

Gruppentheoretische Betrachtung zum Torsions-Rotations-Spektrum von Wasserstoffperoxyd

H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 21 a, 1628—1632 [1966]; eingegangen am 14. Mai 1966)

Es wird die Invarianzgruppe eines bekannten HAMILTON-Operators, der die Torsion und Rotation von H_2O_2 beschreibt, gegeben. Dabei erweist es sich als notwendig, den Basisbereich des Torsionswinkels η mit 4π zu wählen. Mit dieser Gruppe wird eine Klassifizierung der Energieterme durchgeführt und Auswahlregeln abgeleitet.

Die Ergebnisse sollten auch für Strukturanaloge des Wasserstoffperoxyds anwendbar sein.

Die folgenden Betrachtungen schließen an eine Arbeit von HUNT, LEACOCK, PETERS und HECHT^{1,2} an. Es wird eine gruppentheoretische Analyse zum Torsions-Rotationsspektrum des Wasserstoffperoxyds, H_2O_2 gegeben. Die Ergebnisse von HUNT et al.¹ werden (bis auf einen Punkt) reproduziert und erweitert. Den wesentlichen Inhalt der vorliegenden Arbeit sehe ich in der weitergehenden und vollständigeren Diskussion der Symmetrieeigenschaften, die von gruppentheoretischen Gesichtspunkten ausgeht und für Verallgemeinerungen Wege aufzeigt.

So ist die Betrachtung auf Strukturanaloge (z. B. H_2S_2 oder S_2F_2) sofort übertragbar. Sie gilt aber auch für solche Moleküle, die zwei gleiche tordierende Gruppen mit je einer Symmetrieebene haben, welche die Torsionsachse enthalten. $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$ wäre ein Beispiel hierfür.

Ich übernehme aus I den HAMILTON-Operator. Er lautet, in einfacher Weise umgeschrieben und wegen der Nichtvertauschbarkeit von η und p_η symmetriert³ mit den gleichen Symbolen wie in I, Seite 1945^{4,5}.

$$\begin{aligned}
 H = & g[G(B C - D^2) + C(A G - F^2)](P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + g[(2B - C)(A G - F^2) - G(B C - D^2)]P_z^2 \quad (H_{\text{Rs}}) \\
 & + g[G(B C - D^2) - C(A G - F^2)](P_x^2 - P_y^2) \quad (H_{\text{Ra}}) \\
 & - 2g[(A G - F^2)D](P_y P_z + P_z P_y) \quad (H_{\text{RR}}) \\
 & - P_x g^{-1/4}(F/(A G - F^2))p_\eta g^{1/4} - g^{1/4}p_\eta g^{-1/4}(F/(A G - F^2))P_x \quad (H_{\text{RT}}) \\
 & + g^{1/4}p_\eta g^{-1/2}(2A/(A G - F^2))p_\eta g^{1/4} + V(\eta) \quad (H_{\text{T}})
 \end{aligned}$$

mit $g = 1/[4(A G - F^2)(B C - D^2)]$. (1)

Die Koeffizienten von H_{Rs} , H_{Ra} , H_{T} enthalten neben Anteilen, die in η die Periode 2π haben, auch von η unabhängige Anteile. Die Koeffizienten von H_{RR} und H_{RT} sind Funktionen von η mit der Periode 4π .

Zunächst wird der Teil des HAMILTON-Operators (1), (I, 3.2) betrachtet, der die interne Rotation (Torsion) beschreibt.

$$\begin{aligned}
 H_{\text{T}} = & g^{1/4}(\eta) p_\eta g^{-1/2}(\eta) \alpha(\eta) p_\eta g^{1/4}(\eta) \\
 & + V_1 \cos \eta + V_2 \cos 2\eta + V_3 \cos 3\eta \quad (2)
 \end{aligned}$$

¹ R. H. HUNT, R. A. LEACOCK, C. W. PETERS u. K. T. HECHT, J. Chem. Phys. 42, 1931 [1965], im weiteren mit I bezeichnet.

² R. A. LEACOCK, Dissertation, Univ. of Michigan 1963, im weiteren mit II bezeichnet.

³ H. H. NIELSEN, in Handbuch der Physik Bd. 37/1, Verlag Springer, Berlin 1959, S. 195.

$$\begin{aligned}
 \text{mit } \alpha(\eta) = & \alpha(\eta + 2\pi) \\
 = & 2A(\eta)/(A(\eta)G(\eta) - F^2(\eta)),
 \end{aligned}$$

wobei $\alpha(\eta)$ aus (I, 3.4) übernommen werden konnte, da $\alpha(\eta)$ von der Kontakttransformation (I, 3.3) nicht beeinflusst wird, die ich später nicht anwenden werde⁶.

Der HAMILTON-Operator (2) führt zu einer linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung mit eindeutigen, in η periodischen Koeffizienten, die im Falle des H_2O_2 auch beschränkt sind, was man mit den

⁴ Es werden alle Bezeichnungen von I übernommen bis auf den Torsionswinkel, der hier mit η bezeichnet wird, und σ , das durch f ersetzt wird.

⁵ In der Gleichung für $B(x)$ [I, S. 1945] ist C' durch C_0 zu ersetzen.

⁶ Das Glied mit $p_\eta P_x$ im vollständigen HAMILTON-Operator (I, 3.2) wird später explizit berücksichtigt.



hier gültigen Funktionen $A(\eta)$, $B(\eta)$, $C(\eta)$, $D(\eta)$, $F(\eta)$ und $G(\eta)$ nach I, Seite 1934, abschätzen kann.

Im folgenden Abschnitt wird die Invarianzgruppe des HAMILTON-Operators H_T aufgestellt. Es ist offensichtlich^{2,1}, daß H_T invariant gegen folgende Operationen ist:

$$E: \eta \rightarrow \eta, \quad \sigma_t: \eta \rightarrow 2\pi - \eta, \quad \sigma_c: \eta \rightarrow -\eta.$$

Diese drei Elemente sind noch keine vollständige Gruppe. Sie läßt sich aber leicht bilden, wenn man das Produkt $\sigma_t \cdot \sigma_c = T: \eta \rightarrow 2\pi + \eta$ hinzunimmt. Das erfordert aber, daß man den Basisbereich, in dem man die Operationen definiert, auf $0 \leq \eta \leq 4\pi$ erweitert⁷, zumal der gesamte Operator (1) Koefizienten enthält, die in 4π periodisch sind. Dann lauten die neuen Definitionen der Operationen:

$$\begin{aligned} E: \eta &\rightarrow \eta \quad \text{modulo } 4\pi, \\ T: \eta &\rightarrow 2\pi + \eta, \\ \sigma_t: \eta &\rightarrow 2\pi - \eta, \\ \sigma_c: \eta &\rightarrow 4\pi - \eta \end{aligned} \quad (3)$$

(ihre Wirkung ist in Abb. 3 demonstriert).

Die Gruppe (2) ist isomorph einer Liniengruppe L (Raumgruppe in einer Dimension) einer Kette mit zwei Gliedern der Länge $d = 2\pi$ ⁸.

Die Operationen der Gruppe L sind vertauschbar, die Gruppe ist also ABELSCHE. Die folgende Gruppentafel Tab. 1 zeigt, daß sie isomorph zur Vierergruppe V ist.

	E	T	σ_t	σ_c
E	E	T	σ_t	σ_c
T	T	E	σ_c	σ_t
σ_t	σ_t	σ_c	E	T
σ_c	σ_c	σ_t	T	E

Tab. 1. Multiplikationstafel der Gruppe L.

Ihre Charaktertafel Tab. 2 ist also

L	E	T	σ_t	σ_c
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1

Tab. 2. Charaktertafel der Gruppe L.

Die Liniengruppe L enthält als invariante Untergruppe die Translationsgruppe (E, T).

⁷ Streng sind in einem Basisbereich $0 \leq \eta \leq 2\pi$ die Definitionen von HUNT et al.¹ für σ_t und σ_c identisch.

Der etwas willkürlich erscheinende Schritt der Erweiterung des Basisbereichs, der eine Folge der Forderung war, daß zu einem HAMILTON-Operator eine (vollständige) Gruppe gehören soll, wird vielleicht auch plausibel durch die Wahl des x, y, z -Koordinatensystems in I und II. Es ist entsprechend Abb. 1 so gewählt worden, daß der Schwerpunkt des Moleküls bei der Torsion im Koordinatenursprung liegen bleibt und die x -Achse stets den Diederwinkel halbiert. Dann befindet sich aber das Molekül erst wieder mit $\eta = 4\pi$ in der Ausgangsposition.

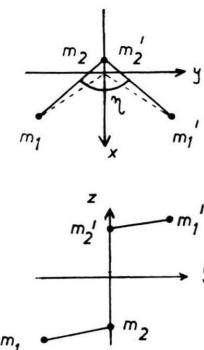


Abb. 1. Wahl des Koordinatensystems x, y, z und Definition des Torsionswinkels η nach I und II. Das Molekül ist auf die xy -Ebene und auf die yz -Ebene projiziert.
 $m_1 = m_1' = m_H$; $m_2 = m_2' = m_0$.

Bevor ich die Erweiterung des Basisbereichs von η weiter begründe, möchte ich noch die Definition von η nach Abb. 1 diskutieren. Da im weiteren Verlauf der Arbeit $\eta = \Phi_1 - \Phi_2$ entsprechend I ver-

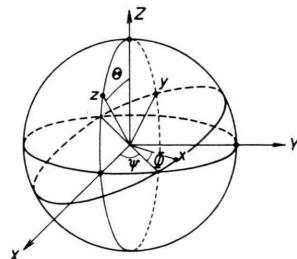


Abb. 2. Definition der EULERSchen Winkel ψ , Θ , Φ zwischen dem raumfesten Koordinatensystem X, Y, Z und den molekulären „festen“ Koordinatensystem x, y, z von Abb. 1.

wendet wird, wobei Φ_1 und Φ_2 EULERSche Winkel sind, die zusammen mit den EULERSchen Winkeln ψ und Θ die Lage der Massen m_1 und m_2 in einem

⁸ F. MATOSSI, Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen, Springer-Verlag, Berlin 1961.

raumfesten Koordinatensystem beschreiben, wäre es strenger einen Torsionswinkel $\bar{\eta}$ einzuführen. Dessen Scheitel läge auf der z -Achse. Die Funktionen A, B, C, D, F und G wären dann zu modifizieren. Ihre Symmetrieeigenschaften bleiben aber erhalten, zumal die Funktionswerte für $\bar{\eta} = n \cdot \pi, n = 0, 1, \dots$ mit denen der nicht modifizierten zusammenfallen. Bedenkt man im Falle des H_2O_2 das Massenverhältnis $m_1/m_2 = 1/16$, so erscheint die in I verwendete Näherung $\eta = \Phi_1 - \Phi_2$ noch tragbar. Sie bedeutet, daß die interne Rotationsachse $m_2 - m_2'$ dauernd mit der z -Achse zusammenfällt.

Wie in (I, 3.12) lautet auch hier der Ansatz der Torsionseigenfunktionen von (2)

$$M_{n\tau}(\eta) = e^{i\eta} P(\eta), \quad (4)$$

wobei $P(\eta)$ eine periodische Funktion, f durch Randbedingungen zu bestimmen ist.

Der Ansatz beruht auf der Linearität der Differentialgleichung und der Eindeutigkeit und Periodizität ihrer Koeffizienten⁹, was sowohl bei (2) als auch bei (I, 3.10) gegeben ist. Zusammen mit den Eigenfunktionen des von η unabhängigen Anteils von H_{Rs} , einem HAMILTON-Operator eines symmetrischen Kreisels, bilden die $M_{n\tau}(\eta)$ eine geeignete Basis zur Aufstellung der Matrix von H . Die Näherungsfunktionen lauten analog (I, 3.11)¹⁰

$$u = \psi_{JKM} M_{n\tau} = \frac{1}{2\pi} e^{iK\Phi} e^{iM\psi} \Theta_{JKM}(\Theta) e^{i\eta} P(\eta). \quad (5)$$

$\psi, \Theta, \Phi = (\Phi_1 + \Phi_2)/2$ EULERSche Winkel nach Abb. 2. Da u gegen die Transformationen $\Phi_1 \rightarrow \Phi_1 + 2\pi n_1, \Phi_2 \rightarrow \Phi_2 + 2\pi n_2$ invariant sein muß, oder invariant gegen die Transformationen

$$\Phi \rightarrow \Phi + (n_1 + n_2)\pi, \quad \eta \rightarrow \eta + (n_1 - n_2)2\pi$$

folgt als Randbedingung für die Funktionen u

$$(K/2)(n_1 + n_2) + f(n_1 - n_2) = N \quad (N \text{ ganze Zahl}) \quad (6)$$

die sich mit $f = -K/2$ erfüllen läßt.

Die Randbedingung (6) läßt sich auch als Grenzfall einer allgemeineren Randbedingung für ungleiche tordierende Molekülgruppen auffassen. Sie

¹¹ C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. 31, 841 [1959], Gl. (3-20).

⁹ H. MARGENAU u. G. M. MURPHEY, The Mathematics of Physics and Chemistry, D. van Nostrand Co. Inc., 2nd Ed. New York 1957, S. 80.

¹⁰ Da ich die Kontakttransformation (I, 3.3) nicht anwende, treten im Gegensatz zu I ungestrichene EULERSche Winkel auf.

lautet für den allgemeineren Fall etwa nach LIN und SWALEN¹¹

$$\frac{K}{I_{\alpha_1} + I_{\alpha_2}} (I_{\alpha_1} n_1 + I_{\alpha_2} n_2) + f(n_1 - n_2) = N. \quad (7)$$

(7) geht in (6) über, wenn die Trägheitsmomente I_{α_i} gleich sind. Mit der Randbedingung (6) wird (4)¹²

$$M_{n\tau}(\eta) = e^{-i(K/2)\eta} P(\eta). \quad (8)$$

Mit K gerade ist $M_{n\tau}(\eta)$ in 2π , mit K ungerade ist 4π periodisch. Damit hat sich wieder die Notwendigkeit ergeben, den Basisbereich von η auf 4π zu erweitern.

Für das Potential $V(\eta)$ wähle ich also den in Abb. 3 angegebenen Basisbereich.

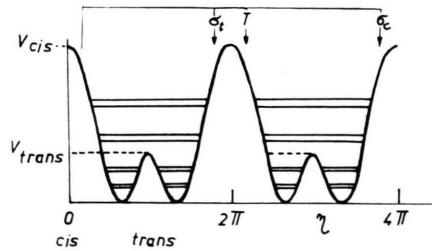


Abb. 3. Basisbereich des Potentials $V(\eta)$ beim H_2O_2 und Wirkung der Symmetrieroberungen der Gruppe L.

Da im weiteren Verlauf nur die „Spiegel“symmetrie um $\eta = 0 \bmod 2\pi$ und $\eta = \pi \bmod 2\pi$ und die Periodizität des Potentials $V(\eta)$ in η mit 2π benutzt wird, genügen auch andere Potentialformen den Bedingungen. Ein Beispiel gibt Abb. 4.

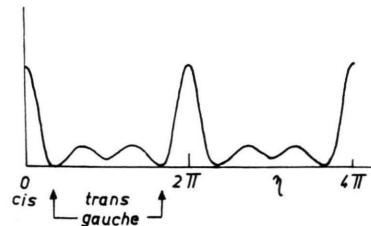


Abb. 4. Beispiel eines Potentials, für das die Betrachtungen dieser Arbeit ebenfalls zutreffen.

Unter der Gruppe L, deren Anwendung mir nach den vorausgehenden Betrachtungen berechtigt er-

¹² Für die Torsionseigenfunktionen verwende ich die gleiche Form wie in I und II, da die Differentialgleichung zu (2) und (I, 3.10) und die Randbedingungen (6) und (I, S. 1935) oder (II, 21) übereinstimmen. Ich konnte allerdings die allgemeine Invarianz der Randbedingungen in I unter der Kontakttransformation (I, 3.3) nicht verifizieren.

scheint, klassifizieren sich die Eigenfunktionen $M_{n\tau}(\eta)$ wie folgt:

	Spezies von L	Parität von K	τ
$M_{n_1}(\eta) = \pi^{-1} \sum_k a_k^{(n)} \cos k \eta$	A_1	e	1
$M_{n_2}(\eta) = \pi^{-1} \sum_k b_k^{(n)} \sin(k + \frac{1}{2}) \eta$	B_1	o	2
$M_{n_3}(\eta) = \pi^{-1} \sum_k c_k^{(n)} \cos(k + \frac{1}{2}) \eta$	B_2	o	3
$M_{n_4}(\eta) = \pi^{-1} \sum_k d_k^{(n)} \sin k \eta$	A_2	e	4
(e gerade, o ungerade).			

Da das Dipolmoment zu $\mu(\eta) = \mu_0 \cos(\eta/2)$ angesetzt werden kann, sind die Torsionsübergänge durch die Integrale

$$\mu_0 \int M_{n\tau}^*(\eta) (\cos \eta/2) M_{n'\tau'}(\eta) d\eta$$

bestimmt. Da $\mu(\eta)$ der B_2 -Spezies von L zuzuordnen ist, sind die Auswahlregeln:

$$A_1 \longleftrightarrow B_2, \quad A_2 \longleftrightarrow B_1$$

oder $\tau = 1 \longleftrightarrow \tau = 3, \quad \tau = 4 \longleftrightarrow \tau = 2$ (10)

unabhängig von n , also auch $n \longleftrightarrow n'$. Es ist zu beachten, daß sich auch stets die Parität von K bei einem Übergang ändert. Dies ist ein Hinweis, daß man eigentlich streng von Torsionsübergängen nicht sprechen kann. Es besteht entsprechend der IAM-Methode eine Wechselwirkung über die Randbedingungen¹¹. Im folgenden diskutiere ich den HAMILTON-Operator $H_T + H_{Rs} + H_{Ra}$, wobei H_T nach (2) und

$$H_{Rs} + H_{Ra} = \frac{G}{2(AG - F^2)} P_x^2 + \frac{C}{2(BC - D^2)} P_y^2 + \frac{B}{2(BC - D^2)} P_z^2 \quad (11)$$

gewählt wird. Die Koeffizienten A, B, C, D^2, F^2, G sind nach (I, S. 1945) Funktionen des Torsionswinkels η mit der Periode 2π . Sie ordnen sich alle der totalsymmetrischen Spezies A_1 der Gruppe L zu. Somit ist der HAMILTON-Operator $H_T + H_{Rs} + H_{Ra}$ invariant unter den Operationen der Produktgruppe $L \otimes V$ mit 16 Elementen, wobei V die bekannte Vierergruppe des asymmetrischen Kreisels ist.

Jetzt betrachte ich den vollständigen HAMILTON-Operator H , ich ergänze also $H_{RR} + H_{RT}$. H ist jetzt nur noch invariant gegen eine Untergruppe von $L \otimes V$, nämlich die Gruppe \bar{V} mit den Elementen

(E), (C_{2x}) , $(C_{2x} \cdot T)$, (T) . C_{2x} ist eine der Symmetrieroberungen¹³ der Vierergruppe V des asymmetrischen Kreisels. Die Gruppe \bar{V} ist isomorph zur Vierergruppe V. Ihre Spezies bezeichne ich entsprechend der folgenden Charaktertafel: Tab. 3.

\bar{V}	E	C_{2x}	$C_{2x} \cdot T$	T
\bar{A}_1	1	1	1	1
\bar{A}_2	1	1	-1	-1
\bar{B}_1	1	-1	1	-1
\bar{B}_2	1	-1	-1	1

Tab. 3. Charaktertafel der Gruppe \bar{V} .

Geeignete Basisfunktionen (I, 3.13), mit denen die Matrix des HAMILTON-Operators H aufgestellt werden kann, sind mit (5)

$$\begin{aligned} \psi_{\pm} M_{n\tau} &= \psi_{J(K\pm)M} M_{n\tau} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{JKM} \pm \psi_{J(-K)M}] M_{n\tau}(\eta) \text{ für } K \neq 0, \\ \psi_0 M_{n\tau} &= \psi_{J0M} M_{n\tau} \quad \text{für } K = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

wobei

$$(1/\sqrt{2}) [\psi_{JKM} \pm \psi_{J(-K)M}] = \Phi_{JK\gamma}^s \text{ mit } \gamma = 0, 1$$

Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels in der WANG-Basis sind. Mit den Definitionen der EULER-schen Winkel ψ, Θ, Φ nach Abb. 2 bewirkt die Transformation C_{2x} der Vierergruppe V¹⁴

$$C_{2x}: \Theta \rightarrow \pi - \Theta, \quad \Phi \rightarrow \pi - \Phi, \quad \psi \rightarrow \pi + \psi. \quad (13)$$

Angewendet auf die Eigenfunktionen $\Phi_{JK\gamma}^s$ erhält man^{13, 14, 15}:

$$C_{2x} \Phi_{JK\gamma}^s = (-1)^{J+K+\gamma} \Phi_{JK\gamma}^s. \quad (14)$$

Mit (14) und (3) ergibt sich eine Klassifikation der Basisfunktionen (12) nach den Spezies $\Gamma_{\bar{V}}$ der

¹³ R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. 59, 873 [1941].

¹⁴ C. VAN WINTER, Physica 20, 274 [1954], Formel (34). — R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. 59, 873 [1941], Formel (13).

¹⁵ In I, Tab. II, ist im Gegensatz zur Literatur eine andere Transformation verwendet.

			J gerade				J ungerade			
$\Gamma_{\bar{V}}$	Γ_V	Γ_L		Γ_L		Γ_V	Γ_L		Γ_L	
\bar{A}_1	A, B_x	A_1	$\psi_+ M_1$	A_2	$\psi_+ M_4$	A, B_x	A_1	$\psi_- M_1$	A_2	$\psi_- M_4$
			$\psi_0 M_1$		$\psi_0 M_4$					
\bar{A}_2	A, B_x	B_2	$\psi_- M_3$	B_1	$\psi_- M_2$	A, B_x	B_2	$\psi_+ M_3$	B_1	$\psi_+ M_2$
\bar{B}_1	B_y, B_z	B_2	$\psi_+ M_3$	B_1	$\psi_+ M_2$	B_y, B_z	B_2	$\psi_- M_3$	B_1	$\psi_- M_2$
\bar{B}_2	B_y, B_z	A_1	$\psi_- M_1$	A_2	$\psi_- M_4$	B_y, B_z	A_1	$\psi_+ M_1$	A_2	$\psi_+ M_4$
								$\psi_0 M_1$		$\psi_0 M_4$

Tab. 4. Zusammenstellung von Basisfunktionen, die der gleichen Spezies $\bar{\Gamma}_{\bar{V}}$ der Gruppe \bar{V} zugeordnet sind. Γ_V und Γ_L sind Speziesbezeichnungen der Gruppen V und L .

Gruppe \bar{V} , die sich auf die Klassifikation der Eigenfunktionen von H überträgt. Diese Eigenfunktionen von H sind Linearkombinationen von Basisfunktionen (12), die der gleichen Spezies angehören und in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Da der Dipoloperator

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_0 \cos(\eta/2) \cos(x, Z) \\ &= \mu_0 \cos(\eta/2) \sin \Phi \sin \Theta\end{aligned}$$

der $\bar{A}_2 \otimes \bar{A}_1 = \bar{A}_2$ Spezies zugeordnet werden kann, ergeben sich die strengen Auswahlregeln

$$\bar{A}_1 \longleftrightarrow \bar{A}_2, \quad \bar{B}_1 \longleftrightarrow \bar{B}_2. \quad (15)$$

Die Auswahlregeln (15) enthalten die Auswahlregeln (10) und die eines durch H_{RR} „gestörten“ asymmetrischen Kreisels mit einer Dipolmomentkomponente μ_x , nämlich $(A, B_x) \longleftrightarrow (A, B_x)$, $(B_y, B_z) \longleftrightarrow (B_y, B_z)$, die *nicht* die eines asymmetrischen Kreisels sind. Bei dieser Aufteilung muß man sich aber klar sein, daß immer ein „Torsions“-Übergang mit einem „Rotations“-Übergang gekoppelt ist, daß es also nur Torsions-Rotations-Übergänge gibt. Da es infolge H_{RT} und H_{RR} zur Mischung der jeweils in einer Halbzeile der Tab. 4 aufgeführten Funktionen für ein J , z. B. $\psi_+ M_1$ und $\psi_+ M_4$, kommt, sind die Auswahlregeln (15) umfassender als die in I, Tab. III. Selbstverständlich enthalten sie diese:

$$\begin{aligned}n &\longleftrightarrow n' \\ (\tau) &= 1 \longleftrightarrow 3 \\ (\tau) &= 2 \longleftrightarrow 4 \\ \Delta J &= 0 & \Delta(J) &= \pm 1 \\ \Delta(K) &= \pm 1 & \Delta(K) &= \pm 1 \\ (K_+) &\longleftrightarrow (K_-)^{17} & (K_+) &\longleftrightarrow (K_+) \text{ oder} \\ & & (K_-) &\longleftrightarrow (K_-).\end{aligned}$$

Durch Klammern ist angegedeutet, daß es sich um keine guten Quantenzahlen mehr handelt. Die Indizes + und - beziehen sich auf die Eigenfunktionen ψ_+ und ψ_- . Durch die erwähnte Mischung der Eigenfunktionen sind jetzt auch etwa Übergänge mit $(\tau) = 1 \longleftrightarrow 2$, $(\tau) = 3 \longleftrightarrow 4$ möglich. Die Mischung von Zuständen gleicher Spezies wird umso stärker, je größer die Wechselwirkung H_{RT} ist. Auf die Einführung der üblichen $K_- K_+$ -Bezeichnung (ee, eo, oe, oo) verzichte ich, da auch sie infolge der Mischung von Zuständen nicht mehr exakt ist.

Die Einführung einer Liniengruppe L mit Elementen, die in einem Basisbereich $0 \leq \eta \leq 4\pi$ definiert sind, führte mit einer Untergruppe \bar{V} der Produktgruppe $V \otimes L$ zu einer Klassifizierung der Torsions-Rotationszustände von Molekülen des Typs H_2O_2 und zu Auswahlregeln, die mit den Speziesbezeichnungen von \bar{V} streng beschrieben werden konnten.

Auch die übliche Klassifizierung der Methyltorsion mit der Gruppe C_{3v} läßt sich in der Sicht dieser Arbeit als eine Klassifizierung nach einer Liniengruppe – isomorph zu C_{3v} – einer Kette von drei Gliedern der Länge $d = 2\pi/3$ mit einem Basisbereich von 2π beschreiben. Die Torsionen mehrerer Methylgruppen gehorchen dann entsprechend vieldimensionalen Raumgruppen.

Ich danke Herrn Dr. M. WINNEWISER, Karlsruhe, und Herrn G. WINNEWISER, Durham, North Carolina, für interessante Diskussionen und Herrn Dr. H. D. RUDOLPH, Freiburg, für wertvolle Hinweise. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für finanzielle Unterstützung.

¹⁶ H. RADEMACHER u. F. REICHE, Z. Phys. **41**, 453 [1927], Formel (2).

¹⁷ Unterschiedlich zu I, Tab. III, wegen ¹⁵.