

## Verallgemeinerung der „Bootstrap-Methode“

HELMUT DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **20 a**, 297—301 [1965]; eingegangen am 26. November 1964)

Es wird die Verallgemeinerung einer Rechenmethode für Moleküle mit zwei gehindert drehbaren Gruppen zur Bestimmung gewisser Störsummen gegeben, die zur Analyse einer Torsionsfeinstruktur notwendig sind. Die Methode beruht auf der Unabhängigkeit dieser Störsummen von der Asymmetrie des Moleküls und der Periodizität der Eigenwerte von MATHIEUSCHEN Differentialgleichungen mit nicht-periodischen Randbedingungen.

Die Torsionsfeinstruktur der Rotationsspektren von Molekülen mit zwei Methylgruppen gestattet die Bestimmung des Hinderungspotentials der internen Rotation. Die Auswertung benötigt allerdings die Kenntnis gewisser Störsummen, die bei der allgemein erforderlichen hohen Ordnung der Störungsrechnung (bis 6. Ordnung) überaus langwierig zu berechnen sind.

Hier wird eine Methode vorgeschlagen, diese Rechnungen zu vereinfachen. Sie ist eine Verallgemeinerung der von HERSCHBACH<sup>1</sup> für Moleküle mit einer Methylgruppe (Einkreis) angegebenen „bootstrap method“<sup>2</sup> für Moleküle mit zwei Methylgruppen (Zweikreis). Bei diesem Molekültyp tritt zunächst noch eine Wechselwirkung der internen Rotation (Torsion) der beiden Methylgruppen auf (Torsions-Torsions-Wechselwirkung, top-top-interaction), die im unten genannten HAMILTON-Operator (1) durch die Koeffizienten  $F'$ ,  $V_{12}$ ,  $V_{12}'$ ,  $V_{12}''$  gekennzeichnet ist.  $F'$  läßt sich aus der Struktur und den Atommassen des Moleküls berechnen. Die Koeffizienten  $V_{12}$ ,  $V_{12}'$  und  $V_{12}''$  verbleiben zusammen mit  $V_N$ , das schon bei Molekülen mit einer Methylgruppe auftritt, als Bestimmungsstücke der Analyse. Die hinzugekommenen Koeffizienten  $F'$ ,  $V_{12}$ ,  $V_{12}'$  und  $V_{12}''$  sind die Ursache, daß sich bei Zweikreismolekülen die Störungsrechnung als so kompliziert erweist<sup>3</sup>.

Wir gehen aus von dem üblichen Modell, bei dem an einen starren asymmetrischen Rumpf zwei in sich starre, aber behindert drehbare symmetrische Kreise angebracht sind. Sie werden als gleich angenommen und sollen beide durch ein gleichartiges Hinderungs-

potential beeinflusst werden. Der HAMILTON-Operator  $H$  ist<sup>1</sup>

$$H = H_r + F(p_1 - P_1)^2 + F(p_2 - P_2)^2 + F'\{(p_1 - P_1)(p_2 - P_2) + (p_2 - P_2)(p_1 - P_1)\} + \frac{1}{2}V_N(1 - \cos N\alpha_1) + \frac{1}{2}V_N(1 - \cos N\alpha_2) + V_{12}\cos N\alpha_1\cos N\alpha_2 + V_{12}'\sin N\alpha_1\sin N\alpha_2 + V_{12}''(\cos N\alpha_1\sin N\alpha_2 \pm \cos N\alpha_2\sin N\alpha_1). \quad (1)$$

(Für Methylgruppen ist  $N = 3$ .)

Der Term  $V_{12}''$  tritt nur bei Molekülen auf, bei denen die Achsen der internen Rotation nicht in einer Symmetrieebene liegen<sup>4</sup> [Beispiel  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ; + bei  $C_2$ , - bei  $C_{1v}$ -Konfigurationssymmetrie, sonst entfällt er, Beispiel  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ]. Die Bezeichnungen entsprechen denen von HERSCHBACH<sup>1</sup> und PIERCE<sup>3</sup>.

Wir nehmen als Basisfunktionen nicht wie gewöhnlich das Produkt aus den Eigenfunktionen des symmetrischen Grenzfalles von  $H_r$  und den Eigenfunktionen der Operatoren

$$F p_i^2 + \frac{1}{2} V_N (1 - \cos N \alpha_i), \quad i = 1, 2,$$

nämlich

$$\psi_{JKM} U_{v_1 \sigma_1}(\alpha_1) U_{v_2 \sigma_2}(\alpha_2), \quad (2)$$

sondern

$$\psi_{JKM} U_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}(\alpha_1, \alpha_2), \quad (3)$$

wo die  $U_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}$  die Eigenfunktionen des Systems der beiden gekoppelten tordierenden symmetrischen Oszillatoren sind. Die Bezeichnung durch die nicht mehr guten Quantenzahlen  $v_1 v_2$  wollen wir beibehalten. Die spezielle Form von  $U_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}$  interessiert

<sup>1</sup> D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

<sup>2</sup> Die Kenntnis der Methode von HERSCHBACH wird bei dieser Darstellung vorausgesetzt.

<sup>3</sup> L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961].

<sup>4</sup> R. PETER, Dissertation Freiburg 1964.



zunächst nicht. Notwendig für das weitere ist aber, daß der Abstand der Torsionsniveaus des gekoppelten tordierenden Systems groß gegen den Abstand der Rotationsniveaus ist. Ist diese Voraussetzung erfüllt, dann läßt sich die VAN VLECK-Transformation in der üblichen Weise zur genäherten  $v$ -Diagonalisierung der mit den Basisfunktionen (3) aufgestellten Matrix des Operators (1) anwenden. Die Matrix ist durch die Wechselwirkung vom Typ  $p_n p_m$  der Gesamtrotation und Torsion nichtdiagonal in  $(v_1 v_2)$ , durch die Asymmetrie des Moleküls nichtdiagonal in  $K$ . Man erhält damit aus (1) den für ein  $v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2$  gültigen effektiven HAMILTON-Operator

$$H_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = H_r + F \sum_{l,n} W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)} (P_1^l P_2^n + P_2^n P_1^l) / 2. \quad (4)$$

Da die Rotationsterme vernachlässigt wurden, sind die Störsummen  $W$  völlig unabhängig von der Asymmetrie des Moleküls, da sich diese nur in den Rotationstermen bemerkbar macht.

Eine dem Einkreiselpunkt analoge Transformation  $2 x_i = N \alpha_i + \pi$  zeigt, daß sich die Differentialgleichung der gekoppelten tordierenden Oszillatoren [Teil des HAMILTON-Operators (1), der nur von  $\alpha_i$  abhängt], auf eine Form bringen läßt, in der nur die dimensionslosen Parameter

$$s = 4 V_N / F N^2, \quad X = F' / F, \quad Y_1 = V_{12} / V_N, \\ Y_2 = V_{12}' / V_N, \quad Y_3 = V_{12}'' / V_N$$

und die Eigenwerte

$$b_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = 4 E_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} / F N^2$$

auftreten. Diese Parameter allein treten in den Störsummen  $W$  auf, wie eine explizite Rechnung ver-

deutlicht. Damit ist eine analoge Eigenschaft der  $W$  wie beim Einkreiselpunkt gegeben.

Im symmetrischen Grenzfall sind die dem Operator (4) entsprechenden Energien

$$W_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = E_r + F \sum_{l,n} W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)} \left( \frac{K I_{a1}}{I_z} \right)^l \left( \frac{K I_{a2}}{I_z} \right)^n, \quad (5) \\ I_{a1} = I_{a2}.$$

Für den Grenzfall ist damit die Störungsrechnung vollständig ausgeführt, denn die Matrix von (1) ist hier auch diagonal in  $K$ . (5) liegt das in Abb. 1 gegebene Modell zugrunde, das durch  $\lambda_{z_1} = \lambda_{z_2} = 1$ ,  $\lambda_x = \lambda_y = 0$  gekennzeichnet ist. [Die Potentialterme aus (1) wurden unverändert übernommen.]

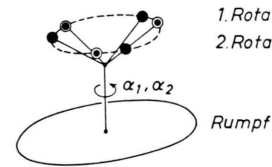


Abb. 1. Fiktiver symmetrischer Grenzfall eines Moleküls mit zwei internen Rotatoren (Methylgruppen).

(5) kann als Potenzreihe in den Variablen, die für später

$$K I_{a_i} / I_z = -\Theta_i N / 2 \pi \quad (6)$$

gesetzt werden, aufgefaßt werden.

Da  $E_r$  unabhängig von den  $\Theta_i$  ist, ist es möglich, die Störsummen  $W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)}$  als Koeffizienten einer Potenzreihe mit den Ableitungen zu identifizieren:

$$F \cdot W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)} = \frac{(-1)^{l+n}}{l! n!} \frac{\partial^{(l+n)} W_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}}{\partial \Theta_1^l \partial \Theta_2^n} \left( \frac{2 \pi}{N} \right)^{l+n} \Big|_{\Theta_1 = \Theta_2 = 0}, \quad (7)$$

speziell

$$W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(0,0)} = \frac{1}{F} E_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} / \Theta_1 = \Theta_2 = 0$$

Unser nächstes Ziel ist zu zeigen, daß  $W_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}$  auch eine doppelt periodische Funktion von  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  ist. Dazu gehen wir aus von dem HAMILTON-Operator (1), dessen kinetischer Anteil im symmetrischen Grenzfall nach Abb. 1 folgende einfache Form erhält:

$$\frac{1}{2} \frac{P_x^2}{I_x} + \frac{1}{2} \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{1}{2} \frac{P_z^2}{I_z - 2 I_a} \\ + F p_1^2 - 2 (F + F') \frac{I_a}{I_z} p_1 p_z \\ + F p_2^2 - 2 (F + F') \frac{I_a}{I_z} p_2 p_z \\ + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1), \quad (8)$$

wobei folgende Abkürzungen verwendet wurden

$$F = \frac{1}{2} \hbar^2 (I_z - I_a) / I_a (I_z - 2 I_a), \\ F' = \frac{1}{2} \hbar^2 / (I_z - 2 I_a), \\ I_{a1} = I_{a2} = I_a, \quad I_x = I_y.$$

Eine verallgemeinerte NIELSEN-Transformation der Form

$$p_1 = p_1' + \frac{I_{x1}}{I_z} P_z', \quad p_2 = p_2' + \frac{I_{a2}}{I_z} P_z', \quad P_z = P_z' \quad (9)$$

gestattet eine Separation in einen Rotations- ( $H_r$ ) und Torsionsanteil ( $H_t$ ).

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2 I_y} (P_x'^2 + P_y'^2) + \frac{1}{2 I_z} P_z'^2 \quad (H_r) \\ & + F p_1'^2 + F p_2'^2 \\ & + F' (p_1' p_2' + p_2' p_1') \\ & + \frac{1}{2} V_N (1 - \cos N \alpha_1) \\ & + \frac{1}{2} V_N (1 - \cos N \alpha_2) \quad (H_t) \\ & + V_{12} \cos N \alpha_1 \cos N \alpha_2 \\ & + V_{12}' \sin N \alpha_1 \sin N \alpha_2 \\ & + V_{12}'' (\cos N \alpha_1 \sin N \alpha_2 \\ & \pm \cos N \alpha_2 \sin N \alpha_1). \end{aligned} \quad (10)$$

Es wurde außerdem

$$P_x' = \cos \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_x + \sin \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_y,$$

$$P_y' = -\sin \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_x + \cos \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_y$$

eingeführt, damit

$$[P_x', p_i'] = 0 \quad \text{und} \quad [P_y', p_i'] = 0.$$

Die Torsions-Torsions-Wechselwirkung bleibt im kinetischen und selbstverständlich auch im potentiellen Anteil erhalten.

Den Transformationen (9) entsprechen in den Winkelgeschwindigkeiten

$$\omega_z' = \omega_z + \frac{I_{x1}}{I_z} \dot{\alpha}_1 + \frac{I_{a2}}{I_z} \dot{\alpha}_2, \quad \dot{\alpha}_1' = \dot{\alpha}_1, \quad \dot{\alpha}_2' = \dot{\alpha}_2 \quad (11)$$

oder im EULERSchen Winkel

$$\chi' = \chi + \frac{I_{x1}}{I_z} \alpha_1 + \frac{I_{a2}}{I_z} \alpha_2. \quad (12)$$

Mit den Definitionen der EULERSchen Winkel für den Molekülrumpf, die erste und zweite Methylgruppe

$$\chi = \chi_R, \quad \alpha_1 = \chi_1 - \chi_R, \quad \alpha_2 = \chi_2 - \chi_R$$

ergibt sich für

$$\chi' = \frac{1}{I_z} (I_{a1} \chi_1 + I_{a2} \chi_2 + (I_z - I_{a1} - I_{a2}) \chi_R). \quad (13)$$

Damit läßt sich jetzt zeigen, um das für (10) zuständige EULERSche Koordinatensystem  $\varphi, \vartheta, \chi'$  etwas zu illustrieren, daß die Komponente des Drehimpulses in Richtung der Molekülachse bezogen auf dieses Koordinatensystem

$$I_{x1} (\dot{\chi}_1 - \dot{\chi}') + I_{a2} (\dot{\chi}_2 - \dot{\chi}') + (I_z - I_{a1} - I_{a2}) (\dot{\chi}_R - \dot{\chi}') = 0. \quad (14)$$

Die Drehimpulskomponenten des Rumpfes und der beiden Methylgruppen kompensieren sich.

Bevor wir die Eigenfunktionen von (10) betrachten, wollen wir deren Randbedingungen aufstellen, die infolge der Transformationen (9), (11) oder (13) komplizierter wurden. Das Modell nach Abb. 1 fordert eine Periodizität in  $\chi_1, \chi_2, \chi_R$ .

$$\psi(\chi_1, \chi_2, \chi_R) = \psi(\chi_1 + 2\pi n_1, \chi_2 + 2\pi n_2, \chi_R + 2\pi n_R). \quad (15)$$

Auf die Variablen  $\chi', \alpha_1', \alpha_2'$  übertragen lautet die Randbedingung:

$$\psi(\chi', \alpha_1', \alpha_2') = \psi\left(\chi' + \frac{2\pi}{I_z} [I_{a1} n_1 + I_{a2} n_2 + (I_z - I_{a1} - I_{a2}) n_R], \alpha_1' + 2\pi(n_1 - n_R), \alpha_2' + 2\pi(n_2 - n_R)\right). \quad (16)$$

Genäherte Eigenfunktionen von (10) lassen sich wie folgt ansetzen.

$$\psi_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = S_{JKM}(\vartheta, \varphi) e^{i K \chi'} M_{K v_1 \sigma_1}(\alpha_1') M_{K v_2 \sigma_2}(\alpha_2'), \quad (17)$$

wobei der erste Teil die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels ( $H_r$ ) sind. Im zweiten Teil sind die  $M_{K v_i \sigma_i}$  nichtperiodische Eigenfunktionen der beiden in (10) enthaltenen MATHEUSchen Differential-Gleichungen. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen ist also vernachlässigt. Man kann mit einer Entwicklung<sup>5</sup>  $\sum_{v_1 v_2} c_{v_1 v_2} \psi_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}$ , mit noch zu bestimmenden  $c_{v_1 v_2}$  zu den exakten Eigenfunktionen  $\hat{\psi}$  der gekoppelten tordierenden Oszillatoren gelangen. Über  $\sigma_1 \sigma_2$  wird nicht summiert, da die (10) entsprechende Matrix in  $\sigma_1 \sigma_2$  diagonal ist. Die  $c_{v_1 v_2}$  hängen aber noch von  $\sigma_1 \sigma_2$  ab.

Nach FLOQUETS Theorem kann man von den  $M$  einen periodischen Anteil

$$P_{v_i \sigma_i}(\alpha_i') = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k^{(v)} \exp\{i(kN + \sigma_i) \alpha_i'\}$$

<sup>5</sup> Bei Verwendung der nach <sup>3</sup> symmetrisierten  $\psi$  laufen die Summationsindizes  $v_1 v_2 = 00, 01, 02, 11, 03, 13, \dots$ .

abspalten, wobei die  $A_k^{(v_i)}$  noch näher zu bestimmen sind. Nach Umordnung sind die exakten Eigenfunktionen, wobei die  $f_i$  reelle Konstanten und unabhängig von  $v_i$  sind,

$$\hat{\psi}_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = S_{JKM}(\vartheta, \varphi) \exp\{i K \chi'\} \exp\{i \alpha_1' f_1\} \exp\{i \alpha_2' f_2\} \sum_{k, j=-\infty}^{\infty} \sum_{v_1 v_2} c_{v_1 v_2} A_k^{(v_1)} A_j^{(v_2)} \exp\{i(k N + \sigma_1) \alpha_1'\} \exp\{i(j N + \sigma_2) \alpha_2'\}. \quad (18)$$

Die Randbedingung (16) führt für die Eigenfunktionen (18) zu der Bedingung

$$\frac{K}{I_z} (I_{a1} n_1 + I_{a2} n_2 + \{I_z - I_{a1} - I_{a2}\} n_R) + f_1 (n_1 - n_R) + f_2 (n_2 - n_R) = n \quad (19)$$

mit  $n, n_1, n_2$  und  $n_R$  ganzen Zahlen. (19) läßt sich mit  $f_i = -K I_{ai}/I_z$  erfüllen.

Für den Torsionsanteil von (18) schreiben wir jetzt

$$\exp\{i \sigma_1' \alpha_1'\} \exp\{i \sigma_2' \alpha_2'\} \sum_{k, j=-\infty}^{\infty} B_{kj} \exp\{i k N \alpha_1'\} \exp\{i j N \alpha_2'\} \quad (20)$$

mit

$$\sigma_i' = \sigma_i - K I_{ai}/I_z, \quad B_{kj} = \sum_{v_1 v_2} c_{v_1 v_2} A_k^{(v_1)} A_j^{(v_2)}.$$

(20) führt mit der Eigenwertgleichung, die  $H_t$  von (10) entspricht, zu einer Rekursionsformel für die  $B_{kj}$ , die komplex ist, falls  $Y_3 \neq 0$ .

$$\begin{aligned} & (Y_2 - Y_1 - i 2 Y_3 \delta c_2) B_{k-1, j-1} + B_{k, j-1} - (Y_2 + Y_1 + i 2 Y_3 \delta c_{1v}) B_{k+1, j-1} \\ & + B_{k-1, j} + \{A - M_k - M_j - 2 X \sqrt{M_k M_j}\} B_{k, j} + B_{k+1, j} \\ & - (Y_2 + Y_1 - i 2 Y_3 \delta c_{1v}) B_{k-1, j+1} + B_{k, j+1} + (Y_2 - Y_1 + i 2 Y_3 \delta c_2) B_{k+1, j+1} = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

mit

$$M_l = \frac{16}{N^2 s} (N l + \sigma'_{ml})^2, \quad \text{wobei} \quad m_l = \begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases} \text{ für } l = \begin{cases} k \\ j \end{cases}, \quad \text{und}$$

$\delta c_2 = 1, \delta c_{1v} = 0$  bei  $c_2$ -Konfigurationssymmetrie,  $\delta c_{1v} = 1, \delta c_2 = 0$  bei  $c_{1v}$ -Konfigurationssymmetrie und Eigenwert

$$A = (4/s) (b_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} - s).$$

Mit verschwindender Torsions-Torsions-Wechselwirkung  $X = Y_1 = Y_2 = Y_3 = 0$  und damit auch

$$B_{kj} = A_k^{(v_1)} A_j^{(v_2)}, \quad A = \lambda_1 + \lambda_2 = \sum_{i=1}^2 \frac{4}{s} \left( b_{v_i \sigma_i} - \frac{s}{2} \right)$$

resultieren zwei unabhängige Rekursionsformeln, die der des Einkreisproblems entsprechen. Die Rekursionsformel (21) führt zu einem unendlichen, homogenen Gleichungssystem, dessen Determinante gleich Null gesetzt die Eigenwerte  $A$  bestimmt.

Die Eigenwerte  $A$  sind Funktionen von  $\sigma_1'$  und  $\sigma_2'$ . Sie sind doppelt periodisch, da sich die Rekursionsformel mit  $\sigma_i' \rightarrow \sigma_i' + N$  reproduziert, weil der Index  $i$  im  $M_i$  von  $-\infty$  bis  $\infty$  läuft. Sie sind gerade Funktionen, da mit  $\sigma_1' \rightarrow -\sigma_1', \sigma_2' \rightarrow -\sigma_2'$  die Rekursionsformel (21) mit  $M_l \rightarrow M_{-l}$  in das konjugiert Komplexe mit negativen Indizes übergeht. Da  $A$  als Eigenwert eines hermiteschen Operators reell ist, ist

$$A(\sigma_1', \sigma_2') = A(-\sigma_1', -\sigma_2').$$

Wir können jetzt ansetzen

$$\begin{aligned} W_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} &= E_r + E_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = E_r + F \frac{N^2}{4} b_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = E_r + F \frac{N^2}{4} \left( \frac{s}{4} A + s \right), \\ W_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} &= E_r + F \frac{N^2}{4} \sum_{l, m=0}^{\infty} (\omega_{lm} \cos l(\Theta_1 - \Theta_{10}) \cos m(\Theta_2 - \Theta_{20}) \\ &\quad + \bar{\omega}_{lm} \sin l(\Theta_1 - \Theta_{10}) \sin m(\Theta_2 - \Theta_{20})) \end{aligned} \quad (22)$$

mit

$$\Theta_i = -\frac{2\pi}{N} \frac{K I_{ai}}{I_z}, \quad \Theta_{i0} = -\frac{2\pi}{N} \sigma_i,$$

da  $H_t$  in (10) symmetrisch bezüglich einer Vertauschung der beiden Methylgruppen ist (Vertauschung der Indizes 1 und 2), ist

$$\omega_{lm} = \omega_{ml}, \quad \bar{\omega}_{lm} = \bar{\omega}_{ml}.$$

Weiter ist  $\bar{\omega}_{lm} = 0$ , wenn  $l=0$  oder  $m=0$ .

Die Gln. (7) und (22) bilden wie bei HERSCHBACH<sup>1</sup> die Gln. (17) und (16) die Basis der Anwendung. Man bestimmt zunächst für eine genügend große Anzahl von Werten  $\Theta_{10}$  und  $\Theta_{20}$  bei  $\Theta_i=0$ , beispielsweise  $\Theta_{10}=0$ ,  $\Theta_{20}=\pi$ ,  $\Theta_{10}=\frac{2}{3}\pi$ ,  $\Theta_{20}=\frac{1}{2}\pi$ , die Eigenwerte  $b_{v_1 v_2 v_3}$  von Systemen tordierender Oszillatoren, gekennzeichnet durch die Parameter

$s, X, Y_1, Y_2, Y_3$ . Unter der Annahme einer guten Konvergenz bricht man (22) nach einigen Gliedern ab und bestimmt die Koeffizienten  $\omega_{lm}$  und  $\bar{\omega}_{lm}$ . Die Störsummen  $W_{v_1 v_2 v_3}^{(l,n)}$  sind dann nach (7) die Ableitungen von (22).

Ich danke Herrn Prof. Dr. M. HAYASHI, University of Hiroshima, Japan, für eine anregende Korrespondenz. Ein von ihm noch nicht veröffentlichtes Manuskript zeigte mir nachträglich, daß er unabhängig die „Bootstrap“-Methode in analoger Weise verallgemeinert hat.

Herrn Dipl.-Phys. F. MÖNNIG danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

## Das Mikrowellenspektrum von Aceton im Torsionsgrundzustand

R. PETER und H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 20 a, 301–312 [1965]; eingegangen am 4. November 1964)

In Erweiterung der Arbeit von SWALEN und COSTAIN wurde das MW-Spektrum von Aceton und Aceton-d<sub>6</sub> im Torsionsgrundzustand vermessen. Die Auswertung der Torsionsaufspaltung mit einer optimalen Anpassung ergab das Hinderungspotential  $V_3$ , Richtung der Drehachsen der Methylgruppen und deren Trägheitsmoment. Der durch die Torsion modifizierte STARK-Effekt wurde untersucht. Das Dipolmoment wurde über die Diagonalisierung der Energiematrix berechnet. Dieses exaktere Verfahren, angewendet auf den asymmetrischen starren Rotator, zeigt Unterschiede zur Störungsrechnung 2. Ordnung nach GOLDEN und WILSON.

Das MW-Spektrum von Aceton und Aceton-d<sub>6</sub> wurde von SWALEN und COSTAIN 1959<sup>1</sup> bearbeitet. Sie geben neben einer Näherungsstruktur erstmals eine Analyse der Torsionsfeinstruktur des Rotationsspektrums eines Moleküls mit zwei behindert drehbaren Methylgruppen. Die Analyse führte zu etwas unterschiedlichen Hinderungspotentialen in  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

In der vorliegenden Arbeit sollte festgestellt werden, ob sich durch die Erweiterung der Störungsrechnung von der 2. auf die 4. Ordnung<sup>2</sup> die Hinderungspotentiale ändern und einander annähern. Da Aceton ein niedriges reduziertes Hinderungspotential  $s$  besitzt und deshalb eine starke Wechselwirkung zwischen der Gesamtrotation des Moleküls und der internen Rotation (Torsion) enthält, war zu erwarten, daß sich hier alle besonderen Eigenschaften eines durch die Torsion gestörten Rotationsspektrums herausstellen würden. Von besonderem Interesse ist

darunter die Änderung des STARK-Effektes gegenüber dem starren Rotator, die sich auf die Bestimmung des Dipolmoments auswirken kann.

### Experimentelle Ergebnisse

Die in Tab. 7 und 8 am Schluß dieser Arbeit angegebenen Linien von  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  bzw.  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  wurden mit einem 32 kHz STARK-Effekt-MW-Spektrographen mit frequenzstabilisierter Strahlungsquelle (Carcinotron)<sup>3</sup> zwischen 8 und 37 GHz vermessen. Die Spektren beider Moleküle gehören zum Torsionsgrundzustand.

Im Spektrum des normalen Aceton zeigt sich die erwartete weite Torsionsaufspaltung, die für jeden Übergang bis zu den maximal vier möglichen Satelliten führt. Die größte beobachtete Aufspaltung betrug 1,4 GHz, im allgemeinen lagen die Aufspaltungen für hohe positive und negative  $\tau$ -Werte

<sup>1</sup> J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

<sup>2</sup> H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17 a**, 712 [1962].

<sup>3</sup> H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].