, derart, dass die explizite Benutzung der *Sayvetz*-Bedingungen vermieden wird. Für grössere Moleküle sind beide Methoden so kompliziert, dass sie praktisch wohl nur selten anwendbar sein werden.

Bedeutend einfacher ist es, direkt von Gl. (1-2) auszugehen und die  $Q_j$  selbst gar nicht zu berechnen. Im Gegensatz zu den  $\partial\mathbf{p}/\partial Q_j$

<sup>1)</sup> Normalkoordinaten ( $Q$ ): 3n-6 linear unabhängige Koordinaten, in denen die kinetische und potentielle Energie für kleine Schwingungen, vom körperfesten Beobachter aus gesehen, auf Diagonalform ist.

<sup>2)</sup> Interne Koordinaten ( $R$ ): 3n-6 linear unabhängige Koordinaten, die die Geometrie des Massenpunktsystems bei einer infinitesimalen Deformation eindeutig beschreiben.

<sup>3)</sup> *M. Eliashevich & M. Wolkenstein*, J. Phys. Moscow **9**, 101, 326 (1945).

<sup>4)</sup> *D. A. Long*, Proc. Roy. Soc. (London) A **217**, 203 (1953).

sind nämlich die Grössen  $\partial p / \partial R_k$  sehr leicht zu berechnen, wenn man berücksichtigt, dass jede interne Koordinate  $R_k$  für sich den *Sayvetz*-Bedingungen genügt. Jede Koordinate teilt nämlich die Molekel in zwei starre Teile, die gegeneinander schwingen, so dass die Anwendung der Impulssätze sehr einfach ist.

## 12. Berechnung der Intensitäten ohne explizite Kenntnis der Eigenvektoren.

Bekanntlich lässt sich die Berechnung der Frequenzen und der Intensitäten vor Normalschwingungen von Molekülen auf die Lösung eines verallgemeinerten algebraischen Eigenwertproblems zurückführen. Während es oft verhältnismässig leicht ist, die Eigenwerte mit sehr guter Genauigkeit numerisch oder approximativ analytisch zu erhalten, bereitet die Bestimmung der Eigenvektoren sehr viel grössere Schwierigkeiten. Wir werden im folgenden zeigen, dass zur Berechnung der Intensitäten eine explizite Kenntnis der Eigenvektoren unnötig ist und dass man die Intensitäten mit bedeutend kleinerem Aufwand direkt berechnen kann. Gleichzeitig erhält man mit dieser Methode ohne numerische Rechnung einen gewissen Überblick über den analytischen Verlauf der Intensitäten, insbesondere über die Bedeutung der Wechselwirkung zwischen den anschaulich definierten Gruppenschwingungen auf den Intensitätsverlauf.

Mit den Definitionen

$$I_J = \sum_{\nu=1}^3 I_J^\nu \quad I_J^\nu = |\partial p^\nu / \partial Q_J|^2 \quad (2-1)$$

lautet der Ausdruck für die integrierte Intensität (1-1):

$$A_J = (\pi N/3 c) I_J. \quad (2-2)$$

Es sei nun  $(R_1, R_2, \dots, R_n)$  eine Basis von internen Koordinaten, und die kinetische Energie  $T$  und die potentielle Energie  $V$  seien in dieser Basis gegeben durch

$$2T = (\dot{R})^\dagger G^{-1}(\dot{R}), \quad 2V = (R)^\dagger F(R). \quad (2-3)$$

Dann existiert bekanntlich immer eine bezüglich der Metrik von  $G^{-1}$  verallgemeinert-unitäre Matrix  $N$ , die die Matrix  $F$  auf Diagonalform transformiert, wobei gilt:

$$N^\dagger G^{-1} N = E = (\delta_{ik}), \quad (2-4)$$

$$N^\dagger F N = A = (\lambda_i \delta_{ik}), \quad (2-5)$$

$$(Q) = N^{-1}(R), \quad (2-6)$$

$$2T = (\dot{Q})^\dagger (Q), \quad 2V = (Q)^\dagger A(Q). \quad (2-7)$$

Bilden wir nun die Matrix  $A^{-m}$ , so finden wir gemäss (5)

$$A^{-m} = N^{-1} F^{-1/2} (F^{1/2} GF^{1/2})^{1-m} F^{-1/2} N^{\dagger -1})$$

und damit:

$$NA^{-m}N^{\dagger} = F^{-1/2} (F^{1/2} GF^{1/2})^{1-m} F^{-1/2} \quad (m = 0, 1, 2, \dots). \quad (2-8)$$

Definieren wir nun eine mit der (-m)-ten Potenz der charakteristischen Zahlen  $\lambda_i$  gewogene Summe sämtlicher Intensitäten durch

$$H_m^{\nu} = \sum_{j=1}^n \lambda_j^{-m} I_j^{\nu} \quad (\nu = 1, 2, 3; m = 0, 1, 2, \dots), \quad (2-9)$$

so finden wir mit

$$\partial p^{\nu}/\partial Q_j = \sum_{k=1}^n P_k^{\nu} \partial R_k/\partial Q_j = \sum_{k=1}^n P_k^{\nu} N_{kj}, \quad (2-10)$$

$$P_1^{\nu} = \partial p^{\nu}/\partial R_1, \quad (2-11)$$

und mit Gl. (1) für  $H_m^{\nu}$  den Ausdruck

$$H_m^{\nu} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \lambda_j^{-m} P_k^{\nu} N_{kj} P_l^{\nu} N_{lj} = (P^{\nu})^{\dagger} N A^{-m} N^{\dagger} (P^{\nu}), \quad (2-12)$$

und somit mit Gl. (8):

$$H_m^{\nu} = (P^{\nu})^{\dagger} F^{-1/2} (F^{1/2} GF^{1/2})^{1-m} F^{-1/2} (P^{\nu}) \quad (m = 0, 1, \dots). \quad (2-13)$$

Betrachten wir nun die rechte Seite von (13) für  $m = 0, 1, \dots, n-1$  als bekannt, so erhalten wir die Intensitäten  $I_j^{\nu}$  als Lösungen des inhomogenen linearen Gleichungssystems

$$\sum_{l=1}^n I_l^{\nu} \omega_l^m = H_m^{\nu} \quad (m = 0, 1, \dots, n-1), \quad \omega_l = \lambda_l^{-1} \quad (2-14)$$

mit der Cramer'schen Regel als

$$I_j^{\nu} = V_j/V \quad (2-15)$$

$$V = \det(v_{lk}), \quad v_{lk} = \omega_k^l, \quad (2-16)$$

wobei  $V$  die Vandermonde'sche Determinante

$$V = \prod_{\substack{l, k=1 \\ l > k}}^n (\omega_l - \omega_k) \quad (2-17)$$

und  $V_j$  diejenige  $n$ -reihige Determinante ist, die aus  $V$  durch Ersatz der  $j$ -ten Kolonne durch den Vektor  $(H_m^{\nu})$  entsteht. Streicht man in der Determinante  $V$  die  $j$ -te Kolonne und die  $k$ -te Zeile, so findet man für die entstehende  $(n-1)$ -reihige Determinante durch vollständige Induktion leicht den Wert

$$\sigma_{n-k,j}(\omega) \cdot \prod_{\substack{l, r \\ l > r \\ l, r \neq j}} (\omega_l - \omega_r), \quad (2-18)$$

---

<sup>1)</sup> Unter  $F^{-1/2} = K$  verstehen wir irgendeine Matrix mit  $K^2 = F^{-1}$ , aber immer dieselbe. Zur praktischen Rechnung wird später die Wurzelmatrix nicht benötigt werden.

wobei  $\sigma_{t,j}(\omega)$  die t-te elementarsymmetrische Funktion vom Grad t<sup>1)</sup> der (n-1) Variablen  $\omega_s$  ( $s = 1, 2, \dots, n$ ;  $s \neq j$ ) ist;  $\sigma_{0,j} = 1$ . Entwickelt man  $V_j$  nach der j-ten Kolonne, so findet man für  $I_j$

$$I_j^v = (-)^j \frac{\sum_{l=0}^{n-1} (-)^l H_l^v \sigma_{n-l,j}(\omega)}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n (\omega_j - \omega_k)}. \quad (2-19)$$

Wegen

$$\sigma_{t,j}(\omega^{-1}) \sigma_{n-t-1,j}(\omega) = \sigma_{n-t-1,j}(\omega)^2$$

findet man daraus:

$$I_j^v = \lambda_j^{n-1} \frac{\sum_{l=0}^{n-1} (-)^l H_l^v \sigma_{1,j}(\lambda)}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n (\lambda_j - \lambda_k)}. \quad (2-20)$$

Somit haben wir folgenden Satz:

**Satz 1.** Für eine Molekel seien in irgendeiner Basis von internen Koordinaten  $R_1, \dots, R_n$  die Wilson'schen Matrizen F und G bekannt, ebenso die charakteristischen Zahlen  $\lambda_j$  der Matrix FG. Dann ist die in der v-ten kartesischen Raumrichtung polarisierte Komponente der Intensität der j-ten Normalschwingung gegeben durch

$$I_j = \lambda_j^{n-1} \frac{\sum_{l=0}^{n-1} (-)^l H_l^v \sigma_{1,j}(\lambda)}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n (\lambda_j - \lambda_k)}, \quad (2-21)$$

wobei

$$H_m^v = (P^v)^{*} F^{-1/2} (F^{1/2} G F^{1/2})^{1-m} F^{-1/2} (P^v) \quad (m = 0, 1, \dots, n-1)$$

$$P_k^v = \partial P^v / \partial R_k$$

$P^v$  = v-te Komponente des Dipolmomentvektors

$\sigma_{1,j}(\lambda)$  1-te elementarsymmetrische Funktion der n-1 Variablen  $\lambda_k$ , ( $k = 1, 2, \dots, n$ ;  $k \neq j$ ),  $\sigma_{0,j} = 1$

Statt dass man also die Eigenvektoren zu berechnen braucht, benötigt man für eine Intensitätsberechnung nach Satz 1 die Inverse von  $F^{1/2} G F^{1/2}$ . Nun ist aber die Inverse einer ( $n \times n$ )-Matrix mit viel kleinerem Aufwand zu erhalten als ihre n-Eigenvektoren. Benutzt man zur Intensitätsberechnung in der konventionellen Art nur approximative Eigenvektoren, so ist meist der dadurch eingeführte Fehler völlig unkontrollierbar, während eine Approximation der

<sup>1)</sup> Definition der dementarsymmetrischen Funktionen siehe z. B. bei V. d. Waerden, Moderne Algebra, Bd. I, S. 83 (Springer, Berlin 1937).

<sup>2)</sup> Der Beweis dieser Beziehung folgt leicht durch vollständige Induktion nach n.

Inversen bei einer Rechnung nach Satz 1 zu leicht überblickbaren Abschätzungen führt.

Zerfällt das zu (21) gehörige Eigenwertproblem in orthogonale Teilräume, so braucht man in (21) selbstverständlich nur den betreffenden Teilraum zu berücksichtigen. Dass die anderen Teilräume keinen Beitrag liefern, ist aus (21) direkt nicht offensichtlich, aber mit der *Hamilton-Cayley'schen Gleichung*<sup>1)</sup> für diese Teilräume (Dimension = r)

$$\sum_{j=0}^r (-)^j \sigma_j(\lambda) M^{r-j} = 0 \quad M = F^{1/2} GF^{1/2}$$

$\sigma_j(\lambda)$  = j-te elementarsymmetrische Funktion der Variablen  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$

leicht zu beweisen.

In dem vollständigen System von Summensätzen (9) und (13):

$$H_m'' = \sum_{j=1}^n \lambda_j^{-m} I_j'' = (P'')^\dagger F^{-1/2} (F^{1/2} GF^{1/2})^{1-m} F^{-1/2} (P'') \quad (2-22)$$

wurden die Relationen für  $H_0$  und  $H_1$  bereits von *B. Crawford*<sup>2)</sup> angegeben; sie sind infolge ihrer Einfachheit zur Diskussion von Intensitäten wertvoll.

Satz 2. Die Summe  $H_0$  der Intensitäten der Schwingungen einer irreduziblen Darstellung ist von der F-Matrix unabhängig, während die Summe  $H_1$  von der G-Matrix unabhängig ist.

(2-23)

$$H_0'' = (P'')^\dagger G \quad (P'') = \sum I_j''$$

$$H_1'' = (P'')^\dagger F^{-1} (P'') = \sum I_j''/\lambda_j$$

Die Aussage für die Grösse  $H_1$  stellt eine Aussage über die Intensitäten isotoper Moleküle dar: danach ist die Grösse  $\sum I_j''/\lambda_j$  für isotope Moleküle derselben Symmetrie für die Normalschwingungen einer Spezies mit guter Annäherung eine Konstante, während die Formel für  $H_0$  die Abhängigkeit dieser Grösse allein von der kontravarianten Matrix der kinetischen Energie in einer R-Basis ausdrückt. Die Aussagen von Gl. (22) für die Grössen  $\sum I_j''/\lambda_j^m$ ;  $m \geq 2$  repräsentieren weitere Relationen zwischen den Intensitäten isotoper Moleküle.

In Satz 1 kann man das Auftreten von negativen Potenzen der Matrix  $M = F^{1/2} GF^{1/2}$  vermeiden, indem man diese Potenzen mittels der *Hamilton-Cayley'schen Gleichung*

$$\sum_{k=0}^n (-)^k \sigma_k(\lambda) M^{n-k} = 0, \quad (2-24)$$

$\sigma_k$  = k-te elementarsymmetrische Funktion der n-Variablen  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ,

berechnet und in (21) einsetzt.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *V. d. Waerden*, I. c. Bd. 2, S. 127.

<sup>2)</sup> *B. Crawford*, J. chem. Physics **20**, 977 (1952).

Wir wollen dies explizite nur für den Fall  $n = 3$  durchführen. Mit (24) findet man sofort:

$$\lambda_j \sum_{k=0}^2 (-)^k M^{1-k} \sigma_{k,j}(\lambda) = \sum_{k=0}^2 (-)^k \sigma_{k,j}(\lambda) M^{2-k}. \quad (2-25)$$

Also gilt:

Spezialfall des Satzes 1 für  $n = 3$ .

$$I_j' = \lambda_j - \frac{\sum_{l=0}^2 (-)^l \sigma_{l,1}(\lambda) K_l'}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^3 (\lambda_j - \lambda_k)} \quad (2-26)$$

wobei:

$$K_0' = (P')^\dagger G F G (P')$$

$$K_1' = (P')^\dagger G \quad (P')$$

$$K_2' = (P')^\dagger F^{-1} (P')$$

Es ist noch von Interesse, den folgenden einfachen Spezialfall von Satz 1 zu diskutieren. Wir nehmen an, dass nur eine einzige Gruppenschwingung (interne Koordinate  $R_1$ ) mit einer Änderung des Dipolmoments verknüpft ist. Nehmen wir weiter noch an, dass die Wechselwirkungskraftkonstanten zu vernachlässigen seien, dann folgt aus Satz 1 sofort der folgende einfache Satz 3 für die Intensitäten bei Wechselwirkung von zwei bzw. drei Gruppenschwingungen.

Satz 3 (Spezialfall von Satz 1).

Voraussetzungen:  $P_k' = 0$  für  $k > 1$   
 $F$  sei diagonal  $F = (f_i \delta_{ik})$

Dann gilt:

für  $n = 2$

$$I_1' = |P_1'|^2 \cdot \frac{\lambda_1}{f_1} \cdot \frac{x_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

$$I_2' = |P_1'|^2 \cdot \frac{\lambda_2}{f_1} \cdot \frac{x_1 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (2-27a)$$

für  $n = 3$

$$I_1' = |P_1'|^2 \cdot \frac{\lambda_1}{f_1} \cdot \frac{(\lambda_2 - x_1)(\lambda_3 - x_1) + W_{12}^2 + W_{13}^2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)}$$

$$I_2' = |P_1'|^2 \cdot \frac{\lambda_2}{f_1} \cdot \frac{(\lambda_1 - x_1)(\lambda_3 - x_1) + W_{12}^2 + W_{13}^2}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_3)} \quad (2-27b)$$

$$I_3' = |P_1'|^2 \cdot \frac{\lambda_3}{f_1} \cdot \frac{(\lambda_1 - x_1)(\lambda_2 - x_1) + W_{12}^2 + W_{13}^2}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_2)}$$

wobei:  $x_j = (FG)_{jj}$

$$W_{jk} = |(FG)_{jk}| \text{ für } j \neq k$$

Gl. (27a) können wir leicht analytisch diskutieren.  $R_1$  ist eine Gruppenschwingung, die mit einer Änderung des Dipolmomentes verbunden ist; wir wollen diese eine aktive Gruppenschwingung nennen. Dagegen ist  $R_2$  per Definition nicht mit einer Änderung des Dipolmoments verknüpft (inaktive Gruppenschwingung). Fig. 1 zeigt die dabei auftretenden Verhältnisse. Die Ordinaten geben die relativen Intensitäten der beiden Normalschwingungen<sup>1)</sup>, die Abszissen geben das Mass für die Wechselwirkung zwischen den zwei Gruppenschwingungen, und zwar ist der Quotient  $\lambda_k/\nu_k$  aufgetragen ( $\sqrt{\lambda_k}$  = Frequenz der tieferen Normalschwingung,  $\sqrt{\nu_k}$  = Frequenz der ungestörten zu  $\lambda_k$  gehörigen Gruppenschwingung). Der Parameter  $\epsilon$  ist ein Mass für die Differenz der Frequenzen der ungestörten Gruppenschwingungen.

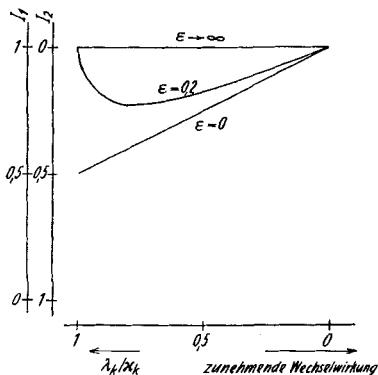


Fig. 1a.

Die aktive Gruppenschwingung hat höhere Frequenz.

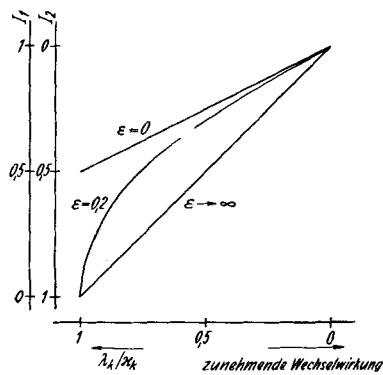


Fig. 1 b.

Die aktive Gruppenschwingung hat tiefere Frequenz.

Der Einfluss der Wechselwirkung zwischen einer aktiven Gruppenschwingung  $R_1$  und einer inaktiven  $R_2$  auf die Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$  der dazugehörigen Normalschwingungen

$$\epsilon = |\nu_1 - \nu_2|/\nu^* \quad \nu^* = \min(\nu_1, \nu_2).$$

Die Wechselwirkung zwischen  $R_1$  und  $R_2$  nimmt von links nach rechts zu. Die Intensitäten sind normiert,  $I_1 + I_2 = 1$ .

Aus dieser Diskussion können wir folgende wichtige Schlüsse ziehen:

1. Eine inaktive Gruppenschwingung kann durch Wechselwirkung mit einer aktiven Gruppenschwingung Anlass zu einer aktiven Normalschwingung geben.
2. Hat die aktive Gruppenschwingung eine höhere Frequenz als die inaktive, so ist die Aktivierung durch Wechselwirkung nur

<sup>1)</sup> Wie üblich benutzen wir folgende Konvention: Die j-te Normalschwingung ist diejenige, die aus der Gruppenschwingung  $R_j$  durch langsames Einschalten der Wechselwirkung zwischen den Gruppenschwingungen stetig hervorgeht.

dann beträchtlich, wenn die ungestörten Schwingungsfrequenzen sehr nahe beieinanderliegen (vgl. Fig. 1a).

3. Liegen die ungestörten Schwingungsfrequenzen weit auseinander und ist trotzdem die Wechselwirkung zwischen den beiden Gruppenschwingungen beträchtlich, so wird die inaktive Gruppenschwingung nur dann aktiviert, wenn sie eine höhere Frequenz hat als die aktive (cf. Fig. 1a und 1b).

4. Die Intensität einer aktiven Schwingung kann durch die Wechselwirkung mit einer inaktiven nur verringert werden.

5. Die Intensität einer aktiven Schwingung kann durch Wechselwirkung mit einer inaktiven Schwingung tieferer Frequenz höchstens auf die Hälfte reduziert werden. Dagegen ist bei sehr starker Wechselwirkung mit einer Schwingung höherer Frequenz die Intensität einer aktiven Schwingung asymptotisch proportional dem Quadrat ihrer Eigenfrequenz (cf. Fig. 1a und 1b).

Diese Schlüsse haben über den Spezialfall von (26a) hinaus approximative Gültigkeit, nur treten bei komplizierteren Fällen natürlich weitere Komplikationen hinzu.

Zum Schluss möchten wir noch speziell betonen, dass sämtliche Resultate dieser Arbeit nur Gültigkeit haben, solange man in der Näherung des harmonischen Oszillators arbeitet. Bei Berücksichtigung der Anharmonizität bedürfen unsere Sätze wesentlicher Korrekturen.

#### SUMMARY.

A new method for the calculation of the intensities of infrared absorption bands is given. This method is based on the assumption of a quadratic potential function and the use of Wilson's F- and G-matrices. The *Sayvetz* conditions are satisfied from the outset by using appropriate internal symmetry coordinates. It avoids the explicite application of the characteristic vectors of F with respect to  $G^{-1}$  and requires only the calculation of the reciprocals of these matrices. As a partial result a complete set of rules for the intensities of isotopic molecules are obtained. Two of these rules were already known. Furthermore a number of special cases are discussed, whereby some approximate rules for the intensities of group vibration are obtained.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---