

# Die Zentrifugalkorrektur im Rotationsspektrum eines Moleküls mit interner Rotation, untersucht am $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

Von HEINZ DIETER RUDOLPH

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.  
(Z. Naturforsch. 17 a, 288–297 [1962]; eingegangen am 16. Januar 1962)

55 rotational transitions of the prevailing isotopic species of  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  recorded between 12 and 63  $\text{km/s}$  and all split into triplets or quartets by the interaction of over-all and two-top internal rotation (torsional ground state) have been fitted with high precision to a KIVELSON–WILSON<sup>1</sup> centrifugal distortion formula. The transition frequencies to be used are those of “centroids” of the multiplets—where single absorption lines would be found without internal rotation—rather than those of the individual multiplet lines. For symmetrical triplets and certain quartets the centroid frequency is easily obtained as a weighted average of the frequencies of the “pseudo-rigid” multiplet lines. This treatment considers the perturbations due to centrifugal distortion and internal rotation as independent. The distortion formula reproduces the 55 centroids with a rms error of only 15  $\text{kc/s}$ . The mean centrifugal distortion correction is 15  $\text{mc/s}$  (the highest found 54  $\text{mc/s}$ ). The mean width of the multiplets is 1.5  $\text{mc/s}$ . The values of the rotational constants and the six centrifugal coefficients contained in the distortion formula as fitting parameters are given.

After the completion of this report two more transitions involving  $J > 12$  were measured. Although their centrifugal corrections are large, 87 and 126  $\text{mc/s}$ , the centroids of the two multiplets were found within 15 resp. 30  $\text{kc/s}$  of the frequencies predicted by a distortion formula<sup>1</sup> using the previously determined parameters.

## 1. Aufgabenstellung und Ergebnisse

Das Rotationsspektrum eines freien Moleküls entspricht in oft guter Näherung dem eines ideal starren (i. allg. asymmetrischen) Kreisels, dessen Spektrum durch seine drei Hauptträgheitsmomente bzw. Rotationskonstanten vollständig bestimmt wird. Die meist kleinen Abweichungen des wirklichen Spektrums von diesem Idealfall – in Anlehnung an ihre Herkunft Zentrifugalkorrekturen genannt – haben ihre Ursache in der mangelnden Starrheit des realen Moleküls, das nicht nur rotiert, sondern auf Grund der Elastizität seiner Bindungen stets auch schwingt. Die Schwingungsabhängigkeit der Hauptträgheitsmomente und -achsen gibt Anlaß zu einer Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung, auch schon im Grundzustand aller Schwingungen des Moleküls (der im folgenden vorausgesetzt sei). Die Zentrifugalkorrekturen wachsen erwartungsgemäß mit steigender Rotationsquantenzahl  $J$  und müssen für hohes  $J$  bei der Liniensuche und -zuordnung berücksichtigt werden.

In den Arbeiten von WILSON JR. und HOWARD<sup>2</sup> und KIVELSON und WILSON JR.<sup>1</sup> wird eine genäherte

Berechnung der Zentrifugalkorrekturen der Rotationsterme angegeben: Die gesamte Rotationsenergie  $W$  eines Moleküls mit den Rotationskonstanten  $A, B, C$  bzw. dem Asymmetrieparameter  $\kappa$  beträgt im Rotationszustand mit den Quantenzahlen  $J, K_-, K_+$

$$W = W_0 + A_1 W_0^2 + A_2 W_0 J(J+1) + A_3 J^2(J+1)^2 + A_4 \langle P_z^2 \rangle J(J+1) + A_5 \langle P_z^4 \rangle + A_6 W_0 \langle P_z^2 \rangle \quad (1)$$

$$\text{mit } W_0 = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E(\kappa; J, K_-, K_+),$$

wobei  $E(\kappa; J, K_-, K_+)$  die reduzierte Energie ist.

Zur Rotationsenergie

$$W_0(A, B, C) \quad \text{bzw.} \quad W_0(A+C, A-C, \kappa)$$

des starren Kreisels<sup>3</sup> treten sechs Korrekturterme.

Die Koeffizienten  $A_1, \dots, A_6$  sind vom Rotationszustand unabhängig; sie sind bei Kenntnis aller Normalschwingungen des Moleküls prinzipiell berechenbar. Für die hier interessierenden Anwendungen müssen sie aus dem Rotationsspektrum bestimmt werden. Die mit diesen Koeffizienten behafteten Größen sind Funktionen der Rotationsquantenzahlen.  $\langle P_z^2 \rangle$  bzw.  $\langle P_z^4 \rangle$  sind die Mittelwerte des  $P_z^2$ - bzw.  $P_z^4$ -Operators ( $z$ : eine der drei Hauptträgheitsachsen) in dem betreffenden Rota-

konfiguration des Moleküls. Denn die Rotations-Schwingungswechselwirkung wirkt sich zu einem Teil in spektroskopisch i. allg. nicht abtrennbarer Weise in einer Abänderung der Rotationskonstanten gegenüber den geometrischen aus.

<sup>1</sup> D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 20, 1575 [1952].

<sup>2</sup> E. B. WILSON JR. u. J. B. HOWARD, J. Chem. Phys. 4, 260 [1936].

<sup>3</sup> Eigentlich: eines starren „Ersatz“kreisels. Die Konstanten in (1) entsprechen nicht ganz den geometrisch errechneten Rotationskonstanten für die „eingefrorene“ Gleichgewichts-



tionszustand, d. h. die Diagonalelemente in einer Matrixdarstellung, in der der Energieoperator diagonal (mit Eigenwerten  $W_0$ ) ist.  $\langle P_z^4 \rangle$  und  $\langle P_z^2 \rangle$  lassen sich aus einer Kettenbruchdarstellung berechnen, auch ist  $\langle P_z^2 \rangle = \partial W_0 / \partial A$  [s. Gl. (2)]. Für nur schwach asymmetrische Kreisel kann  $\langle P_z^2 \rangle$  durch  $K^2$ ,  $\langle P_z^4 \rangle$  durch  $K^4$  angenähert werden.

Von der vollständigen Formel (1) ohne Benutzung von Vereinfachungen ist erst in wenigen Fällen Gebrauch gemacht worden. Insbesondere fehlt bislang eine Anwendung von (1) auf die Spektren von Molekülen mit interner Rotation. Von diesen sind in den letzten Jahren insbesondere diejenigen Typen intensiv untersucht worden, in denen eine oder zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen (als symmetrische Teilkreisel) gegenüber dem (asymmetrischen) Rumpf des Moleküls drehbar sind und im Felde eines Hinderungspotentials um ihre Symmetrieachse Drehschwingungen (mit Tunneleffekt zwischen den drei Potentialminima) ausführen, die bei niedrigem Potential in fast freie interne Rotation übergehen können. Die Wechselwirkung zwischen dem Gesamtdrehimpuls eines solchen Moleküls und dem seiner Teilkreisel verursacht das Auftreten mehrerer nicht interkombinierender Rotations-Torsions-Terme mit etwas verschiedenen Torsionsniveaus und etwas unterschiedlicher Rotationsfeinstruktur. Bei der Untersuchung reiner Rotationsübergänge ist es zulässig und häufig bequem, den Torsionsanteil wegzulassen und sich die Rotationsniveaus selbst als aufgespalten vorzustellen. Im Rotationsspektrum sind Multipletts sichtbar, deren Aufspaltung empfindlich von der Höhe des Hinderungspotentials abhängt, das daraus bestimmt werden kann <sup>4-7</sup>. Das Rotationsspektrum von Molekülen der genannten Art begegnet also besonderem Interesse. Es erschien daher lohnend, die Zentrifugalkorrektur der Rotationsterme eines solchen Moleküls zu untersuchen.

Wir haben — ursprünglich nur zur Bestimmung des Hinderungspotentials — das Rotationsspektrum des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  in hoher Auflösung aufgenommen und wurden durch Schwierigkeiten bei der Zuordnung von Linien mit höherem  $J$ , die durch den Zentrifugaleffekt z. Tl. erheblich verschoben sind, zu dessen Analyse angeregt. Mit der Gl. (1) und einer naheliegenden Annahme über den „Schwerpunkt“ der Multipletts gelingt — wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll — eine außerordentlich genaue Wieder-

gabe der Frequenzlage von 55 zur Auswertung herangezogenen Rotationsübergängen des Normalisotops  $(\text{C}^{12}\text{H}_3)_2\text{S}^{32}$ , genau bis auf einen mittleren Restfehler von nur ca. 15 kHz bei einer durchschnittlichen Zentrifugalkorrektur von ca. 15 MHz (max. 54 MHz). (Diese Genauigkeit ist — soweit uns bekannt — auch nicht bei der Analyse solcher Spektren übertroffen worden, die keine Komplikation durch Multiplettaufspaltung aufweisen.) Der verbleibende Fehler entspricht der Meßgenauigkeit des Spektrographen. Die Linien liegen zwischen 12 und 63 GHz. Für alle gilt  $J \leq 12$ . Sie sind sämtlich als Triplets oder Quartetts aufgelöst, die durchschnittliche Multiplettbreite beträgt 1,5 MHz.

## 2. Zentrifugalkorrektur und interne Rotation

Die erwähnten Drehschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen zählen zu den Schwingungsfreiheitsgraden des Moleküls und sind darum in der Ableitung der Zentrifugalkorrektur <sup>2</sup> implizit berücksichtigt, jedenfalls noch bis zur Aufstellung des dort angegebenen Energieoperators. Bei der Ausführung der Störungsrechnung wird dann allerdings auf die mögliche Existenz mehrerer (auch entarteter) Schwingungseigenfunktionen unterschiedlicher Symmetriespezies für eine Schwingung nicht mehr eingegangen. Gerade dies aber ist für die Drehschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Fall und bewirkt die Multiplettstruktur der gestörten Rotationsterme. Eine solche wird von der Gl. (1), die die Terme lediglich verschiebt, aber un-aufgespalten läßt, nicht wiedergegeben. Die interne Rotation ist in ihr nicht enthalten.

Andererseits werden bei der Berechnung der Multiplettaufspaltung auf Grund der internen Rotation in den Arbeiten <sup>4-7</sup> die Torsionsschwingungen als die einzigen internen Freiheitsgrade angesehen, Molekülumpf und Teilkreisel gelten jeder für sich als ideal starr. Der Nullpunkt der Aufspaltung (im folgenden „Schwerpunkt“ des Multipletts genannt) liegt in den Arbeiten <sup>4-7</sup> an der Stelle des unverschobenen, einfachen Rotationsterms des völlig starren Moleküls.

Will man die Zentrifugalkorrektur des Rotationspektrums und die Term-aufspaltung auf Grund der internen Rotation gemeinsam untersuchen, so ist es naheliegend, eine Verschiebung der Multiplett-

<sup>4</sup> D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

<sup>5</sup> C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

<sup>6</sup> J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

<sup>7</sup> L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961].

schwerpunkte nach Gl. (1) bei unveränderter Multipllettaufspaltung anzunehmen. Die Verschiebung fällt dann für alle Partner eines Multipletts gleich groß aus und hat ihre Ursache in der Wechselwirkung zwischen der Gesamtrotation und allen Molekülschwingungen *außer* denen der internen Rotation. Die geplante Behandlung läßt sich wie folgt skizzieren:

Sei  $H_{\text{rot}}$  der Anteil der Rotation,  $H_{\text{tors}}$  der der Drehschwingungen (internen Rotation) und  $H_{\text{vibr}}$  derjenige aller übrigen Schwingungen an der Gesamtenergie, die mehrfach indizierten Anteile seien die entsprechenden Wechselwirkungsenergien. (Alle mit „tors“ indizierten Anteile haben für die einzelnen Teilterme der Multipletts unterschiedliche Größe.) Die Gesamtenergie (der hier interessierenden Freiheitsgrade) beträgt (ab zweite Zeile Störgrößen):

$$\begin{aligned} H = & H_{\text{rot}} + H_{\text{tors}} + H_{\text{vibr}} \\ & + H_{\text{rot tors}} + H_{\text{rot vibr}} + H_{\text{tors vibr}} \\ & + H_{\text{rot tors vibr}}. \end{aligned}$$

Während (1) nur den Störanteil  $H_{\text{rot vibr}}$  berücksichtigt und die Behandlung<sup>4-7</sup> der internen Rotation sich nur mit dem Störanteil  $H_{\text{rot tors}}$  befaßt, bedeutet das obige Verfahren die unabhängige Berücksichtigung beider Störanteile  $H_{\text{rot vibr}}$  und  $H_{\text{rot tors}}$  — unabhängig deswegen, weil a) der für den Torsionsgrundzustand vermutlich sehr kleine Störanteil  $H_{\text{rot tors vibr}}$  vernachlässigt wird und b) der Störanteil  $H_{\text{tors vibr}}$  weggelassen wird (er könnte ohnehin erst in höherer Ordnung auf die Rotationsterme einwirken). Dies ist erlaubt, wenn wie hier die Geringfügigkeit dieses Wechselwirkungsterms dadurch nachgewiesen ist, daß die Torsionsfrequenz sehr viel niedriger liegt als alle übrigen Schwingungsfrequenzen des Moleküls.

Ein Bericht über die Auswertung der Multiplletstruktur des Rotationsspektrums des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ <sup>8</sup> befindet sich in Vorbereitung<sup>9</sup>. Hier wird nur insoweit darauf eingegangen, wie es zur Ermittlung des Multipllettschwerpunkts aus den spektroskopisch allein zugänglichen Teiltermen bzw. deren Differenzen nötig ist. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Zentrifugalkorrektur des Spektrums, also der Ver-

such, die Lage der Multipllettschwerpunkte mittels Gl. (1) wiederzugeben.

### 3. Ermittlung der Multipllettschwerpunkte

Unter der Wirkung von  $H_{\text{rot tors}}$  spalten die Rotations-Torsions-Terme eines Moleküls vom Bau des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  mit zwei äquivalenten symmetrischen Teilkreisen — sofern sich diese im Torsionsgrundzustand befinden — in vier nicht interkombinierende Termschemata mit jeweils geringfügig unterschiedlicher Rotationsfeinstruktur auf. Demzufolge spalten die reinen Rotationslinien allgemein<sup>6, 7, 10</sup> in Quartetts, unter gewissen Umständen in symmetrische Triplets auf. Die Multipllettpartner werden durch die Symmetriespezies der Torsionsanteile der zuständigen Eigenfunktionen gekennzeichnet, bei den Quartetts  $A_1 A_1$ ,  $E E$ ,  $A_1 E$  und  $E A_1$ , bei den Triplets sind die beiden letzten zu  $A_1 E + E A_1$  verschmolzen. Die Störungsrechnung, in Anm. 7, 8 bis zur zweiten Ordnung durchgeführt, liefert folgendes Ergebnis:

a) Für mittlere bis hohe Hinderungspotentiale der internen Rotation — gegeben durch ihren  $s$ -Wert<sup>4</sup> — und für solche Rotationszustände, für die Asymmetriaufspaltung groß, d. h. die Quantenzahl  $K$  des zugehörigen symmetrischen Grenzfalles (hier  $K_-$ ) klein gegen  $J$  ist, sind nur die Störterme gerader Ordnung, insbesondere derjenige zweiter Ordnung von Belang. Dieser erweist sich als ein für die einzelnen Spezies verschiedener, in  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  quadratischer Ausdruck. Der internen Rotation wird man also zweckmäßig durch Zusätze zu den Rotationskonstanten des starren Kreisels Rechnung tragen. Für den starren Kiesel gilt:

Energieoperator:

$$H_{\text{rot}} = A P_z^2 + B P_x^2 + C P_y^2. \quad (\text{Repr. I}^r) \quad (2)$$

Energieeigenwert:

$$W_0 = A \langle P_z^2 \rangle + B \langle P_x^2 \rangle + C \langle P_y^2 \rangle.$$

Also für den Kiesel mit interner Rotation (Torsionsanteil weggelassen):

Energieoperator:  $H_{\text{rot}} + H_{\text{rot tors}}$ .

<sup>8</sup> L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961], haben aus einer Anzahl mit geringerer Auflösung aufgenommenen Linien die Struktur und das Hinderungspotential des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  berechnet. Unsere unabhängig erzielten Ergebnisse<sup>9</sup> stimmen mit den ihren — soweit ein Vergleich möglich ist — gut überein.

<sup>9</sup> H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH (erscheint demnächst). Wir weisen darin die Bedeutung von Störtermen höherer Ordnung für die Multipllettaufspaltung nach.

<sup>10</sup> R. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].



Energieeigenwert, z. B. für  $EE$ -Spezies:

$$W_{EE} = W_0 + \delta W_{EE} = (A + \delta A_{EE}) \langle P_z^2 \rangle + (B + \delta B_{EE}) \langle P_x^2 \rangle + (C + \delta C_{EE}) \langle P_y^2 \rangle. \quad (2a)$$

Somit zeigt jede Spezies für sich das Spektrum eines starren Kreisels mit je einem etwas verschiedenen Satz „effektiver“ Rotationskonstanten. Diese sind für ein Molekül vom Bautyp des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  im einzelnen (bis zur zweiten Ordnung):

Spezies: Zugehöriger Satz effektiver Rotationskonstanten:  $(A + \delta A, \text{etc.})$

$A_1 A_1$	$A_{A_1 A_1} = A + 2 F W_{00}^{(2)} \alpha^2,$	
	$B_{A_1 A_1} = B + 2 F W_{00}^{(2)} \beta^2,$	
	$C_{A_1 A_1} = C.$	
$E E$	$A_{EE} = A + F(W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)}) \alpha^2,$	
	$B_{EE} = B + F(W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)}) \beta^2,$	(3)
	$C_{EE} = C.$	
$A_1 E$ und	$A_{A_1 E + E A_1} = A + 2 F W_{01}^{(2)} \alpha^2,$	
$E A_1$	$B_{A_1 E + E A_1} = B + 2 F W_{01}^{(2)} \beta^2,$	
	$C_{A_1 E + E A_1} = C.$	

Die Zusätze sind für die  $A_1 E$ - und  $E A_1$ -Spezies gleich, die Aufspaltung geht unter den erwähnten Voraussetzungen also nur bis zu Triplets.

Die  $W^{(2)}$  sind Störsummen zweiter Ordnung, die in Anm. 4 tabelliert sind.  $F$  ist dem Trägheitsmoment des  $\text{CH}_3$ -Teilkreisels umgekehrt proportional,  $\alpha$  und  $\beta$  sind den Richtungskosinussen der Teilkreisellachsen gegen das Hauptträgheitsachsensystem proportional,  $\alpha$ :  $\text{CH}_3$ -Achse gegen  $z$ -Achse,  $\beta$ :  $\text{CH}_3$ -Achse gegen  $x$ -Achse. Da beide Teilkreisel in der  $xz$ -Ebene liegen, ist  $\gamma = 0$ , und die Konstanten  $C$  aller drei Spezies bleiben unverändert. Näheres siehe Anm. 4.

Aus (3) folgt, daß die Triplets symmetrisch sind:

$$W_{A_1 A_1} - W_{EE} = F(W_{00}^{(2)} - W_{01}^{(2)}) \cdot (\alpha^2 \langle P_z^2 \rangle + \beta^2 \langle P_x^2 \rangle) = W_{EE} - W_{A_1 E + E A_1}.$$

Je höher das Hinderungspotential der internen Rotation (je höher der  $s$ -Wert), um so genauer gilt 4:

$$2 W_{01}^{(2)} = -W_{00}^{(2)}. \quad (4)$$

Für  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  mit  $s \approx 57$  ist diese Relation sehr genau erfüllt. Mit ihr folgt aus (3):

$$A = \frac{1}{3} (A_{A_1 A_1} + 4 A_{EE} + 4 A_{A_1 E + E A_1}),$$

entsprechend für  $B$  und trivialerweise für  $C$ . Der gesuchte Schwerpunkt ergibt sich aus (2a), (3) und (4) zu:

$$W_0 = \frac{1}{3} (W_{A_1 A_1} + 4 W_{EE} + 4 W_{A_1 E + E A_1}). \quad (5)$$

Spektroskopisch sind nur die Differenzen der Terme zugänglich; wegen der hier gültigen Auswahlregeln (s. Anm. 10), die Interkombination der Symmetrie-

spezies verbieten, folgt aus Gl. (5) für den Schwerpunkt  $\nu_0$  des Linientriplets:

$$\nu_0 = \frac{1}{3} (\nu_{A_1 A_1} + 4 \nu_{EE} + 4 \nu_{A_1 E + E A_1}). \quad (6)$$

An dieser Stelle  $\nu_0$  läge also die unaufgespaltene Linie, wenn interne Rotation nicht vorhanden wäre. Sollte einmal einer der Triplettpartner, z. B.  $EE$ , nicht meßbar sein, so ist  $\nu_0$  auffindbar als:

$$\nu_0 = \frac{1}{3} (\nu_{A_1 A_1} + 2 \nu_{A_1 E + E A_1}) \quad \text{s. Gl. (3)}$$

b) Wenn  $K_-$  nicht mehr klein gegen  $J$  ist, wie in (a) vorausgesetzt wurde, ist der Beitrag erster Ordnung der Störungsrechnung i. allg. nicht mehr vernachlässigbar. Dieser ist bei der Geometrie des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Moleküls für den  $E A_1$ -Teilterm eines Rotationszustands proportional  $\alpha P_z$ , für den  $A_1 E$ -Teilterm proportional  $\beta P_x$ . Die Multipletttaufspaltung geht also jetzt bis zu Quartetts. Den Argumenten von HERSCHBACH und SWALEN<sup>11</sup> folgend, darf man erwarten, daß i. allg. der Störterm  $\alpha P_z$  schon eher als  $\beta P_x$  (d. h. bei niedrigerem  $K_-$ ) eine nicht mehr vernachlässigbare Größe bekommt. Denn in der Basis des symmetrischen Grenzfalls verbinden die nicht-verschwindenden Matrixelemente  $\beta(K|P_x|K \pm 1)$  auch bei hohem  $K$  sehr unterschiedliche Energieniveaus — das Störelement kann klein gegen die Energiedifferenz bleiben —, während  $\alpha(K|P_z|K)$  die mit wachsendem  $K$  auch beim asymmetrischen Kreisel zunehmend entarteten Niveaus  $\pm K$  stört. Es ist also anzunehmen, daß es Rotationszustände (mit mittlerem  $K_-$ ) gibt, die zwar schon in Quartetts aufgespalten sind, bei denen aber der Teilterm  $A_1 E$  noch seine dem Schema eines starren Kreisels folgende Lage hat, während der Term  $E A_1$  bereits durch einen Störbeitrag erster Ordnung dagegen verschoben ist. Für die unter den 55 Rotationsübergängen der Tab. 1 befindlichen acht Quartetts darf diese Annahme wohl gemacht werden, denn andere Übergänge, an denen Niveaus mit dem nächstniedrigeren  $K$  beteiligt sind, erscheinen noch als Triplets. Der Teilterm  $A_1 A_1$  folgt immer dem starren Schema, da für ihn der Störterm erster Ordnung stets verschwindet.

Somit läßt sich auch noch für viele aufgelöste Quartetts der Schwerpunkt der Aufspaltung bestimmen, nämlich aus den „pseudostarren“ Teiltermen  $A_1 A_1$  und  $A_1 E$  zu [s. (3)]:

$$W_0 = \frac{1}{3} (W_{A_1 A_1} + 2 W_{A_1 E})$$

$$\text{bzw.} \quad \nu_0 = \frac{1}{3} (\nu_{A_1 A_1} + 2 \nu_{A_1 E}). \quad (7)$$

<sup>11</sup> D. R. HERSCHBACH u. J. D. SWALEN, J. Chem. Phys. **29**, 761 [1958].

Die Gln. (6) und (7) erlauben es nun in einfacher und für alle Triplets und viele Quartetts gleicher Weise, aus den experimentell vermessenen Frequenzen der Multiplettpartner diejenigen ( $\nu_0$ ) zu berechnen, die das Molekül ohne interne Rotation hätte. Eine zweifelsfreie Zuordnung der Spezies ist aus der Intensitätsverteilung im Multiplett<sup>10</sup> und bei Kenntnis des Vorzeichens der Störsummen  $W^{(2)}$  möglich<sup>4</sup>. Die Gln. (6) und (7) sind für Moleküle mit ähnlich hohem Hinderungspotential der internen Rotation wie bei  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  auch dann noch gültig, wenn man die Störungsrechnung bis zur vierten Ordnung ausdehnt, worüber a. a. O.<sup>9</sup> berichtet ist.

Es zeigt sich nämlich, daß für die speziesabhängigen Störanteile vierter Ordnung in Näherung eine Gl. (4) entsprechende Relation gilt. Ein weiterer (diesmal speziesunabhängiger) Störanteil läßt sich zu den Rotationskonstanten zuschlagen, da er quadratisch in  $P_x, P_y, P_z$  ist; dadurch wird der starre Ersatzkreis<sup>3</sup> erneut etwas abgeändert. Auf dessen Spektrum bezogen, wird in dieser Arbeit die Zentrifugalkorrektur letztlich ermittelt. Die speziesabhängigen Anteile vierter Ordnung verderben übrigens die Möglichkeit, die Gl. (1) statt auf die Schwerpunkte auf die pseudostarren Partner selbst mit speziesabhängigen Rotationskonstanten und speziesunabhängigen Zentrifugalkoeffizienten  $A_1$  bis  $A_6$  anzuwenden, was sonst zulässig wäre.

Die  $\nu_0$ , nach Gln. (6) und (7) ermittelt, sind in Tab. 1 eingetragen und dienen als Grundlage für die nun folgende Analyse der Zentrifugalkorrektur.

#### 4. Analyse der Zentrifugalkorrektur

Es gilt, die 55 Multiplettschwerpunkte  $\nu_0$  mittels einer Formel (1) optimal wiederzugeben. Um die Methode der kleinsten Quadrate anwenden zu können, muß die Gl. (1) linearisiert werden. Sie ist bereits in den Parametern  $(A+C)$  und  $A_1$  bis  $A_6$  linear, nichtlinear jedoch in  $(A-C)$  und  $\kappa$ . In der Umgebung von Näherungswerten  $(A+C)_0, (A-C)_0$  und  $\kappa_0$  wird aus (1) durch Entwicklung:

$$\begin{aligned} W(A+C, A-C, \kappa) = & W_0[(A+C)_0, (A-C)_0, \kappa_0] \\ & + \frac{1}{2} J(J+1) \cdot \delta(A+C) \\ & + \frac{1}{2} E(\kappa_0) \cdot \delta(A-C) \\ & + \frac{1}{2} (A-C)_0 \left. \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right|_{\kappa_0} \cdot \delta\kappa \\ & + A_1 W_0^2 + A_2 W_0 J(J+1) + A_3 J^2(J+1)^2 \\ & + A_4 \langle P_z^2 \rangle J(J+1) + A_5 \langle P_z^4 \rangle + A_6 \langle P_z^2 \rangle W_0. \end{aligned} \quad (8)$$

Dabei dürfen  $W_0, \langle P_z^2 \rangle, \langle P_z^4 \rangle$  mit den Näherungswerten gebildet werden. Die Gl. (8) für die

Energiet Terme, bzw. die entsprechend gebaute für die Linienfrequenzen enthält neun Parameter, die im Zuge der  $\nu_0$ -Anpassung bestimmt werden, nämlich die Korrekturen an den Näherungswerten der Rotationskonstanten und die Koeffizienten der Zentrifugalkorrektur:

$$\delta(A+C); \delta(A-C); \delta\kappa \text{ und } A_1; A_2; A_3; A_4; A_5; A_6.$$

Die Näherungswerte verschafft man sich aus Rotationsübergängen mit niedrigstmöglichem  $J$ , für die die Zentrifugalkorrektur vernachlässigt wird. Aus  $\nu_0(1_{11}-0_{00})$ ,  $\nu_0(1_{10}-1_{01})$  und  $\nu_0(2_{11}-2_{02})$  erhält man hier:

$$\begin{aligned} (A+C)_0 &= 23\,527,422 \text{ MHz}, \\ (A-C)_0 &= 12\,091,885 \text{ MHz}, \\ \kappa_0 &= -0,685\,186\,97. \end{aligned} \quad (9)$$

Zur Berechnung von  $\langle P_z^2 \rangle$  und  $\langle P_z^4 \rangle$  dient eine von KIVELSON und WILSON<sup>1</sup> angegebene, aus einer Kettenbruchentwicklung stammende Formel. Die darin vorkommenden Koeffizienten  $R_n$  und  $R_n'$  — in Anm.<sup>1</sup> selbst Kettenbrüche — lassen sich bei bekannter (tabelliert zugänglicher<sup>13</sup>) reduzierter Energie  $E(\kappa)$  in einfacher Weise aus Rekursionsformeln gewinnen.

Für Teile der Anpassungsrechnung, insbesondere für die Lösung des Normalgleichungssystems, wurde die elektronische Rechenmaschine Z 22 benutzt.

Um den Linearisierungsfehler der Entwicklung (8) praktisch auszuschließen, wurde die Anpassung iteriert. Erwartungsgemäß fielen schon beim zweiten Schritt die Korrekturen  $\delta(A+C)$ ,  $\delta(A-C)$  und  $\delta\kappa$  minimal aus. Tab. 1, Spalte 4, zeigt die angepaßten Frequenzen  $\nu_0$ . Ihre Unsicherheit auf Grund von Rundungsfehlern der Rechnung wurde zu  $\leq 6$  kHz abgeschätzt. Um ein ungefähres Maß für die Verlässlichkeit der bei der Anpassung bestimmten Parameter zu haben, wurden zwei weitere Rechengänge durchgeführt. Beim ersten wurden die aus dem Spektrum ermittelten Frequenzen  $\nu_0$  einer Hälfte der Übergänge willkürlich um 15 kHz erhöht, der anderen Hälfte um 15 kHz erniedrigt. Beim zweiten Rechengang erfolgte die Abänderung jeweils umgekehrt. Der Unterschied der in den beiden Rechengängen erhaltenen Werte der Parameter kann als ungefähres Maß für ihren Bestimmungsfehler gelten, da die Frequenzen  $\nu_0$  ja bis auf einen mittleren Restfehler von 15 kHz reproduziert werden, wie Tab. 1

<sup>13</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.

1	2	3	4	5	6
Rotations- Übergang $J' K' - J'' K''$ — $J K - K_+$	Gemessene Frequenzen  MHz	Multiplett- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	Multiplett- Schwerpunkt aus Anpassung MHz	Restfehler (3) — (4)  MHz	Zentrifugal- Korrektur  MHz
$1_{10} - 1_{01}$	12091,724 12091,966 12092,208	12091,885	12091,874	+ 0,011	— 0,083
$3_{12} - 2_{21}$	12143,868 12143,998 12143,379 12142,832	12143,523	12143,510	+ 0,013	+ 0,419
$2_{11} - 2_{02}$	14237,621 14237,888 14238,160	14237,800	14237,781	+ 0,019	— 0,057
$2_{02} - 1_{11}$	16246,454 16246,284 16246,121	16246,341	16246,349	— 0,008	— 0,185
$7_{17} - 6_{24}$	16649,941 16648,916 16647,894	16649,258	16649,246	+ 0,012	+ 4,882
$6_{16} - 5_{23}$	17049,124 17048,232 17047,359	17048,531	17048,555	— 0,024	+ 1,361
$3_{12} - 3_{03}$	17874,982 17875,298 17875,611	17875,192	17875,187	+ 0,005	— 0,285
$6_{25} - 5_{32}$	20770,219 20770,106 20769,238 20768,319	20769,586	20769,597	— 0,011	+ 0,169
$4_{13} - 4_{04}$	23353,254 23353,646 23354,030	23353,514	23353,510	+ 0,004	— 1,260
$1_{11} - 0_{00}$	23527,260 23527,504 23527,738	23527,422	23527,417	+ 0,005	— 0,082
$5_{23} - 5_{14}$	27787,098 27787,633 27788,173	27787,455	27787,458	— 0,003	+ 0,410
$4_{22} - 4_{13}$	27832,085 27832,636 27833,204	27832,454	27832,455	— 0,001	+ 0,190
$4_{13} - 3_{22}$	28739,140 28738,692 28738,250	28738,842	28738,825	+ 0,017	— 1,932
$3_{21} - 3_{12}$	29060,282 29060,868 29061,459	29060,673	29060,668	+ 0,005	— 0,591
$6_{24} - 6_{15}$	29452,885 29453,411 29453,930	29453,234	29453,249	— 0,015	— 0,722
$7_{26} - 6_{33}$	30400,808 30399,885 30398,957	30400,192	30400,202	— 0,010	— 2,506
$3_{03} - 2_{12}$	30542,705 30542,606 30542,496	30542,638	30542,631	+ 0,007	— 0,874
$2_{20} - 2_{11}$	30806,692 30806,831 30807,358 30807,959	30807,114	30807,119	— 0,005	— 1,364
$5_{14} - 5_{05}$	30822,848 30823,329 30823,808	30823,168	30823,153	+ 0,015	— 3,534

Tab. 1. Fortsetzung nächste Seite

1	2	3	4	5	6
Rotations- Übergang $J'K'-K_+'$ — $JK-K_+$	Gemessene Frequenzen  MHz	Multipllett- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	Multipllett- Schwerpunkt aus Anpassung MHz	Restfehler (3) — (4)  MHz	Zentrifugal- Korrektur  MHz
$7_{25} - 7_{16}$	33 210,668 33 211,201 33 211,738	33 211,024	33 211,026	— 0,002	— 4,546
$6_{24} - 5_{33}$	34 653,955 34 654,085 34 653,192 34 652,352	34 653,421	34 653,433	— 0,012	— 6,521
$2_{12} - 1_{01}$	34 962,820 34 963,060 34 963,298	34 962,980	34 962,975	+ 0,005	— 0,077
$12_{2,11} - 11_{38}$	36 261,678 36 260,335 36 258,988	36 260,782	36 260,801	— 0,019	+ 54,245
$2_{21} - 2_{12}$	36 273,818 36 273,689 36 274,506 36 275,252	36 274,296	36 274,305	— 0,009	— 1,564
$8_{27} - 7_{34}$	37 807,715 37 806,775 37 805,825	37 807,087	37 807,073	+ 0,014	— 3,070
$3_{22} - 3_{13}$	39 272,127 39 272,879 39 273,644	39 272,630	39 272,629	+ 0,001	— 1,250
$8_{26} - 8_{17}$	39 285,654 39 286,233 39 286,803	39 286,039	39 286,035	+ 0,004	— 12,015
$6_{15} - 6_{06}$	40 068,476 40 069,091 40 069,708	40 068,886	40 068,869	+ 0,017	— 7,429
$11_{2,10} - 10_{37}$	41 531,498 41 530,315 41 529,135	41 530,710	41 530,700	+ 0,010	+ 28,427
$9_{36} - 9_{27}$	41 972,481 41 973,220 41 973,955	41 972,973	41 972,977	— 0,004	+ 4,143
$9_{28} - 8_{35}$	42 363,552 42 362,568 42 361,590	42 362,897	42 362,892	+ 0,005	+ 0,633
$8_{35} - 8_{26}$	42 572,365 42 573,170 42 573,970	42 572,901	42 572,891	+ 0,010	+ 6,486
$4_{23} - 4_{14}$	43 321,376 43 322,189 43 322,988	43 321,916	43 321,932	— 0,016	— 1,208
$10_{37} - 10_{28}$	43 543,453 43 544,148 43 544,842	43 543,916	43 543,889	+ 0,027	— 4,250
$10_{29} - 9_{36}$	43 638,575 43 637,520 43 636,470	43 637,872	43 637,855	+ 0,017	+ 10,684
$7_{34} - 7_{25}$	44 762,103 44 762,990 44 763,865	44 762,693	44 762,675	+ 0,018	+ 4,928
$9_{27} - 9_{18}$	47 641,044 47 641,705 47 642,376	47 641,486	47 641,487	— 0,001	— 23,718
$11_{38} - 11_{29}$	47 653,805 47 654,478 47 655,144	47 654,253	47 654,269	— 0,016	— 20,693

Tab. 1. Fortsetzung nächste Seite

1	2	3	4	5	6
Rotations- Übergang $J' K_- K_+$ — $J K_- K_+$	Gemessene Frequenzen  MHz	Multipllett- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	Multipllett- Schwerpunkt aus Anpassung MHz	Restfehler (3) — (4)  MHz	Zentrifugal- Korrektur  MHz
6 <sub>33</sub> — 6 <sub>24</sub>	47775,117 47776,060 47777,010	47775,746	47775,753	— 0,007	+ 1,534
5 <sub>24</sub> — 5 <sub>15</sub>	48418,848 48419,721 48420,604	48419,431	48419,436	— 0,005	— 1,749
7 <sub>16</sub> — 7 <sub>07</sub>	50547,580 50548,336 50549,112	50548,086	50548,089	— 0,003	— 12,645
5 <sub>32</sub> — 5 <sub>23</sub>	50797,500 50798,495 50799,482	50798,162	50798,141	+ 0,021	— 2,038
4 <sub>31</sub> — 4 <sub>22</sub>	53188,712 53189,220 53189,910	53189,425	53189,451	— 0,026	— 4,872
12 <sub>39</sub> — 12 <sub>2,10</sub>	53190,852 54439,225 54439,920	54439,689	54439,693	— 0,004	— 46,289
6 <sub>25</sub> — 6 <sub>16</sub>	54440,618 54518,608 54519,545	54519,233	54519,182	+ 0,051	— 3,230
12 <sub>48</sub> — 12 <sub>39</sub>	54520,488 56285,750 56286,698	56286,381	56286,378	+ 0,003	+ 26,686
4 <sub>32</sub> — 4 <sub>23</sub>	56287,638 56459,592 56459,095	56460,322	56460,304	+ 0,018	— 5,688
10 <sub>28</sub> — 10 <sub>19</sub>	56460,572 56461,782 57887,288	57887,814	57887,809	+ 0,005	— 38,819
2 <sub>21</sub> — 1 <sub>10</sub>	57888,078 57888,862 59144,892	59145,370	59145,407	— 0,037	— 1,558
11 <sub>47</sub> — 11 <sub>38</sub>	59144,773 59145,580 59146,327	59182,187	59182,190	— 0,003	+ 27,948
6 <sub>34</sub> — 6 <sub>25</sub>	59181,480 59182,542 59183,598	59588,740	59588,734	+ 0,006	— 3,659
7 <sub>26</sub> — 7 <sub>17</sub>	59588,008 59589,108 59590,195	61526,705	61526,713	— 0,008	— 5,854
8 <sub>17</sub> — 8 <sub>08</sub>	61526,002 61527,058 61528,104	61595,314	61595,339	— 0,025	— 18,589
7 <sub>35</sub> — 7 <sub>26</sub>	61594,684 61595,628 61596,574	62433,748	62433,764	— 0,016	— 3,830
10 <sub>46</sub> — 10 <sub>37</sub>	62433,005 62434,122 62435,228	63237,346	63237,353	— 0,007	+ 21,292
	63236,565 63237,736 63238,909				

Tab. 1. Zentrifugalkorrektur im Rotationsspektrum des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . Die gemessenen Frequenzen der Spalte 2 sind in folgender Speziesreihenfolge angegeben:  $A_1 E + E A_1$ ,  $E E$ ,  $A_1 A_1$  für Triplets,  $A_1 E$ ,  $E A_1$ ,  $E E$ ,  $A_1 A_1$  für Quartetts. Zur Ermittlung von Spalte 3 wurden die Gln. (6) und (7) verwendet. Spalte 6 gibt die Summe der sechs Korrekturterme der Gl. (1) an, errechnet mit den Werten (10) und (10 a). Sieben Linien aus Tab. 1, mit geringerer Genauigkeit vermessen, sind bereits in einer früheren Arbeit<sup>14</sup> genannt worden.

<sup>14</sup> H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. W. MAIER, Z. Naturforschg. 15 a, 742 [1960].



1	2	3	4	5	6
Rotations- Übergang $J'K_+'K''$ $-JK_+K-$	Gemessene Frequenzen  MHz	Multipllett- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	Multipllett- Schwerpunkt vorausberechnet  MHz	Fehler (3) - (4)  MHz	Zentrifugal- Korrektur  MHz
$13_{2,12} - 12_{39}$	28 281,454 28 279,875 28 278,312	28 280,403	28 280,388	+ 0,015	87,355
$14_{2,13} - 13_{3,10}$	18 202,864 18 201,036 18 199,200	18 201,644	18 201,614	+ 0,030	125,792

Tab. 2.

zeigt. Die Fehlerschranken in (10) und (10 a) lassen sich so gewinnen. Die in (10) und (10 a) tatsächlich angegebenen Fehlergrenzen sind allerdings demgegenüber sicherheitshalber noch verdoppelt, entsprechen also einer Unsicherheit der Frequenzen  $\nu_0$  von ca.  $\pm 30$  kHz. Man erhält für die neun Anpassungsparameter:

$$\begin{aligned} A + C &= 23\,527,504\,94 \pm 0,008 \text{ MHz}, \\ A - C &= 12\,091,956\,99 \pm 0,004 \text{ MHz}, \\ \alpha &= -0,685\,192\,877 \pm 8 \cdot 10^{-8}. \end{aligned} \quad (10)$$

Werden die Energien und Frequenzen in MHz und die Drehimpulse in Einheiten  $\hbar$  angegeben, so betragen die Zentrifugalkoeffizienten:

$$\begin{aligned} A_1 &= -2,527\,677\,08 \cdot 10^{-10} \pm 8\%, \\ A_2 &= -2,566\,363\,10 \cdot 10^{-6} \pm 10\%, \\ A_3 &= 2,052\,877\,22 \cdot 10^{-2} \pm 4\%, \\ A_4 &= 7,509\,316\,05 \cdot 10^{-2} \pm 9\%, \\ A_5 &= -1,504\,272\,45 \cdot 10^{-1} \pm 5\%, \\ A_6 &= 3,855\,433\,95 \cdot 10^{-6} \pm 25\%. \end{aligned} \quad (10 a)$$

Es ist trotz der angegebenen Unsicherheit die volle Rechenstellenzahl ausgeschrieben, die für die Berechnung der Korrekturen der einzelnen Übergänge in Tab. 1 benutzt werden muß. Zu eventueller Weiterverwendung sind die Parameter aber nicht genauer, als die Fehlerschranke zeigt, aus dem Spektrum zu entnehmen. Der relativ große Fehler in den Koeffizienten rührt daher, daß die in Gl. (1) mit ihnen behafteten „Approximationsfunktionen“ einen z. Tl. sehr ähnlichen Verlauf haben.

Ein Vergleich zwischen Gl. (9) und (10) zeigt, daß die ursprünglichen Näherungswerte für die Rotationskonstanten bereits sehr gut waren. Zum Zwecke der Strukturanalyse etwa würde ihre Genauigkeit wohl schon genügt haben<sup>8</sup>. Andererseits sind die größten der vorkommenden Zentrifugal-

korrekturen (Tab. 1) erheblich genug, um Zuordnungsschwierigkeiten in dem recht linienreichen Spektrum zu verursachen. Die Tatsache, daß der verbleibende mittlere Restfehler der Anpassung nur ca.  $10^{-6}$  der durchschnittlichen Zentrifugalkorrektur und ca.  $10^{-6}$  der durchschnittlichen Multipllettbreite beträgt, zeigt, daß die angestrebte hohe Auflösung bei der Registrierung des Spektrums sinnvoll war.

## 5. Experimentelles

Der verwendete Mikrowellenspektrograph mit Frequenzstabilisierung wurde bereits a. a. O.<sup>12</sup> beschrieben. Dort finden sich auch Spektralaufnahmen einiger Linien aus Tab. 1. Das Gerät wurde durch den Bau von zwei Frequenzverdopplern mit vorgeschalteten Abstimmelementen erweitert; der eine verdoppelt vom Frequenzband 18 bis 26,5 GHz aus mit Diode 1 N 26, der andere vom Frequenzband 26 bis 40 GHz aus mit Diode 1 N 53. Letzterer lieferte bisher jedoch nur bis ca. 65 GHz ausreichende Sekundärintensität. Der Spektrograph arbeitet bei Frequenzverdopplung wesentlich schmalbandiger, doch war eine Registrierung ohne Nachstimmung innerhalb einiger Multipllettbreiten stets möglich. Der Meßfehler, mit dem die Frequenzangaben der Tab. 1, Spalte 2, behaftet sind, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem Frequenzmarken- und dem Interpolationsfehler. Die Unsicherheit der im Abstand von i. allg.  $5 \cdot n$  kHz in die Registrierung eingedruckten Frequenzmarken beträgt  $\pm 0,3 \cdot n$  kHz, wobei  $n$  die Ordnungszahl der verwendeten Harmonischen des (verstimmbaren) Frequenzstandards ist. Dessen Grundfrequenz liegt bei etwa 1 GHz. Der Markenabstand beträgt bei 30 GHz also i. allg. 150 kHz, der Markenfehler ca.  $\pm 10$  kHz. Eine Absorptionslinie wird mehrfach in beiden Richtungen registriert, die Frequenz der Spitze zwischen den Marken interpoliert. Der Gesamtfehler hängt von der erzielten Auflösung ab und dürfte zwischen ca.  $\pm 15$  und  $\pm 50$  kHz liegen. Zwei Tatsachen sprechen dafür, daß damit keine irrealen Genauigkeit

<sup>12</sup> H. D. RUDOLPH, Z. angew. Phys. **13**, 401 [1961].

beansprucht wird: Einmal sind die symmetrischen Triplets auch experimentell wirklich gut symmetrisch, obwohl die Frequenzmessung der Partner unabhängig erfolgt. Die beiden Teilabstände der Triplets sind im Mittel nur um etwa 7 kHz (maximal 20 kHz) ungleich. Zum anderen liefert das allgemeine spektroskopische Kombinationsprinzip noch eine Kontrollmöglichkeit. Unter den 55 Rotationsübergängen der Tab. 1 befinden sich zwei vollständige „Zyklen“ von Übergängen: Die Summe

$$\nu(1_{10}-1_{01}) + \nu(2_{21}-1_{10}) - \nu(2_{12}-1_{01}) - \nu(2_{21}-2_{12})$$

sollte verschwinden, weil es die Summe der beteiligten Terme tut, und zwar gesondert für alle vier Spezies. Ein weiterer Zyklus ist der folgende:

$$\nu(2_{21}-2_{12}) + \nu(3_{12}-2_{21}) - \nu(3_{03}-2_{12}) - \nu(3_{12}-3_{03}).$$

Die Summen für die einzelnen Spezies weichen um maximal 23 kHz von Null ab. Dies ist sehr wenig angesichts der Tatsache, daß sich die beteiligten Frequenzen über den ganzen untersuchten Bereich verteilen und zu jeder Summe vier Frequenzen beitragen, der Fehler der einzelnen Messung also noch kleiner sein wird.

Ich danke Herrn Dr. H. DREIZLER für vielfältige Hilfe, insbesondere basieren die Bemerkungen über die Störbeiträge höherer Ordnung zur Multiplettaufspaltung auf gemeinsamen Überlegungen. Herrn Prof. Dr. W. MATER danke ich herzlich für langjährige Förderung und stetes Interesse an meiner Arbeit. Herr Dipl.-Phys. G. DENDL hat mir bei der Registrierung der Spektro-

gramme geholfen, Herr Dipl.-Phys. H. G. SCHIRDEWAHN hat die elektronischen Rechnungen ausgeführt; beiden meinen Dank.

### Nachtrag

Nach Abschluß der vorstehenden Arbeit haben wir noch zwei Übergänge mit höherem  $J$  und dementsprechend größerer Zentrifugalkorrektur vermessen können, da ein kürzlich hier erstelltes Rechenprogramm nun auch die Berechnung der reduzierten Energien für  $J > 12$  ermöglicht. Wir haben die beiden Übergänge, Tab. 2, aber nicht mehr in eine Anpassungsrechnung einbezogen, sondern sie vielmehr zur Prüfung der bisherigen Rechnung benutzt: Mit den Parameterwerten (10) und (10 a) und der Gl. (1) wurden die Frequenzen der Multiplettschwerpunkte *vorausberechnet* und mit den experimentell gefundenen verglichen. Obwohl die Zentrifugalkorrekturen mit rund 100 MHz wesentlich größer als alle in Tab. 1 vorkommenden Werte sind, ist der Unterschied zwischen berechneter und beobachteter Frequenz genau wie dort nur ein Bruchteil der Linienbreite und liegt noch in der Größenordnung der vereinigten Meß- und Rechenfehler.

Unter den in dieser Arbeit erwähnten Voraussetzungen scheint die KIVELSON-WILSON-Formel (1) also eine außerordentlich genaue Angabe der Zentrifugalkorrektur der Rotationsübergänge, auch bei Molekülen mit interner Rotation, zu gewährleisten.

## Zur Berechnung der Diffusion von radioaktiven Gasen II

(Edelgasdiffusion in Festkörpern 8)\*

Von H. GAUS

Aus dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Sektor Kernchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 17 a, 297—305 [1962]; eingegangen am 14. Dezember 1961)

Die Lösung der Diffusionsgleichung mit vorgegebenem Quellterm der Form Ortsfunktion mal Zeitfunktion und Diffusionskoeffizientem der gleichen Form wird durch Integration und Substitution aus der entsprechenden Lösung der quellenfreien Gleichung mit zeitlich konstantem Koeffizienten gewonnen. Die Rechnung läßt sich auf die Diffusion von Neutronen und radioaktiven Gasen anwenden. Als Beispiel wird für letztere das zeitliche Verhalten der resultierenden Aktivität bei zeitlich stufenförmiger Änderung und harmonischen Schwingungen der Quellstärke berechnet. Dabei werden Möglichkeiten zur Messung des Diffusionskoeffizienten ohne Kenntnis der Aktivität des Probekörpers erörtert. Ferner wird das Verhalten bei zeitlicher Änderung des Diffusionskoeffizienten in Form einer abgeschrägten Stufe berechnet. Das Zusammenwirken vieler Körner wird erörtert.

In Teil I dieser Untersuchung<sup>6</sup> wurde die Diffusionsgleichung für radioaktive Gase bei vorgegebener Anfangsverteilung ohne Neuproduktion betrach-

tet. Es wurde für Kugel, Zylinder und Quader der zeitliche Verlauf der Aktivität des im Körper befindlichen und des herausdiffundierten Gases berechnet.

\* Vorausgehende Publikationen siehe Anm. 1—7.

<sup>1</sup> K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. (Göteborg) No. 175 (1956).

<sup>2</sup> W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. (Göteborg) No. 176 (1956).

<sup>3</sup> K. E. ZIMEN u. L. DAHL, Z. Naturforsch. 12 a, 167 [1957].

<sup>4</sup> F. FELIX, Nukleonik 1, 66 [1958].

<sup>5</sup> K. E. ZIMEN, HMI-B 16, Mai 1961.

<sup>6</sup> H. GAUS, Z. Naturforsch. 16 a, 1130 [1961], im folgenden als I zitiert.

<sup>7</sup> F. FELIX u. P. SCHMELING, HMI-B 19, Nov. 1961.