

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 HERSCHBACH¹ für Moleküle mit einer Methylgruppe (Einkreisel) angegebenen „bootstrap method“² für Moleküle mit zwei Methylgruppen (Zweikreisel). 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 Zweikreiselmolekülen die Störungsrechnung als so kompliziert erweist³.

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

potential beeinflußt werden. Der HAMILTON-Operator H ist¹

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

(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 liegen⁴ [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 HERSCHBACH¹ und PIERCE³.

Wir nehmen als Basisfunktionen nicht wie gewöhnlich das Produkt aus den Eigenfunktionen des symmetrischen Grenzfalls 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

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

sondern

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

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

¹ D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. 31, 91 [1959].

² Die Kenntnis der Methode von HERSCHBACH wird bei dieser Darstellung vorausgesetzt.

³ L. PIERCE, J. Chem. Phys. 34, 498 [1961].

⁴ 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 Rotationsternen bemerkbar macht.

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

$$\begin{aligned} s &= 4V_N/FN^2, & X &= F'/F, & Y_1 &= V_{12}/V_N, \\ Y_2 &= V_{12}'/V_N, & Y_3 &= V_{12}''/V_N \end{aligned}$$

und die Eigenwerte

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

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

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

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

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

$$I_{\alpha 1} = I_{\alpha 2}.$$

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.]

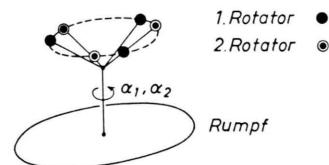


Abb. 1. Fiktiver symmetrischer Grenzfall eines Moleküls mit zwei internen Rotatoren (Methylgruppen).

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

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

gesetzt werden, aufgefaßt werden.

Da E_r unabhängig von den Θ_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

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

Unser nächstes Ziel ist zu zeigen, daß $W_{JKM} v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2$ auch eine doppelt periodische Funktion von Θ_1 und Θ_2 ist. Dazu gehen wir aus von dem HAMILTON-Operator (1), dessen kinetischer Anteil im symmetrischen Grenzfall nach Abb. 1 folgende einfache Form erhält:

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

wobei folgende Abkürzungen verwendet wurden

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2}\hbar^2(I_z - I_a)/I_a(I_z - 2I_a), \\ F' &= \frac{1}{2}\hbar^2/(I_z - 2I_a), \\ I_{\alpha 1} &= I_{\alpha 2} = I_\alpha, \quad I_x = I_y. \end{aligned}$$

Eine verallgemeinerte NIELSEN-Transformation der Form

$$p_1 = p_1' + \frac{I_{\alpha 1}}{I_z} P_z', \quad p_2 = p_2' + \frac{I_{\alpha 2}}{I_z} P_z', \quad P_z = P_z' \quad (9)$$

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

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

Es wurde außerdem

$$\begin{aligned} P_x' &= \cos \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_x + \sin \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_y, \\ P_y' &= -\sin \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_x + \cos \frac{I_a}{I_z} (\alpha_1 + \alpha_2) P_y \end{aligned}$$

eingeführt, damit

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

$$I_{\alpha 1} (\dot{\chi}_1 - \dot{\chi}') + I_{\alpha 2} (\dot{\chi}_2 - \dot{\chi}') + (I_z - I_{\alpha 1} - I_{\alpha 2}) (\dot{\chi}_R - \dot{\chi}') = 0. \quad (14)$$

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 χ_1 , χ_2 , χ_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 χ' , α_1' , α_2' übertragen lautet die Randbedingung:

$$\psi(\chi', \alpha_1', \alpha_2') = \psi\left(\chi' + \frac{2\pi}{I_z} [I_{\alpha 1} n_1 + I_{\alpha 2} n_2 + (I_z - I_{\alpha 1} - I_{\alpha 2}) n_R], \alpha_1' + 2\pi(n_1 - n_R), \alpha_2' + 2\pi(n_2 - n_R)\right). \quad (16)$$

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

$$\psi_{JKMv_1\sigma_1v_2\sigma_2} = S_{JKM}(\vartheta, \varphi) e^{i K \chi'} M_{Kv_1\sigma_1}(\alpha_1') M_{Kv_2\sigma_2}(\alpha_2'), \quad (17)$$

wobei der erste Teil die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels (H_r) sind. Im zweiten Teil sind die $M_{Kv_1\sigma_1}$ nichtperiodische Eigenfunktionen der beiden in (10) enthaltenen MATHIEUSCHEN Differential-Gleichungen. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen ist also vernachlässigt. Man kann mit einer Entwicklung⁵ $\sum_{v_1 v_2} c_{v_1 v_2} \psi_{JKMv_1\sigma_1v_2\sigma_2}$, 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

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

⁵ Bei Verwendung der nach³ symmetrierten ψ 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,

$$\hat{\psi}_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = S_{JKM}(\vartheta, \varphi) \exp\{i K \chi'\} \exp\{i \alpha_1' f_1\} \exp\{i \alpha_2' f_2\}$$

$$\sum_{k,j=-\infty}^{\infty} \sum_{v_1 v_2} c_{v_1 v_2} A_k^{(v_1)} A_j^{(v_2)} \exp\{i(kN + \sigma_1) \alpha_1'\} \exp\{i(jN + \sigma_2) \alpha_2'\}. \quad (18)$$

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 $Y_3 \neq 0$.

$$(Y_2 - Y_1 - i 2 Y_3 \delta c_2) B_{k-1, j-1} + B_{k, j-1} - (Y_2 + Y_1 + i 2 Y_3 \delta c_{1v}) B_{k+1, j-1}$$

$$+ B_{k-1, j} + \{A - M_k - M_j - 2 X \sqrt{M_k M_j}\} B_{k, j} + B_{k+1, j}$$

$$- (Y_2 + Y_1 - i 2 Y_3 \delta c_{1v}) B_{k-1, j+1} + B_{k, j+1} + (Y_2 - Y_1 + i 2 Y_3 \delta c_2) B_{k+1, j+1} = 0 \quad (21)$$

mit

$$M_l = \frac{16}{N^2 s} (N l + \sigma'_m)^2, \quad \text{wobei } m_l = \begin{cases} 1 & \text{für } l = \begin{cases} k \\ j \end{cases}, \\ 0 & \text{für } l = \begin{cases} j \\ k \end{cases}, \end{cases} \quad \text{und}$$

$\delta c_2 = 1, \quad \delta c_{1v} = 0$ bei c_2 -Konfigurationssymmetrie, $\delta c_{1v} = 1, \quad \delta c_2 = 0$ 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 σ_1' und σ_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 ∞ 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 hermitischen Operators reell ist, ist

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

Wir können jetzt ansetzen

$$W_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = E_r + E_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = E_r + F \frac{N^2}{4} b_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = E_r + F \frac{N^2}{4} \left(\frac{s}{4} A + s \right),$$

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

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 HERSCHEBACH¹ die Gln. (17) und (16) die Basis der Anwendung. Man bestimmt zunächst für eine genügend große Anzahl von Werten Θ_{10} und Θ_{20} bei $\Theta_i = 0$, beispielsweise $\Theta_{i0} = 0$, $\Theta_{i0} = \pi$, $\Theta_{i0} = \frac{2}{3}\pi$, $\Theta_{i0} = \frac{1}{2}\pi$, die Eigenwerte $b_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}$ 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 ω_{lm} und $\bar{\omega}_{lm}$. Die Störsummen $W_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}^{(l,n)}$ 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-d₆ 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-6 wurde von SWALEN und COSTAIN 1959¹ bearbeitet. Sie geben neben einer Näherungsstruktur erstmals eine Analyse der Torsionsfeinstruktur des Rotationspektrums 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. Ordnung² 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)³ 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 Satteliten führt. Die größte beobachtete Aufspaltung betrug 1,4 GHz, im allgemeinen lagen die Aufspaltungen für hohe positive und negative τ -Werte

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

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

³ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].