

# Erfahrungen bei der Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationsspektren

## I. Dimethylsulfoxyd

H. DREIZLER und G. DENDL

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. 20 a, 30–37 [1965]; eingegangen am 4. September 1964)

Die Näherungsformel von KIVELSON und WILSON für die Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationsspektren wurde auf verschiedene Moleküle angewandt. Obwohl die Wiedergabe der Spektren sehr gut ist, sind die Zentrifugalaufweitungskonstanten und gegebenenfalls daraus berechnete Kraftkonstanten nur ungenau bestimmt, da das bestimmende Gleichungssystem "ill-conditioned" ist.

Die genauere Meßtechnik in der Mikrowellenspektroskopie führte dazu, daß die Abweichungen eines Rotationsspektrums von dem eines starren Moleküls selbst bei niedrigen Werten der Drehimpulsquantenzahl  $J$  deutlich werden. Diese Abweichungen werden meist der Zentrifugalaufweitung des Moleküls, also einer Rotations-Schwingungswechselwirkung, zugeschrieben. Eine in erster Ordnung genäherte Behandlung des Effekts liegt von KIVELSON und WILSON<sup>1</sup> vor. Diese Arbeit ist als Beitrag gedacht, auf Schwierigkeiten hinzuweisen, die bei einer Anwendung der Näherungsformel von KIVELSON und WILSON auftreten.

Eine Analyse eines Rotationsspektrums mit Berücksichtigung der Zentrifugalaufweitung bringt bei einer besseren Übereinstimmung zwischen dem ge-

messenen und berechneten Spektrum genauere Rotationskonstanten und damit errechnete Trägheitsmomente und geometrische Strukturen als die Analyse nach dem starren Molekülmodell. Weiterhin enthalten die Zentrifugalaufweitungskonstanten  $A_i$  oder die damit zusammenhängenden  $\tau'_{ijkl}$ , die bei dieser Analyse bestimmt werden, die Kraftkonstanten des Moleküls<sup>2</sup>, deren Bestimmung aus den  $\tau'_{ijkl}$  bereits für planare dreiatomige Moleküle gelungen ist<sup>3</sup>.

Da der numerische Aufwand einer Analyse beträchtlich ist, stellten wir ein Rechenprogramm auf, das gemessene Spektren nach der von KIVELSON und WILSON für die Rotationsenergie  $W$  gegebenen Formel auswertet<sup>1</sup>.

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

Für Übergänge  $J_{K-K+} \rightarrow J'_{K'-K'+}$  wird (1) mit einer Entwicklung der Rotationsenergie des starren Rotators

$$\begin{aligned} \nu - \nu_{r_0} = \Delta[W - W_{r_0}] = & A_1 \Delta W_{r_0}^2 + A_2 \Delta[W_{r_0} J(J+1)] + A_3 \Delta[J^2(J+1)^2] \\ & + A_4 \Delta[J(J+1) \langle P_z^2 \rangle_0] + A_5 \Delta \langle P_z^4 \rangle_0 + A_6 \Delta[W_{r_0} \langle P_z^2 \rangle_0] \\ & + \delta[(A+C)/2] \Delta[J(J+1)] + \delta[(A-C)/2] \Delta E(\kappa)_0 + \delta\kappa[(A-C)_0/2] \Delta \left( \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right)_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Die  $A_i$  ( $i=1$  bis 6),  $\delta(A+C)/2$ ,  $\delta(A-C)/2$  und  $\delta\kappa$  werden als Unbekannte betrachtet.  $\Delta$  bezeichnet Differenzen der den beteiligten Niveaus zugehörigen Größen. Der Index 0 kennzeichnet Näherungswerte für die Rotationskonstanten  $A$  und  $C$ , die reduzierte

Energie  $E(\kappa)$  und die Erwartungswerte der Operatoren  $\langle P_z^2 \rangle$  und  $\langle P_z^4 \rangle$  im System der Eigenfunktionen des als Näherung gewählten starren Moleküls.  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$  ist ein Asymmetrieparameter.

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

<sup>2</sup> D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 21, 1229 [1953].

<sup>3</sup> L. PIERCE, N. DI CIANNI u. R. H. JACKSON, J. Chem. Phys. 38, 730 [1963].



Modifikationen von (1) und (2) für spezielle Fälle wurden im Programm<sup>4</sup> ebenfalls berücksichtigt. Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Das Programm ist im wesentlichen eine optimisierende Berechnung der Unbekannten nach der Methode der kleinsten Quadrate. Es stellt mit vorgegebenen Näherungswerten  $(A+C)_0/2$ ,  $(A-C)_0/2$  und  $\kappa_0$  zunächst die Koeffizientenfunktionen für alle in Betracht gezogenen Übergänge  $J_{K-K+} \rightarrow J'_{K'-K'+}$  bereit<sup>5</sup>. Wurden  $q$  solcher Übergänge gemessen, so bilden die zugehörigen  $q$  Gleichungen des Typs (2) ein System zur Bestimmung der  $n$  Unbekannten (im allgemeinsten Fall  $n=9$ ). Natürlich muß  $q \geq n$  sein. Sind überzählige Bestimmungsgleichungen vorhanden, was erstrebenswert ist, so wurden die  $q$  Gleichungen zu einem System von  $n$  Normalgleichungen verarbeitet, das nach CHOLESKY<sup>6</sup> gelöst wird. Zur Steigerung der Rechengenauigkeit wurde das Normalgleichungssystem normiert, indem die Spaltenvektoren der Matrix der  $q$  Bestimmungsgleichungen normiert wurden. Um die Genauigkeit der Lösungen abzuschätzen, wurden zusätzlich die Norm  $N = \sum_{i,k=1}^n a_{ik}^2$  ( $a_{ik}$  Elemente der Matrix des Normalgleichungssystems), die Determinante  $D$  und die

Summendefekte  $r_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} x_k - b_i$  ( $i=1, \dots, n$ ;  $x_k$

Lösungen des Normalgleichungssystems,  $b_i$  inhomogenes Glied) berechnet. Als Ergebnis erhält man für den allgemeinsten Fall 1 die Konstanten  $A_i$ , die Inkremente  $\delta(A+C)/2$ ,  $\delta(A-C)/2$  und  $\delta\kappa$  und für jeden Übergang die Frequenz  $\nu_{r_0}$  [ $(A+C)_0/2$ ,  $(A-C)_0/2$ ,  $\kappa_0$ ] nach dem Modell des starren Moleküls, die Verbesserung  $\delta\nu_r$  [ $\delta(A+C)/2$ ,  $\delta(A-C)/2$ ,  $\delta\kappa$ ], den Beitrag der Zentrifugalaufweitung  $\delta\nu_z$  und die Differenzen der berechneten und der gemessenen Frequenz  $\delta\nu$ . Außerdem wurden die Mittel

$$\sigma = (\sum_{j=1}^q (\delta\nu_j)^2/q)^{1/2}, \quad \overline{\Delta\nu_r} = \sum_{j=1}^q \delta\nu_{rj}/q, \quad \overline{\Delta\nu_z} = \sum_{j=1}^q \delta\nu_{zj}/q$$

gebildet.

Für zusätzlich eingegebene Übergänge werden die Frequenzen auf Grund der vorangehenden Analyse berechnet. Das gesamte Verfahren kann iterativ wiederholt werden.

Zur Abschätzung der Genauigkeit der Lösungen, die am stärksten durch Rundungsfehler beim Lösen des Normalgleichungssystems beeinträchtigt wird, wählten wir die Formel von REDHEFFER<sup>6-8</sup>

Fall	Molekültyp	Auswahl von Linien	Zentrifugalaufweitungskonstanten						Verbesserungen der Rotationskonstanten			Anzahl der Unbek. im Normalgleichungssystem
1	nicht planar <sup>a</sup>	$\Delta J = 0, \pm 1$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	$\delta(A+C)/2$	$\delta(A-C)/2$	$\delta\kappa$	9
2	nicht planar <sup>b</sup>	$\Delta J = 0$	$A_I$	$A_{II}$	$A_{III}$	$A_{IV}$	$A_V$			$\delta(A-C)/2$	$\delta\kappa$	7
3	planar <sup>c</sup>	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\tau'_{xxxx}$	$\tau'_{yyyy}$	$\tau'_{zzzz}$	$\tau'_{xxzz}$			$\delta(A+C)/2$	$\delta(A-C)/2$	$\delta\kappa$	7
4	symmetrisch	nicht	programmiert									
5	starr	$\Delta J = 0, \pm 1$							$\delta(A+C)/2$	$\delta(A-C)/2$	$\delta\kappa$	3
6	starr	$\Delta J = 0$								$\delta(A-C)/2$	$\delta\kappa$	2
7	nicht planar	$\Delta J = 0, \pm 1$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	Vorgabe: $(A+C)/2$	$(A-C)/2$	$\kappa$	6
8	nicht planar	$\Delta J = 0, \pm 1$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	$\delta(A+C)/2$	$\delta(A-C)/2$		8
									Vorgabe:	$\kappa$		

<sup>a</sup> Der Zusammenhang der  $A_i$  mit den  $\tau'_{ijkl}$  läßt sich nach KIVELSON und WILSON berechnen<sup>1</sup>.

<sup>b</sup> Die Zahl der Konstanten verringert sich, da aus Q-Zweiglinien  $A_3$  und  $(A+C)/2$  nicht zu bestimmen ist. Die  $A_i$  ( $i=I$  bis  $V$ ) ergeben sich aus den  $A_i$  ( $i=1$  bis  $6$ ) mit der Auswahlregel  $\Delta J=0$  durch Umordnen von (2) nach gleichen Koeffizientenfunktionen.

<sup>c</sup> Für planare Moleküle verbleiben vier unabhängige Zentrifugalaufweitungskonstanten, vgl. J. M. DOWLING, J. Mol. Spectr. 6, 550 [1961].

Tab. 1. Übersicht über Modifikationen der Formel (2) für verschiedene Molekültypen und Auswahl von Rotationslinien.

<sup>4</sup> Das Rechenprogramm ist für die elektronische Rechanlage Siemens 2002 in „Prosa“-Code mit doppelter Wortlänge (20 Stellen) geschrieben. Es steht interessierten Benutzern auf Rückfrage zur Verfügung.

<sup>5</sup> Diesen Programmteil verdanken wir Herrn R. PETER.

<sup>6</sup> E. DURAND, Solutions Numériques des Equations Algébriques, Bd. II. Masson et Cie., Paris 1961.

<sup>7</sup> R. REDHEFFER, Quart. J. Appl. Mathem. 6, 342 [1948].

<sup>8</sup> Diskussion von Lösungsfehlern bei P. S. DWYER, Linear Computations, John Wiley & Sons, New York 1951.

Molekül	Fall	Linien- anzahl	$J_{\max}$	$K_{+\max}$	$\sigma$ kHz	$ D $	$ N $	$ \overline{\Delta\nu_z} _{\min}$ MHz	$ r_i _{\max}$	$ x_k(A_k) _{\min}$	$ \varepsilon _{\max}$
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	1	34	13	4	16,4	$3 \cdot 10^{-28}$	28	—	$6 \cdot 10^{-13}$	$10^5$	$10^{17}$
	8	34	13	4	16,4	$3 \cdot 10^{-14}$	23	0,9	$3 \cdot 10^{-17}$	11	$6 \cdot 10^{-2}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	1	33	13	4	37,4	$5 \cdot 10^{-34}$	43	4,0	$1 \cdot 10^{-15}$	90	$10^{21}$
	8	33	13	4	37,1	$6 \cdot 10^{-23}$	35	2,1	$9 \cdot 10^{-16}$	300	$4 \cdot 10^{10}$
	1	98	27	5	133,0	$1 \cdot 10^{-27}$	31	17,0	$2 \cdot 10^{-16}$	5	$4 \cdot 10^{12}$
	8	98	27	5	79,5	$2 \cdot 10^{-15}$	27	22,7	$3 \cdot 10^{-15}$	50	$2 \cdot 10^2$

Tab. 2. Kennzahlen verschiedener Analysen der Zentrifugalaufweitung von Dimethylsulfoxyd-d<sub>6</sub> und Dimethylsulfoxyd. Die Auswahl der Übergänge der ersten vier Analysen ist bis auf eine Linie gleich.

$$|\varepsilon| \leq \left| \frac{R}{D} \right| \left( \frac{N}{n-1} \right)^{(n-1)/2}, \quad (3)$$

deren rechte Seite wir bei Abschätzungen von Größenordnungen durch  $\frac{|r_i|_{\max}}{|D|} \left( \frac{N}{n-1} \right)^{(n-1)/2}$  ersetzen, wobei  $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n)$  der Fehlervektor der Lösung  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  und  $R = (r_1, r_2, \dots, r_n)$  ist.

Die Anwendung des Rechenprogramms auf die nichtplanaren Moleküle Aceton-d<sub>6</sub> (Anm.<sup>9</sup>), Dimethylsulfid<sup>10</sup>, Dimethylsulfoxyd und Dimethylsulfoxyd-d<sub>6</sub> führte zu dem Ergebnis, daß die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen, ausgedrückt durch die Standardabweichung  $\sigma$ , vorzüglich ist (vgl. Tab. 2 und Anm.<sup>9, 10</sup>). Aber die nach (3) abgeschätzte Genauigkeit der Lösungen  $A_i$  war so schlecht, daß sie um viele Größenordnungen falsch sein konnten, was sich leicht verifizieren läßt, wenn man in (3) die repräsentativen Werte einsetzt:  $N = 30$ ,  $|D| = 10^{-26}$ ,  $|R| = 10^{-16}$ ,  $n = 9$  und bedenkt, daß  $|x_i|_{\min} = 5$  ist. Eine physikalische Diskussion so ungenauer Größen wäre sinnlos.

Wir beobachten, daß sich der Wert der Determinante  $D$  um Größenordnungen erhöht, wenn man entweder  $(A+C)/2$ ,  $(A-C)/2$  und  $\kappa$  oder nur  $\kappa$  fest vorgibt und die verbleibenden 6 bzw. 8 Unbekannten bestimmt. Variiert man dann die vorgegebenen Größen  $(A+C)/2$ ,  $(A-C)/2$  und  $\kappa$  oder nur  $\kappa$ , so erhält man für  $\sigma$  eine Hyperfläche über den Koordinaten  $(A+C)/2$ ,  $(A-C)/2$  und  $\kappa$  oder eine Kurve über  $\kappa$  (Abb. 1 und 2), deren Minimum das Anpassungsoptimum angibt. Das Programm enthält diese beiden Möglichkeiten als Fälle 7 und 8 der Tab. 1, wobei Fall 8 eine weit geringere Anzahl von Rechengängen erfordert. In den Abbildungen (Fall 8) sind neben  $\sigma$  noch  $A_i$  [ $i = 1, \dots, 6$ ]  $(A+C)/2$ ,  $(A-C)/2$ ,  $\overline{\Delta\nu_z}$  als Funktionen von  $\kappa$

angegeben. Überraschend ist der fast gemeinsame Nullpunkt der Funktionen  $A_i(\kappa)$  in der Nähe des Minimums von  $\sigma(\kappa)$ . Nimmt man die in den Abbildungen angegebenen Meßgenauigkeiten an, so erhält man durch statistisches Anbringen von Meßfehlern an die gemessenen Frequenzen (Fehlerrsimulation) einen Fehlerbereich in  $\kappa$ , der, auf die  $A_i(\kappa)$  übertragen, Sätze von  $A_i(\kappa)$  zuläßt, die innerhalb des Meßfehlers nicht unterscheidbare gute Anpassungen bewirken, obwohl sich die verschiedenen Sätze der  $A_i(\kappa)$  um Größenordnungen unterscheiden können. Damit sind die Erfahrungen der Rechnungen für den Fall 1 etwas erhellt, denn der Fall 8 unterscheidet sich von Fall 1 nur dadurch, daß im Fall 1 das Anpassungsoptimum direkt aufgesucht wird.

Wie aus den Abbildungen ebenfalls zu ersehen ist, sind die Fehlerbereiche von  $(A+C)/2$ ,  $(A-C)/2$  und  $\kappa$  so beträchtlich, daß eine berechnete geometrische Struktur des Moleküls über die gewöhnlich angenommenen Fehlergrenzen hinaus beeinflußt wird.

Das Minimum der Kurve  $\overline{\Delta\nu_z}(\kappa)$ , die den mittleren Beitrag der Zentrifugalaufweitung pro Linie angibt, kann man als Maß für die Information über die Zentrifugalaufweitung betrachten, die in den jeweils behandelten Spektren enthalten ist.

Für ein starres Molekülmodell, dessen Spektrum also keine Zentrifugalaufweitung enthält, wurde für folgende Werte, die also Null sein sollten, berechnet:  $\overline{\Delta\nu_z}(\kappa)_{\min} = 5,80 \cdot 10^{-6}$  MHz,  $A_i < A_4 = 1,7 \cdot 10^{-8}$ . Die Werte  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$  wurden auf die zehn eingegebenen Stellen bei einem Wert der Determinante  $D = 6 \cdot 10^{-23}$  reproduziert.

Bei einer willkürlichen Wahl von 98 Linien des Dimethylsulfoxydes mit  $J_{\max} = 27$  und  $K_{+\max} = 5$  ergab sich ein bedeutend höherer Wert von  $\overline{\Delta\nu_z}(\kappa)_{\min}$ . Der Wert von  $D$  ist ebenfalls beträcht-

<sup>9</sup> F. MÖNNIG, Diplomarbeit, Freiburg 1963.

<sup>10</sup> H. DREIZLER U. H. D. RUDOLPH, unveröffentlicht.

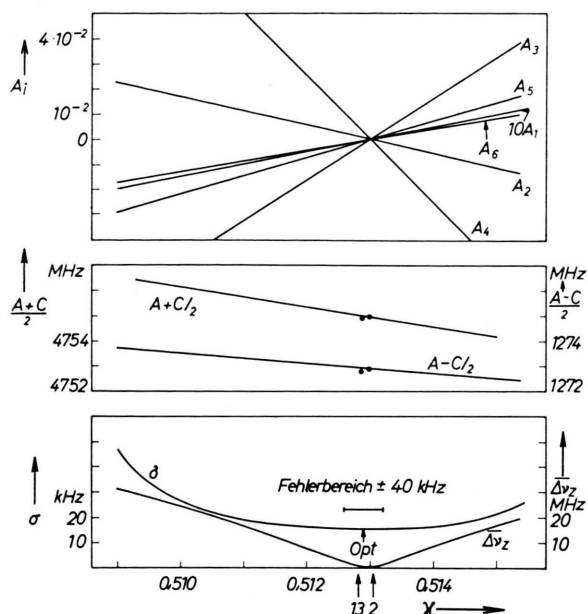


Abb. 1. Abhängigkeit der Zentrifugalaufweitungsparameter  $A_i$ , der Rotationskonstanten  $A$  und  $C$ , der mittleren Zentrifugalaufweitung  $\Delta\nu_z$  und des Anpassungsfehlers  $\sigma$  vom Asymmetrieparameter  $\chi$  für 34 Linien (Tab. 4) des Dimethylsulfoxyd- $d_6$ . Die Fehler nach Abschätzung (3) liegen unter 5%, die Simulierung der Meßgenauigkeit mit  $\pm 40$  kHz bringt einen weiten Fehlerbereich. Die Pfeile, mit Opt., 2 und 13 bezeichnet, geben  $\chi$ -Werte des Anpassungsoptimums (0,51291), für Analysen nach dem starren Molekülmodell mit 7 Linien  $J \leq 2$  ( $\chi=0,51300$ ) und 34 Linien  $J \leq 13$  ( $\chi=0,51288$ ).  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$  sind bei den Analysen nach dem starren Molekülmodell durch Punkte angedeutet.

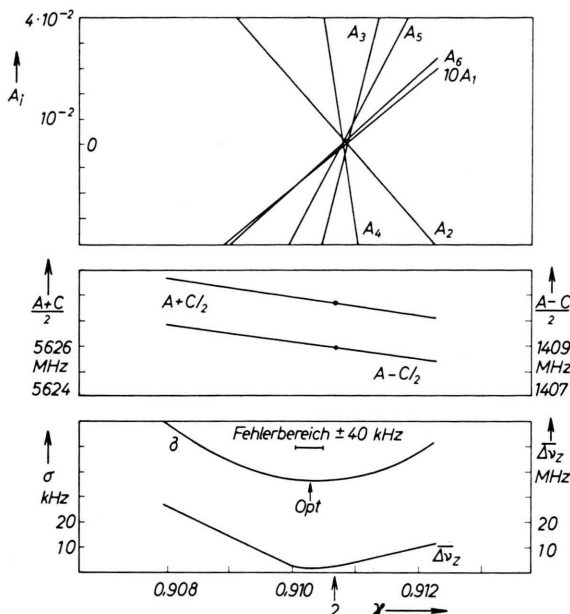


Abb. 2. Abhängigkeit der Zentrifugalaufweitungsparameter  $A_i$ , der Rotationskonstanten  $A$  und  $C$ , der mittleren Zentrifugalaufweitung  $\Delta\nu_z$  und des Anpassungsfehlers  $\sigma$  vom Asymmetrieparameter  $\chi$  für 33 Linien (Tab. 5) des Dimethylsulfoxyds. Die Fehler nach Abschätzung (3) sind überaus hoch (vgl. Tab. 2), die Simulierung der Meßgenauigkeit mit  $\pm 40$  kHz bringt einen weiten Fehlerbereich. Die Pfeile, mit Opt. und 2 bezeichnet, geben  $\chi$ -Werte des Anpassungsoptimums ( $\chi=0,91031$ ) und für eine Analyse nach dem starren Molekülmodell mit 6 Linien  $J \leq 2$  ( $\chi=0,91073$ ).  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$  sind bei den Analysen nach dem starren Molekülmodell durch Punkte angedeutet.

lich höher, was verständlich ist, da der Wert der GRAMschen Determinante<sup>11</sup>  $D$  als Summe positiver Zahlen gegeben ist, deren Anzahl mit  $\binom{q}{n}$  steigt. Die Ergebnisse gibt Abb. 3. Die Fehler sind in gleicher Weise wie bei den Abb. 1 und 2 berechnet und simuliert. Der Verlauf der  $A_i$  ist bis auf maximal 1%, der von  $(A+C)/2$ ,  $(A-C)/2$  ist bis auf maximal 10 kHz dem in Abb. 2 gleich, weshalb auf eine erneute Wiedergabe in Abb. 3 verzichtet wurde.

Trotz der noch erheblichen Fehler nach Abschätzung mit (3) geben wir in Tab. 3 die Ergebnisse der Zentrifugalanalyse für Dimethylsulfoxyd entsprechend Abb. 3.

Der Gang der Ableitung von Fehlerformel (3), die erwähnten Rechnungen an dem starren Molekülmodell, die Übereinstimmungen der Analyse für 33 und 98 Linien und der analoge Verlauf der  $A_i$  bei  $(CD_3)_2SO$  und  $(CH_3)_2SO$  ermutigen uns zu der Annahme, daß die Abschätzungen mit (3) beson-

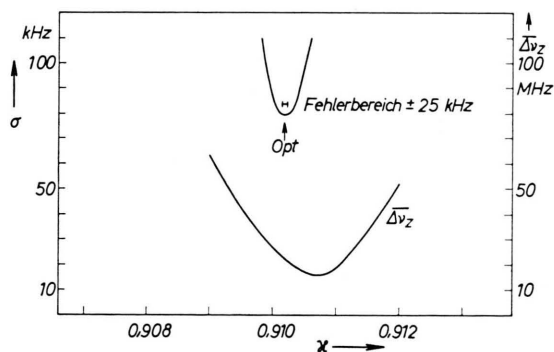


Abb. 3. Abhängigkeit der mittleren Zentrifugalaufweitung  $\Delta\nu_z$  und des Anpassungsfehlers  $\sigma$  vom Asymmetrieparameter  $\chi$  für 98 Linien des Dimethylsulfoxyds (Tab. 5). Die  $A_i$  sind bis auf max. 1%,  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$  bis auf max. 10 kHz den in Abb. 2 gegebenen Werten gleich. Fehlerabschätzung siehe Tab. 3. Der Pfeil, mit Opt. bezeichnet, gibt den Optimalwert für den Asymmetrieparameter  $\chi$  ( $\chi=0,91020$ ).

<sup>11</sup> YU. V. LINNIK, Method of Least Squares and Principles of the Theory of Observations, Pergamon Press, Oxford 1961, S. 25.

$(A + C)/2$	5,627883 GHz (5,627658)	$(A - C)/2$	1,409083 GHz (1,408876)	$\kappa$	0,91020 (0,91073)
$A_1$	$-1,39409 \cdot 10^{-3}$	$\pm 5\%$	$\pm 7\%$	$\tau'_{xxxx}$	$+3,9739$ MHz
$A_2$	$+1,94492 \cdot 10^{-2}$	$4\%$	$5\%$	$\tau'_{yyyy}$	$-0,0295$ MHz
$A_3$	$+6,78358 \cdot 10^{-2}$	$150\%$	$5\%$	$\tau'_{zzzz}$	$-0,0047$ MHz
$A_4$	$+9,67433 \cdot 10^{-2}$	$5\%$	$6\%$	$\tau'_{xxzz}$	$+0,0164$ MHz
$A_5$	$-2,76252 \cdot 10^{-2}$	$125\%$	$7\%$	$\tau'_{yyzz}$	$+0,7569$ MHz
$A_6$	$-1,38720 \cdot 10^{-2}$	$5\%$	$7\%$	$\tau'_{xxzz}$	$-0,8086$ MHz

Tab. 3. Ergebnisse einer Zentrifugalaufweitungsanalyse nach Fall 8 von 98 Linien (nach Tab. 5) des Dimethylsulfoxyds. Die  $\tau'_{ijkl}$  sind aus den  $A_i$  berechnet. Die Einheiten der  $A_i$  ergeben sich, wenn man Frequenzen und Energien in GHz, Drehimpulse in Einheiten von  $\hbar$  mißt. In der ersten Fehlerspalte ist eine Abschätzung nach (3), in der zweiten eine Abschätzung nach dem Fehlerintervall der Abb. 3 für eine simulierte Meßgenauigkeit von  $\pm 25$  kHz gegeben. In Klammern sind Werte einer Analyse nach dem Modell eines starren Moleküls für Linien mit  $J \leq 2$  angeführt \*. Die hohe Stellenzahl ist notwendig, um die Rechnungen zu reproduzieren. Die Korrektur entsprechend Formel (34) <sup>1</sup> ist nicht ausgeführt, da nur die  $\tau'$  zugänglich sind.

Übergang $J_{K-K+} - J'_{K'-K'+}$	$\nu_{\text{gem}}$ GHz	$\nu_r$ GHz	$\delta \nu_z$ GHz	$\delta \nu$ GHz
3 <sub>22</sub> — 2 <sub>11</sub>	2,8529603/+1	2,852985076/+1	-4,6408 /-4	-5,67/-6
3 <sub>12</sub> — 2 <sub>21</sub>	2,6066039/+1	2,606580019/+1	7,1534 /-5	8,58/-6
2 <sub>20</sub> — 1 <sub>11</sub>	2,4924588/+1	2,492443812/+1	-7,1371 /-5	2,59/-6
3 <sub>13</sub> — 2 <sub>02</sub>	2,3182514/+1	2,318261519/+1	-2,6232 /-4	-2,60/-5
3 <sub>03</sub> — 2 <sub>12</sub>	2,3038642/+1	2,303875236/+1	-2,1960 /-4	2,38/-5
2 <sub>21</sub> — 1 <sub>10</sub>	2,1565587/+1	2,156571829/+1	-2,8378 /-4	2,39/-5
2 <sub>12</sub> — 1 <sub>01</sub>	1,6474090/+1	1,647408273/+1	-1,5573 /-4	-5,85/-5
2 <sub>02</sub> — 1 <sub>11</sub>	1,5726983/+1	1,572691369/+1	4,2201 /-6	2,88/-5
11 <sub>92</sub> — 11 <sub>83</sub>	1,5202457/+1	1,520261618/+1	-3,6426 /-4	9,64/-6
13 <sub>10,3</sub> — 13 <sub>94</sub>	1,4965858/+1	1,496285231/+1	2,7890 /-3	-5,31/-6
7 <sub>62</sub> — 7 <sub>53</sub>	1,4268549/+1	1,427018205/+1	-1,8363 /-3	-1,76/-6
6 <sub>61</sub> — 6 <sub>52</sub>	1,3634798/+1	1,363719001/+1	-2,5873 /-3	-2,72/-6
6 <sub>52</sub> — 6 <sub>43</sub>	1,3027667/+1	1,302866660/+1	-1,1984 /-3	-1,48/-5
12 <sub>93</sub> — 12 <sub>84</sub>	1,2679489/+1	1,267847529/+1	8,4159 /-4	6,96/-6
10 <sub>82</sub> — 10 <sub>73</sub>	1,2323118/+1	1,232330366/+1	-3,7440 /-4	-1,46/-5
5 <sub>42</sub> — 5 <sub>33</sub>	1,2135668/+1	1,213619026/+1	-7,0008 /-4	-6,41/-6
5 <sub>51</sub> — 5 <sub>42</sub>	1,1671749/+1	1,167326935/+1	-1,6749 /-3	1,02/-5
4 <sub>32</sub> — 4 <sub>23</sub>	1,1563442/+1	1,156360614/+1	-3,1908 /-4	8,39/-6
9 <sub>63</sub> — 9 <sub>54</sub>	1,1406080/+1	1,140766908/+1	-1,7517 /-3	-1,53/-6
11 <sub>83</sub> — 11 <sub>74</sub>	1,1346112/+1	1,134666616/+1	-7,1262 /-4	1,80/-6
3 <sub>22</sub> — 3 <sub>13</sub>	1,1251861/+1	1,125177319/+1	-4,2137 /-5	2,89/-5
10 <sub>73</sub> — 10 <sub>64</sub>	1,0971468/+1	1,097287634/+1	-1,5577 /-3	5,53/-6
3 <sub>12</sub> — 3 <sub>03</sub>	1,0664802/+1	1,066450117/+1	1,2162 /-4	-2,85/-5
9 <sub>72</sub> — 9 <sub>63</sub>	1,0132626/+1	1,013305474/+1	-5,6677 /-4	5,09/-6
4 <sub>22</sub> — 4 <sub>13</sub>	1,0034715/+1	1,003451766/+1	5,4956 /-5	-6,50/-7
4 <sub>41</sub> — 4 <sub>32</sub>	9,991391 /+0	9,992244586/+0	-9,9518 /-4	-4,65/-7
1 <sub>11</sub> — 0 <sub>00</sub>	9,509938 /+0	9,509950256/+0	-7,8497 /-5	3,97/-6
5 <sub>32</sub> — 5 <sub>23</sub>	9,230986 /+0	9,230938301/+0	-7,5824 /-5	6,85/-6
8 <sub>62</sub> — 8 <sub>53</sub>	8,802172 /+0	8,802680395/+0	-6,3182 /-4	8,97/-7
3 <sub>31</sub> — 3 <sub>22</sub>	8,639837 /+0	8,640222393/+0	-5,0439 /-4	3,03/-6
6 <sub>42</sub> — 6 <sub>33</sub>	8,549310 /+0	8,549460510/+0	-2,8736 /-4	-1,60/-5
7 <sub>52</sub> — 7 <sub>43</sub>	8,321966 /+0	8,322356533/+0	-5,1088 /-4	-2,80/-6
2 <sub>21</sub> — 2 <sub>12</sub>	7,637390 /+0	7,637453346/+0	-1,6951 /-4	1,69/-6
2 <sub>11</sub> — 2 <sub>02</sub>	5,904789 /+0	5,904537615/+0	1,5962 /-4	-8,36/-6

Tab. 4. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von Dimethylsulfoxyd-d<sub>6</sub>. Gemessene Frequenzen  $\nu_{\text{gem}}$ . (Meßfehler max. 50 kHz), Frequenzen nach Modell des starren Moleküls  $\nu_r$  [ $(A+C)/2=4,754975$  GHz,  $(A-C)/2=1,272909$  GHz,  $\kappa=0,51291$ ], Beitrag der Zentrifugalaufweitung  $\delta \nu_z$ , Differenz der berechneten und gemessenen Frequenz  $\delta \nu$ .

\* H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforschg. **19 a**, 512 [1964].



Übergang $J_{K-K^+} - J'_{K'-K'^+}$	$\nu_{\text{gem}}$ GHz	$\nu_{\text{r}}$ GHz	$\delta \nu_z$ GHz	$\delta \nu$ GHz
4 <sub>1,4</sub> — 3 <sub>0,3</sub>	3,6504145/+1	3,650467630/+1	— 5,22494/— 4	7,61/— 6
3 <sub>2,2</sub> — 2 <sub>1,1</sub>	3,3765770/+1 *	3,376729603/+1	— 1,53633/— 3	— 1,02/— 5
3 <sub>1,2</sub> — 2 <sub>2,1</sub>	3,3366944/+1 *	3,336593723/+1	1,00267/— 3	— 4,11/— 6
2 <sub>2,0</sub> — 1 <sub>1,1</sub>	3,0590986/+1 *	3,059077994/+1	1,89786/— 4	— 1,50/— 5
3 <sub>1,3</sub> — 2 <sub>0,2</sub>	2,8069145/+1 *	2,806937484/+1	— 2,87313/— 4	— 5,82/— 5
3 <sub>0,3</sub> — 2 <sub>1,2</sub>	2,8064628/+1 *	2,806492378/+1	— 2,46055/— 4	4,89/— 5
25 <sub>25,0</sub> — 25 <sub>24,1</sub>	2,6855504/+1	2,709353198/+1	— 2,38313/— 1	— 2,81/— 4
2 <sub>2,1</sub> — 1 <sub>1,0</sub>	2,5328372/+1 *	2,532969703/+1	— 1,31272/— 3	1,27/— 5
5 <sub>1,4</sub> — 5 <sub>0,5</sub>	2,4784552/+1	2,478508692/+1	— 6,42493/— 4	— 1,03/— 4
23 <sub>23,0</sub> — 23 <sub>22,1</sub>	2,4402572/+1	2,459230438/+1	— 1,89763/— 1	— 2,72/— 5
22 <sub>22,0</sub> — 22 <sub>21,1</sub>	2,3151798/+1	2,332066875/+1	— 1,68833/— 1	4,05/— 5
21 <sub>21,0</sub> — 21 <sub>20,1</sub>	2,1881036/+1	2,203111535/+1	— 1,50000/— 1	8,23/— 5
20 <sub>20,0</sub> — 20 <sub>19,1</sub>	2,0587575/+1	2,072083778/+1	— 1,33153/— 1	1,12/— 4
2 <sub>1,2</sub> — 1 <sub>0,1</sub>	1,9692873/+1 *	1,969336434/+1	— 4,97913/— 4	— 6,95/— 6
2 <sub>0,2</sub> — 1 <sub>1,1</sub>	1,9562768/+1 *	1,956247145/+1	3,24809/— 4	2,78/— 5
15 <sub>13,3</sub> — 15 <sub>12,4</sub>	1,9327578/+1	1,933749092/+1	— 9,89280/— 3	2,30/— 5
4 <sub>2,3</sub> — 4 <sub>1,4</sub>	1,9276240/+1	1,927656203/+1	— 2,84990/— 4	3,99/— 5
4 <sub>1,3</sub> — 4 <sub>0,4</sub>	1,9275737/+1	1,927590724/+1	— 2,80883/— 4	— 1,07/— 4
5 <sub>3,3</sub> — 5 <sub>2,4</sub>	1,9271395/+1	1,927222904/+1	— 8,48741/— 4	— 1,18/— 5
19 <sub>19,0</sub> — 19 <sub>18,1</sub>	1,9269607/+1	1,938779402/+1	— 1,18165/— 1	2,48/— 5
5 <sub>2,3</sub> — 5 <sub>1,4</sub>	1,9268850/+1	1,926962167/+1	— 8,32914/— 4	— 5,83/— 5
6 <sub>4,3</sub> — 6 <sub>3,4</sub>	1,9264115/+1	1,926561251/+1	— 1,50179/— 3	— 1,41/— 6
6 <sub>3,3</sub> — 6 <sub>2,4</sub>	1,9256450/+1	1,925783814/+1	— 1,45655/— 3	— 6,55/— 5
7 <sub>5,3</sub> — 7 <sub>4,4</sub>	1,9254445/+1	1,925668869/+1	— 2,23613/— 3	1,04/— 5
8 <sub>6,3</sub> — 8 <sub>5,4</sub>	1,9242940/+1	1,924598059/+1	— 3,04476/— 3	— 1,30/— 6
7 <sub>4,3</sub> — 7 <sub>3,4</sub>	1,9235329/+1	1,923741064/+1	— 2,12972/— 3	— 4,52/— 5
13 <sub>11,3</sub> — 13 <sub>10,4</sub>	1,9232261/+1	1,924020286/+1	— 7,91123/— 3	3,35/— 5
9 <sub>7,3</sub> — 9 <sub>6,4</sub>	1,9230805/+1	1,923472848/+1	— 3,92130/— 3	5,05/— 6
10 <sub>8,3</sub> — 10 <sub>7,4</sub>	1,9220158/+1	1,922502529/+1	— 4,85870/— 3	1,14/— 5
12 <sub>10,3</sub> — 12 <sub>9,4</sub>	1,9216436/+1	1,922333166/+1	— 6,87224/— 3	2,62/— 5
11 <sub>9,3</sub> — 11 <sub>8,4</sub>	1,9214034/+1	1,921989932/+1	— 5,84727/— 3	2,09/— 5
8 <sub>5,3</sub> — 8 <sub>4,4</sub>	1,9201221/+1	1,920402049/+1	— 2,82798/— 3	— 2,56/— 5
9 <sub>6,3</sub> — 9 <sub>5,4</sub>	1,9148449/+1 *	1,915196558/+1	— 3,52757/— 3	— 8,13/— 6
10 <sub>7,3</sub> — 10 <sub>6,4</sub>	1,9069831/+1 *	1,907404027/+1	— 4,21082/— 3	1,29/— 6
11 <sub>8,3</sub> — 11 <sub>7,4</sub>	1,8956717/+1 *	1,896161013/+1	— 4,87421/— 3	2,17/— 5
12 <sub>9,3</sub> — 12 <sub>8,4</sub>	1,8799446/+1 *	1,880501896/+1	— 5,53791/— 3	3,78/— 5
13 <sub>10,3</sub> — 13 <sub>9,4</sub>	1,8588155/+1 *	1,859446692/+1	— 6,25355/— 3	6,11/— 5
14 <sub>11,3</sub> — 14 <sub>10,4</sub>	1,8314244/+1	1,832142854/+1	— 7,10408/— 3	8,31/— 5
27 <sub>25,2</sub> — 27 <sub>24,3</sub>	1,8282859/+1	1,819301312/+1	9,00854/— 2	2,42/— 4
15 <sub>12,3</sub> — 15 <sub>11,4</sub>	1,7972226/+1	1,798051110/+1	— 8,18781/— 3	9,99/— 5
18 <sub>18,0</sub> — 18 <sub>17,1</sub>	1,7926598/+1	1,803159339/+1	— 1,04878/— 1	1,19/— 4
16 <sub>13,3</sub> — 16 <sub>12,4</sub>	1,7561703/+1	1,757142624/+1	— 9,58220/— 3	1,43/— 4
17 <sub>17,0</sub> — 17 <sub>16,1</sub>	1,6561410/+1	1,665462233/+1	— 9,30975/— 2	1,17/— 4
14 <sub>14,1</sub> — 14 <sub>13,2</sub>	1,5091885/+1	1,514852241/+1	— 5,65435/— 2	9,60/— 5
13 <sub>13,1</sub> — 13 <sub>12,2</sub>	1,4195998/+1	1,424405901/+1	— 4,80042/— 2	5,88/— 5
7 <sub>6,2</sub> — 7 <sub>5,3</sub>	1,3915032/+1 *	1,391805641/+1	— 3,00008/— 3	2,64/— 5
5 <sub>4,2</sub> — 5 <sub>3,3</sub>	1,3811486/+1 *	1,381269641/+1	— 1,17660/— 3	3,58/— 5
15 <sub>15,0</sub> — 15 <sub>14,1</sub>	1,3795329/+1	1,286850922/+1	— 7,30807/— 2	1,01/— 4
4 <sub>3,2</sub> — 4 <sub>2,3</sub>	1,3788393/+1 *	1,378899997/+1	— 5,75731/— 4	3,33/— 5
3 <sub>2,2</sub> — 3 <sub>1,3</sub>	1,3776961/+1 *	1,377717043/+1	— 1,41519/— 4	6,99/— 5
3 <sub>1,2</sub> — 3 <sub>0,3</sub>	1,3755717/+1 *	1,375551248/+1	5,85832/— 5	— 1,43/— 4
4 <sub>2,2</sub> — 4 <sub>1,3</sub>	1,3724686/+1 *	1,372464251/+1	9,90684/— 6	— 3,15/— 5
5 <sub>3,2</sub> — 5 <sub>2,3</sub>	1,3664857/+1 *	1,366469640/+1	1,40535/— 4	— 1,80/— 5
6 <sub>4,2</sub> — 6 <sub>3,3</sub>	1,3564458/+1 *	1,356388506/+1	5,25710/— 4	— 4,52/— 5
19 <sub>18,1</sub> — 19 <sub>17,2</sub>	1,3422824/+1	1,345017543/+1	— 2,74438/— 2	— 9,04/— 5
12 <sub>12,1</sub> — 12 <sub>11,2</sub>	1,3353532/+1	1,339391698/+1	— 4,03429/— 2	4,39/— 5
8 <sub>6,2</sub> — 8 <sub>5,3</sub>	1,3202112/+1 *	1,320002591/+1	2,10581/— 3	2,17/— 5
23 <sub>21,2</sub> — 23 <sub>20,3</sub>	1,3186274/+1	1,314923580/+1	3,68905/— 2	— 1,45/— 4
9 <sub>7,2</sub> — 9 <sub>6,3</sub>	1,2931025/+1 *	1,292792314/+1	3,14098/— 3	4,10/— 5
10 <sub>8,2</sub> — 10 <sub>7,3</sub>	1,2604742/+1 *	1,260066124/+1	4,12908/— 3	5,02/— 5
11 <sub>11,1</sub> — 11 <sub>10,2</sub>	1,2568902/+1 *	1,260241878/+1	— 3,34929/— 2	2,57/— 5
14 <sub>14,0</sub> — 14 <sub>13,1</sub>	1,2422247/+1	1,248664045/+1	— 6,43185/— 2	7,67/— 5
22 <sub>20,2</sub> — 22 <sub>19,3</sub>	1,2299760/+1	1,227338340/+1	2,62362/— 2	— 1,38/— 4

Tab. 5.

Übergang $J_{K-K^+} - J'_{K'-K^+}$	$\nu_{\text{gom}}$ GHz	$\nu_r$ GHz	$\delta \nu_z$ GHz	$\delta \nu$ GHz
11 <sub>9,2</sub> - 11 <sub>8,3</sub>	1,2236177/+ 1 *	1,223133262/+ 1	4,89076/- 3	4,82/- 5
18 <sub>17,1</sub> - 18 <sub>16,2</sub>	1,2142044/+ 1	1,216704385/+ 1	- 2,50982/- 2	- 9,65/- 5
21 <sub>19,2</sub> - 21 <sub>18,3</sub>	1,1592701/+ 1	1,157479606/+ 1	1,77881/- 2	- 1,15/- 4
13 <sub>11,2</sub> - 13 <sub>10,3</sub>	1,1456357/+ 1	1,145112496/+ 1	5,27564/- 3	4,53/- 5
1 <sub>1,1</sub> - 0 <sub>0,0</sub>	1,1255350/+ 1 *	1,125576534/+ 1	- 4,12031/- 4	3,33/- 6
9 <sub>9,1</sub> - 9 <sub>8,2</sub>	1,1186892/+ 1	1,120899691/+ 1	- 2,20121/- 2	9,44/- 5
14 <sub>12,2</sub> - 14 <sub>11,3</sub>	1,1098264/+ 1	1,109335045/+ 1	4,91170/- 3	- 1,80/- 7
13 <sub>13,0</sub> - 13 <sub>12,1</sub>	1,1081813/+ 1	1,113795989/+ 1	- 5,60764/- 2	7,20/- 5
20 <sub>18,2</sub> - 20 <sub>17,3</sub>	1,1065592/+ 1	1,105386242/+ 1	1,15915/- 2	- 1,36/- 4
17 <sub>16,1</sub> - 17 <sub>15,2</sub>	1,0979460/+ 1	1,100200742/+ 1	- 2,26600/- 2	- 1,11/- 4
15 <sub>13,2</sub> - 15 <sub>12,3</sub>	1,0799724/+ 1	1,079536437/+ 1	4,38186/- 3	2,38/- 5
19 <sub>17,2</sub> - 19 <sub>16,3</sub>	1,0713178/+ 1	1,070566280/+ 1	7,46872/- 3	- 4,48/- 5
8 <sub>8,1</sub> - 8 <sub>7,2</sub>	1,0594531/+ 1	1,061181968/+ 1	- 1,72945/- 2	- 4,26/- 6
16 <sub>14,2</sub> - 16 <sub>13,3</sub>	1,0588731/+ 1	1,058475843/+ 1	3,97909/- 3	8,11/- 6
18 <sub>16,2</sub> - 18 <sub>15,3</sub>	1,0525991/+ 1	1,052087160/+ 1	5,09760/- 3	- 2,02/- 5
7 <sub>7,1</sub> - 7 <sub>6,2</sub>	1,0069578/+ 1	1,008276053/+ 1	- 1,32095/- 2	- 2,55/- 5
6 <sub>6,1</sub> - 6 <sub>5,2</sub>	9,612492 /+ 0 *	9,622187657/+ 0	- 9,72429/- 3	- 2,72/- 5
15 <sub>14,1</sub> - 15 <sub>13,2</sub>	9,077625 /+ 0	9,094436575/+ 0	- 1,69250/- 2	- 1,12/- 4
4 <sub>4,1</sub> - 4 <sub>3,2</sub>	8,900682 /+ 0 *	8,905101407/+ 0	- 4,43056/- 3	- 9,83/- 6
3 <sub>3,1</sub> - 3 <sub>2,2</sub>	8,644356 /+ 0 *	8,646980427/+ 0	- 2,56590/- 3	5,98/- 5
11 <sub>11,0</sub> - 11 <sub>10,1</sub>	8,591558 /+ 0	8,632193563/+ 0	- 4,06543/- 2	- 1,75/- 5
2 <sub>2,1</sub> - 2 <sub>1,2</sub>	8,453292 /+ 0 *	8,454499032/+ 0	- 1,19014/- 3	1,81/- 5
14 <sub>13,1</sub> - 14 <sub>12,2</sub>	8,356329 /+ 0	8,369922115/+ 0	- 1,36650/- 2	- 7,06/- 5
2 <sub>1,1</sub> - 2 <sub>0,2</sub>	8,080377 /+ 0 *	8,079249249/+ 0	1,10749/- 3	- 1,90/- 5
3 <sub>2,1</sub> - 3 <sub>1,2</sub>	7,911510 /+ 0	7,909612055/+ 0	1,88567/- 3	- 1,10/- 5
13 <sub>12,1</sub> - 13 <sub>11,2</sub>	7,789385 /+ 0	7,799585516/+ 0	- 1,03098/- 2	- 1,08/- 4
4 <sub>3,1</sub> - 4 <sub>2,2</sub>	7,708091 /+ 0	7,705415096/+ 0	2,67770/- 3	2,94/- 6
5 <sub>4,1</sub> - 5 <sub>3,2</sub>	7,488680 /+ 0	7,485070541/+ 0	3,29800/- 3	- 3,10/- 4
10 <sub>10,0</sub> - 10 <sub>9,1</sub>	7,486040 /+ 0	7,519508570/+ 0	- 3,34641/- 2	5,58/- 6
12 <sub>11,1</sub> - 12 <sub>10,2</sub>	7,370970 /+ 0	7,377877520/+ 0	- 7,02558/- 3	- 1,16/- 4
7 <sub>6,1</sub> - 7 <sub>5,2</sub>	7,088791 /+ 0	7,085478047/+ 0	3,28845/- 3	- 2,34/- 5
8 <sub>7,1</sub> - 8 <sub>6,2</sub>	6,956698 /+ 0	6,954275876/+ 0	2,39389/- 3	- 2,71/- 5
10 <sub>9,1</sub> - 10 <sub>8,2</sub>	6,939623 /+ 0	6,940893086/+ 0	- 1,30915/- 3	- 3,80/- 5
9 <sub>8,1</sub> - 9 <sub>7,2</sub>	6,900321 /+ 0	6,899439442/+ 0	8,46259/- 4	- 3,42/- 5
9 <sub>9,0</sub> - 9 <sub>8,1</sub>	6,497341 /+ 0	6,524090043/+ 0	- 2,67526/- 2	- 2,61/- 6

Tab. 5. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von Dimethylsulfoxyd. Gemessene Frequenzen  $\nu_{\text{gem}}$ . (Meßfehler max. 50 kHz), Frequenzen nach Modell des starren Moleküls  $\nu_r$  [ $(A+C)/2=5,627883$  GHz,  $(A-C)/2=1,409083$  GHz,  $\kappa=0,91020$ ], Beitrag der Zentrifugalaufweitung  $\delta \nu_z$ , Differenz der berechneten und gemessenen Frequenz  $\delta \nu$ . Auswahl für die Analyse von 33 Linien ist mit \* bezeichnet.

ders für die Inkremente  $\delta(A+C)/2$  und  $\delta(A-C)/2$  weit überhöhte Fehler liefern.

Die Anwendung des Rechenprogramms auf planare Moleküle, wie Sauerstoffdifluorid OF<sub>2</sub> (Anm.<sup>3</sup>), Schwefeldioxyd-O<sup>18</sup> SO<sub>2</sub><sup>18</sup> (Anm.<sup>12</sup>), Furan C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O (Anm.<sup>13</sup>), Carbonylfluorid COF<sub>2</sub> (Anm.<sup>14</sup>), m-Fluorchlorbenzol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (Anm.<sup>15</sup>), Benzonitril C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN (Anm.<sup>16</sup>), deren Spektren wir alle der Literatur entnehmen, brachten vier Zentrifugalaufweitungskonstanten  $\tau_{ijkl}$ , die nach der Abschätzung (3) auf ein bis zwei Stellen genau sein dürften und

innerhalb dieser Stellen mit Rechnungen von PIERCE für OF<sub>2</sub> und von HEMPTINNE für SO<sub>2</sub><sup>18</sup> übereinstimmen. Die Ergebnisse für die übrigen Moleküle wollen wir gegebenenfalls später veröffentlichen, wenn die Rechnungen mit einer größeren Zahl von Linien wiederholt werden können, was auch hier nach den Ergebnissen beim (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO ratsam erscheint.

Im folgenden wollen wir einige Argumente zur Diskussion stellen, die Hinweise auf die erwähnten Schwierigkeiten bringen könnten, ohne daß sie zu einem endgültigen Schluß führen.

<sup>12</sup> M. DE HEMPTINNE, R. VAN RIET, A. DEFOSSEZ, F. BRUYNINCKX u. P. DACHELET, Ann. Soc. Sci., Bruxelles 77, 163 [1963].

<sup>13</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD, J. RASTRUP-ANDERSEN u. M. SCHOTTLÄNDER, J. Mol. Spectr. 9, 124 [1962]. — B. BAK, L. HANSEN u. J. RASTRUP-ANDERSEN, Disc. Faraday Soc. 19, 30 [1955].

<sup>14</sup> V. W. LAURIE, D. T. PENCE u. R. H. JACKSON, J. Chem. Phys. 37, 2995 [1962].

<sup>15</sup> A. RACHMAN, Ark. Fys. 23, 291 [1962].

<sup>16</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. 37, 2027 [1962].

Dimethylsulfid ( $\kappa \approx -0,68$ ), Aceton- $d_6$  ( $\kappa \approx 0$ ) haben verhältnismäßig geringe Massen (4 Wasserstoffatome) außerhalb der Ebene, Dimethylsulfoxyd ( $\kappa \approx 0,91$ ) ist nahe dem symmetrischen Grenzfall. Da in beiden Grenzfällen die aus (1) abgeleiteten Formeln vier bzw. drei Zentrifugalkonstanten enthalten, könnte eine „quasi“-lineare Abhängigkeit in der Nähe der Grenzfälle für (1) existieren. Der höhere Wert von  $D$  für Dimethylsulfoxyd- $d_6$  ( $\kappa \approx 0,5$  nichtplanar) bei fast gleicher Linienauswahl könnte darauf hinweisen.

Die gegebenen Analysen stützten sich vornehmlich auf  $\Delta J = 0$ -Linien, die verwendeten  $\Delta J = 1$ -Linien haben vergleichsweise geringe  $J$ -Werte. Die Anwendung des Falls 2 des Programms brachte aber kaum eine Änderung der Genauigkeiten.

Weiter ist schwer abzuschätzen, ob die von KIVELSON und WILSON angewendete erste Näherung ausreicht. Der Störoperator<sup>1</sup>  $H_1'$  könnte in höherer Ordnung berücksichtigt oder selbst modifiziert werden<sup>3</sup>. Das Ansteigen des Optimums von  $\sigma(\kappa)$  in Abb. 3 im Vergleich zu Abb. 2 könnte als Hinweis darauf gedeutet werden.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß für praktische spektroskopische Arbeiten das Pro-

gramm in allen Fällen 1 bis 6 noch einen großen Nutzen hat, da man mit ihm Zuordnungen prüfen und fehlerhafte Messungen feststellen kann. Der iterative Prozeß reagiert empfindlich, häufig mit Divergenz, auf derartige Fehler und die auf Grund der Analyse neu berechneten Linien sind dann nicht bei den vorausberechneten Frequenzen zu finden. Sind die  $J$ -Werte der Übergänge nicht zu hoch, so läßt es sich besonders bei den Fällen 5 und 6 vertreten, alle denkbaren Zuordnungen für mindestens drei oder mindestens zwei Linien probeweise zu rechnen. Damit wird die Zuordnung des Rotationspektrums eines asymmetrischen Kreiselers erheblich beschleunigt.

Wir danken unserem verstorbenen Lehrer Herrn Professor Dr. W. MAIER für sein ermutigendes Interesse und stetige Förderung, Herrn Professor Dr. NITSCHKE und Herrn Dr. GEIS für Diskussionen über die mathematischen Probleme, dem Institut für Angewandte Mathematik der Universität Freiburg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit, die umfangreichen numerischen Rechnungen ausführen zu können. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft gab uns außerdem personelle und sachliche Unterstützung. Herrn Dipl.-Phys. R. PETER danken wir für die Zusammenarbeit bei den umfangreichen Programmierarbeiten, Fräulein M. HAAS für Hilfe bei der Meßarbeit.