

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 HERSCHEBACH<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  $\Theta_{i0} = 0$ ,  $\Theta_{i0} = \pi$ ,  $\Theta_{i0} = \frac{2}{3}\pi$ ,  $\Theta_{i0} = \frac{1}{2}\pi$ , 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  $\omega_{lm}$  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-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-6 wurde von SWALEN und COSTAIN 1959<sup>1</sup> 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. 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].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

( $\tau = K_- - K_+$ ) bei einigen 100 MHz, bei  $\tau$ -Werten um 0 unter 100 MHz. Von den vier Satelliten genügten nur noch die der  $A_1A_1$ -Torsionsspezies<sup>4</sup> zu gehörigen Linien dem Modell eines quasi-starren Rotators. Die Zuordnung in dem teilweise sehr dichten Spektrum stützt sich einmal auf die Berechnung der Eigenwerte des Energieoperators (1), zum anderen auf die quantitative Berechnung des STARK-Effekts<sup>6</sup>. Als Ausgangswerte dieser Rechnungen dienten die bereits guten Moleküldaten aus<sup>1</sup>. Der STARK-Effekt der  $A_1E$ - und  $EE$ -Satelliten zeigte in jedem Fall eine Aufspaltung in  $2J+1$  Komponenten, während bei den  $A_1A_1$ - und  $EA_1$ -Satelliten die Aufspaltung wie bei dem starren Rotator nur bis zu  $J+1$  Komponenten ging. Die STARK-Aufspaltung  $\Delta\nu_M$  läßt sich annähernd durch die Formel

$$\Delta\nu_M = (A_{J\tau} + B_{J\tau} M^2) E^2 + C_{J\tau} M E$$

wiedergegeben, wobei die  $A_{J\tau}$ ,  $B_{J\tau}$ ,  $C_{J\tau}$  Konstanten sind, die von dem speziellen Rotationsübergang und der Torsionsspezies abhängig sind;  $C_{J\tau} = 0$  für die  $A_1A_1$ - und  $EA_1$ -Satelliten. Der in der Feldstärke  $E$  quadratische Anteil ist für alle vier Satelliten eines Rotationsübergangs annähernd gleich, der lineare Anteil in dem  $A_1E$ -Satelliten stets größer als im  $EE$ -Satelliten (vgl. Abb. 3 und 4). Weiterhin wurden innerhalb der Termschemas der  $EA_1$ - und  $EE$ -Satelliten „verbotene“ Übergänge beobachtet. Diese Übergänge genügen den Auswahlregeln nach der Symmetrie des HAMILTON-Operators (1), aber nicht mehr denen eines starren Rotators mit einem  $b$ -Dipol. Das Intensitätsverhältnis zwischen den vier Satelliten eines Übergangs entsprechend der Spinstatistik und dem Entartungsgrad der Torsionsniveaus wird insbesondere bei hohen  $\tau$ -Werten nicht mehr streng eingehalten. Diese Beobachtung sowie das Auftreten des linearen STARK-Effekts und der „verbotenen“ Übergänge liegt darin begründet, daß der Rotationsanteil in der Gesamtfunktion durch die Rotations-Torsionswechselwirkung wesentlich verändert wird gegenüber einer starren Rotatorfunktion, wobei diese Veränderung speziesabhängig ist.

Im Spektrum des deuterierten Aceton war die Torsionsaufspaltung infolge des höheren reduzierten Potentials  $s$  weit geringer. Sie ging bei niederen

<sup>4</sup> Bezeichnung nach der in<sup>5</sup> eingeführten Gruppennomenklatur.

<sup>5</sup> M. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

<sup>6</sup> Alle Rechnungen sind mit der Rechenanlage Siemens 2002 in einer 10-Stellengleitkomma-Arithmetik ausgeführt.

$\tau$ -Übergängen bis zu Triplets und nur bei hohen  $\tau$ -Werten auch bis zu Quartetts. Die beobachtete größte Aufspaltung betrug 30 MHz. Der lineare STARK-Effekt tritt bei den untersuchten Übergängen nicht auf.

In den Spektren beider Moleküle zeigen die Schwerpunkte der gemessenen Multipletts bei höheren  $J$ -Werten geringe Abweichungen gegenüber den berechneten. Dieser Unterschied dürfte auf eine schwache Zentrifugalaufweitung des Moleküls zurückzuführen sein.

### Analyse der Torsionsfeinstruktur

Die Theorie für  $C_{2v}$ -Moleküle mit interner Rotation zweier Methylgruppen ist in mehreren Arbeiten<sup>1, 2, 5, 7</sup> entwickelt und besprochen worden. Wir verfolgen in der Auswertung des Spektrums die in<sup>7</sup> und<sup>2</sup> ausgeführte Methode. In dem Energieoperator vernachlässigen wir die Kopplung zwischen beiden Methylgruppen, setzen also  $V_3' = V_3'' = F' = 0$ , so daß der ausgewertete Operator lautet

$$H = H_R + F p_1^2 + V_3(1 - \cos 3\alpha_1) + F p_2^2 + V_3(1 - \cos 3\alpha_2) - 2F(p_1 P_1 + p_2 P_2). \quad (1)$$

Wir übernehmen aus<sup>2</sup> den effektiven Rotationsoperator  $H_{vv}$  [dort Gl. (4)], der das Resultat der auf Gl. (1) angewendeten  $v$ -Störungsrechnung 4. Ordnung darstellt. Die in ihm auftretenden Störsummen entnehmen wir, soweit sie dieselben des Einkreiselproblems sind, den Tabellen<sup>8</sup> und alle übrigen<sup>9</sup>. Die Eigenwerte von  $H_{vv}$  werden nach dem JAKOBISCHEN Diagonalisierungsverfahren berechnet.

Das reduzierte Potential  $s$ , der Winkel  $2\Theta'$  zwischen den Achsen beider Methylgruppen und ihr Trägheitsmoment  $I_a$  können an die Torsionsaufspaltung der Rotationsübergänge angepaßt werden. Am  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  haben wir unter verschiedenen Voraussetzungen mehrere Anpassungen gerechnet. In der ersten Rechnung wurde  $I_a$  konstant gehalten und nur  $s$  und  $\Theta'$  angepaßt, wobei für  $I_a$  der in<sup>1</sup> aus der Struktur berechnete Wert 3,138 AME  $\text{\AA}^2$  gesetzt war. In der zweiten Rechnung wurde zusätzlich  $I_a$  variiert, der dabei erhaltene Optimalwert  $I_a = 3,238 \text{ AME } \text{\AA}^2$

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

<sup>8</sup> M. HAYASHI u. L. PIERCE, Tables for the Internal Rotation Problem, Department of Chemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 1963.

<sup>9</sup> H. DREIZLER, G. SCHIRDEWAHN u. B. STARK, Z. Naturforschg. **18a**, 670 [1963].

liegt um 3% über dem aus der Struktur berechneten Wert. Dadurch verändert sich  $\Theta'$  von  $60,9^\circ$  auf  $60,16^\circ$ , während  $s$  gegenüber der ersten Rechnung annähernd gleich bleibt. Durch die zusätzliche  $I_a$ -Anpassung ging die mittlere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Aufspaltungen wesentlich, nämlich von 1,47 MHz auf 210 kHz zurück, zugleich war die Bestimmung der Parameter um eine Dezimale genauer, da die Minima der Anpassungskurven schärfer ausgeprägt waren (Tab. 1). In diese beiden Anpassungen wurden alle gemessenen Übergänge zwischen  $J=0$  und  $J=4$  einbezogen, denen insgesamt 51 einzelne Aufspaltungen entsprechen.

Zur Anpassung verwendete Übergänge	$s$	$I_z$ AME Å <sup>2</sup>	$\Theta'$ in Grad	mittlerer Fehler
Anpassung mit konstantem $I_a$				
$J = 0$ bis $J = 4$ , alle gem. Übergänge	21,18	<b>3,138</b>	60,9	1,47 MHz
Anpassungen mit variablem $I_a$				
$J = 0$ bis $J = 4$ , alle gem. Übergänge	21,167	<b>3,238</b>	60,16	210 kHz
$J = 4$ , $\Delta J = 0$ Übergänge	21,167	<b>3,327</b>	60,17	100 kHz
$J = 3$ , $\Delta J = 0$ Übergänge	21,169	<b>3,236</b>	60,16	110 kHz
$J = 0$ bis $J = 2$ , $\Delta J = 1$ Übergänge	21,158	<b>3,230</b>	60,21	350 kHz
$J = 0$ bis $J = 4$ , $\tau \leq 0$ Übergänge	21,175	<b>3,236</b>	60,15	230 kHz

Tab. 1. Ergebnisse verschiedener  $s$ -,  $I_a$ - und  $\Theta'$ -Anpassungen am  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

Um darzustellen, inwieweit die Resultate von der speziellen Auswahl der Übergänge abhängen, geben wir in Tab. 1 noch die Ergebnisse von vier weiteren Anpassungen an, in welche nacheinander die folgenden Übergänge aufgenommen waren: 1. die  $\Delta J = 0$ -Übergänge mit  $J = 4$ , 2. die  $\Delta J = 0$ -Übergänge mit  $J = 3$ , 3. die  $\Delta J = 1$ -Übergänge zwischen  $J = 0$  und  $J = 2$ , und 4. alle Übergänge bis einschließlich  $J = 4$  zwischen Niveaus, deren  $\tau$  kleiner oder gleich 0 ist.

In allen Ergebnissen der Tab. 1 liegt der durch die Meßgenauigkeit verursachte Fehler eine Größenordnung unter der angegebenen Stellenzahl, so daß die Unterschiede in den Ergebnissen ihren Ursprung allein in einem gewissen Mangel der Theorie haben. Beim deuterierten Aceton liegt der Fehler der Optimalwerte von  $s$ ,  $I_a$  und  $\Theta'$ , der aus der Meßgenauigkeit entsteht, etwa um eine Dezimale höher. Das hat seinen Grund darin, daß für das größere  $s$  die Störkoeffizienten sowie deren Ableitungen nach  $s$  etwa um den Faktor 10 kleiner ausfallen, wodurch

breitere Minima in den Anpassungskurven entstehen. Unterschiede Tab. 1 entsprechender Anpassungen am  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  treten durch die erklärte größere Un- genauigkeit nicht mehr hervor.

Die in Tab. 2 endgültig angegebenen Resultate basieren auf der Anpassung mit variablem  $I_a$ . Die Fehlergrenzen bei  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  entsprechen der Streubreite der verschiedenen Anpassungen in Tab. 1, während sie bei  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  wie erwähnt aus der Meßgenauigkeit folgen. Zu bemerken ist, daß der bei  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  angepaßte Wert  $I_a = 6,23$  AME Å<sup>2</sup> sich nur wenig von dem aus der Struktur gewonnenen Wert  $I_a = 6,272$  AME Å<sup>2</sup> unterscheidet. Hier sei noch das aus der Rechnung mit konstantem  $I_a$  sich ergebende Potential von  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  angeführt. Es beträgt mit  $F = 171,75$  GHz  $V_3 = 780,3$  cal/mol, entsprechend 272,8 cm<sup>-1</sup>. Die Rotationskonstanten in Tab. 3 sind an alle Satelliten der niederen  $J$ -Übergänge bis  $J = 2$  angepaßt.

	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
$s^a$	$21,167 \pm 0,010$	$37,82 \pm 0,02$
$I_z$ AME Å <sup>2</sup>	$3,238 \pm 0,010$	$6,23 \pm 0,02$
$\Theta'$ °	$60,16 \pm 0,05$	$59,6 \pm 0,1$
$F$ GHz	166,77	90,27
$F'$ GHz	6,31	5,74
$V_3$ cal/mol <sup>b</sup>	757,1 ± 2,5	732,3 ± 2,5
$V_3$ cm <sup>-1</sup>	264,7 ± 0,8	256,0 ± 0,8

Tab. 2. Ergebnisse der Torsionsanalyse von  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  im Torsionsgrundzustand. <sup>a</sup>  $V_3 = V_3'' = F = 0$ , <sup>b</sup> gerechnet mit  $I_a = 3,238$  bzw. 6,23 AME Å<sup>2</sup> aus der Anpassung.

	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
$A_z$ MHz	10,165,01	8,469,40
$B_x$ MHz	8,514,88	6,419,60
$C_y$ MHz	4,910,25	4,011,28
$I_a$ AME Å <sup>2</sup>	49,7324	59,6891
$I_b$ AME Å <sup>2</sup>	59,3703	78,7480
$I_c$ AME Å <sup>2</sup>	102,954	126,027

Tab. 3. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente. Konversionsfaktor: 505 531 MHZ AME Å<sup>2</sup>.

Die Werte von  $V_3$  bei  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  haben sich bei variablem  $I_a$  gegenüber den Ergebnissen von SWALEN und COSTAIN angenähert, zeigen aber noch einen deutlichen Unterschied von 3%. Die Rechnung mit konstantem  $I_a$  führt für  $V_3$  zu fast denselben Resultaten wie dort mit einem Unterschied zwischen beiden Potentialhöhen von 6%. Die Differenz der Winkel  $\Theta'$  bleibt auch. Die angepaßten Werte von  $(m_D/m_H) \cdot (I_a)_{\text{CH}_3}$  und  $(I_a)_{\text{CD}_3}$  unterscheiden sich stärker, als man durch eine diskutierte Verkürzung

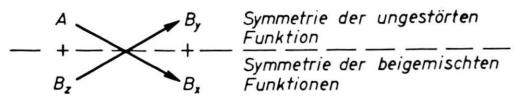
des CD-Abstandes<sup>10</sup> vollständig erklären könnte. Eine endgültige Diskussion ist wohl erst gerechtfertigt, wenn die noch vernachlässigten Parameter  $F'$ ,  $V_3'$  und  $V_3''$  in die Analyse einbezogen werden.

### Verbotene Übergänge

Am Aceton findet man, daß die in den Quantenzahlen eines Näherungsproblems formulierten Auswahlregeln unter dem Einfluß der Störung durchbrochen werden. Das Näherungsproblem besteht hier in dem separierten Ansatz des Operators der internen Rotation und des Operators der Gesamtrotation, letzterer wird dabei durch den Operator des starren Rotators  $H_R$  gebildet. Die nach den starren Rotatorauswahlregeln verbotenen Übergänge können nur in dem Termschema der  $EA_1$ - und  $EE$ -Torsionspezies sowie bei angeregten Torsionszuständen auch in der  $EA_2$ -Spezies auftreten, denn in allen übrigen Torsionsspezies verlaufen die allgemeinen Auswahlregeln nach der Invarianzgruppe  $I$  des vollständigen Operators  $H$  parallel zu den Auswahlregeln des starren Rotators mit einem  $b$ -Dipol<sup>5</sup>.

Obwohl der effektive Rotationsoperator  $H_{vv}$  nur eine Näherungslösung darstellt, lassen sich doch alle Aussagen über das mögliche Auftreten von „verbotenen“ Übergängen im Torsionsgrundzustand ebenfalls aus der Symmetrie von  $H_{vv}$  ableiten. Unterwirft man dazu die vier verschiedenen Operatoren  $H_{vv}$  den Operationen der Vierergruppe  $V$ :  $E$ ,  $C_{2x}$ ,  $C_{2y}$ ,  $C_{2z}$ , unter denen  $H_R$  invariant ist, und beachtet dabei gewisse Beziehungen unter den Störsummen, so findet man die in Tab. 4 angegebenen Transformationen, für die der jeweilige Operator  $H_{vv}$  invariant ist. Bis auf denjenigen der  $A_1A_1$ -Torsionspezies ist die Symmetrie aller Operatoren  $H_{vv}$  geringer als die von  $H_R$ . Dabei fallen in  $V$  verschiedene Symmetriespezies in eine der neuen Gruppe zusammen. Ein bestimmter Rotationszustand enthält deshalb in einer Entwicklung nach Funktionen der WANG-Basis solche verschiedener Spezies der Gruppe  $V$ . Die möglichen Zusammensetzungen sind in der letzten Spalte der Tab. 4 aufgeführt. Betrachten wir beispielsweise die  $EA_1$ -Torsionsspezies, so sind dort einem  $A$ -Rotationszustand durch die Wechselwirkung mit der Torsion  $B_z$ -Funktionen beigemischt, einem  $B_y$ -Zustand aber  $B_x$ -Funktionen. Der ursprünglich unter dem Dipoloperator mit der Symmetrie  $B_x$  ver-

botene Übergang  $A \rightarrow B_y$  findet nun statt nach dem Schema



Entsprechendes gilt für  $B_y \rightarrow A$  und  $B_z \leftrightarrow B_x$  Übergänge innerhalb des Termschemas der  $EA_1$ -Spezies. Verboten bleiben weiterhin Übergänge zwischen Funktionen gleicher Symmetrie  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . Für die Rotationsfunktionen der  $A_1E$ -Torsionsspezies sind die beigemischten Anteile von solcher Symmetrie, daß gegenüber  $H_R$  keine zusätzlichen Übergänge auftreten können, während im Termschema der  $EE$ -Spezies Übergänge zwischen sämtlichen Rotationsniveaus möglich sind. Die Rotationsfunktionen der  $A_1A_1$ -Spezies enthalten keinen Anteil anderer Symmetrie, so daß von vorneherein die Auswahlregeln des starren Rotators gelten.

$H_{vv}$ , bezeichnet nach der Torsions- spezies	Transf., unter denen $H_{vv}$ invariant ist	Zusammensetzung der Rotations- funktionen
$A_1A_1$	$E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}$	$(A), (B_x), (B_y), (B_z)$
$A_1E$	$E, C_{2x}$	$(A + B_x), (B_y + B_z)$
$EA_1$	$E, C_{2z}$	$(A + B_z), (B_x + B_y)$
$EE$	$E$	$(A + B_x + B_y + B_z)$

Tab. 4. Symmetrie des effektiven Rotationsoperators  $H_{vv}$ .

Es läßt sich aus den Eigenvektoren der in der WANG-Basis dargestellten Matrix  $H_{vv}$  numerisch die relative Zusammensetzung der Rotationsfunktionen angeben. In Tab. 5 bringen wir ein Beispiel über die  $J=5$ -Rotationsfunktionen der  $EA_1$ -Spezies. Wie dort, zeigt sich allgemein, auch an der  $A_1E$ - und  $EE$ -Spezies, daß die prozentual größte Beimischung von Funktionen anderer Symmetrie bei den Niveaus mit hohen  $\tau$ -Werten auftritt. Infolgedessen sind die „verbotenen“ Übergänge bevorzugt zwischen den hohen  $\tau$ -Niveaus zu beobachten. Dasselbe wird deutlich im Vergleich der aus den effektiven Rotationsfunktionen gebildeten Übergangselementen zweier „verbotener“  $A \rightarrow B_y$ -Übergänge in der  $EA_1$ -Spezies,  $5_{42} - 5_{50}$  mit hohem  $\tau$  und  $5_{24} - 5_{32}$  mit mittlerem  $\tau$ , deren Intensitätsverhältnis danach 12520 : 21 ist. Die Intensität des  $5_{42} - 5_{50}$ -Übergangs ist vergleichbar mit dem „erlaubten“ Übergang  $5_{41} - 5_{50}$ , dessen entsprechende Maßzahl 14252 ist.

<sup>10</sup> V. W. LAURIE U. D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. 37, 1687 [1962].

$\tau$	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5
I	$B_y$	$B_x$	$B_z$	$A$	$B_y$	$B_x$	$B_z$	$A$	$B_y$	$B_x$	$B_z$
	54	54	94	94	99,8	99,75	99,93	99,95	99,95	99,99	99,99
II	$B_x$	$B_y$	$A$	$B_z$	$B_x$	$B_y$	$A$	$B_z$	$B_x$	$B_y$	$A$
	46	46	6	6	0,2	0,25	0,07	0,05	0,05	0,01	0,01

Tab. 5. Relative Zusammensetzung der  $J=5$ -Rotationsfunktionen in der  $EA_1$ -Torsionsspezies.

I: Symmetrie und Anteil in % der Originalfunktion. II: Symmetrie und Anteil in % der beigemischten Funktion.

### Stark-Effekt

Betrachten wir die Diagonalelemente des Dipoloperators in den exakten Eigenfunktionen von  $H$ , so zeigen die Auswahlregeln<sup>5</sup>, daß jene nur existieren für die Funktionen der  $A_1E$ -,  $A_2E$ - und  $EE$ -Torsionsspezies. Bei einer Entwicklung der Störernergie wissen wir damit, daß für diese drei Spezies die Reihe mit dem Störterm 1. Ordnung beginnt, dagegen bei allen übrigen Torsionsspezies erst mit dem Term 2. Ordnung. Die  $M$ -Abhängigkeit der Matrixelemente des Dipoloperators folgt allgemein aus dessen Vertauschungsrelationen mit  $J$ , sie ist also dieselbe, wie man sie z. B. für die Darstellung in starren Rotatorfunktionen kennt, insbesondere besitzen dann die Diagonalelemente  $M$  als Faktor. Damit folgt für die erwähnten drei Torsionsspezies in der Entwicklung der Eigenwerte ein in  $M$  linearer Term, der das Aufspaltungsbild in  $2J+1$  Komponenten bestimmt. Für die übrigen Spezies ergibt sich – mindestens bis zur 2. Ordnung gültig –, daß die Eigenwerte in gerader Ordnung von  $M$  abhängen, so daß nur eine Aufspaltung in  $J+1$  Komponenten entstehen kann.

Wir wollen zeigen, daß für den Torsionsgrundzustand die Eigenschaften des STARK-Effekts sich exakt aus  $H_{vv}$  ableiten lassen. Die in  $M$ , aber nicht mehr in  $J$  diagonale Matrix

$$H_{vv} - \mu_x E \Phi_{zx} \quad (2)$$

sei in den Funktionen der WANG-Basis dargestellt, wobei  $\Phi_{zx}$  die Matrix des Richtungscosinus zwischen der dem äußeren homogenen Feld  $E$  parallelen  $Z$ -Achse und der molekularen  $x$ -Achse ist. Aus der letzten Spalte von Tab. 4, die angibt, welche Funktionen der WANG-Basis unter einer Symmetriespezies der Gruppe von  $H_{vv}$  zusammenfallen, folgt, in welcher Weise die Matrix  $H_{vv}$  faktorisiert, und aus den starren Rotatorauswahlregeln folgt die Lage der Elemente von  $\Phi_{zx}$ . Es sei daran erinnert, daß es danach nur in  $J$  diagonale und  $\langle J/J \pm 1 \rangle$  Elemente von  $\Phi_{zx}$  gibt. Außerdem ist die  $M$ -Abhängigkeit der Elemente von  $\Phi_{zx}$  bekannt. Wir benutzen davon, daß alle in  $J$  diagonalen Elemente  $M$  als Faktor enthalten

und alle in  $J$  nicht diagonalen Elemente Funktionen von  $M^2$  sind. Abb. 1 zeigt dann einen Teilausschnitt der Matrix (2), der zwei benachbarte  $J$ -Blöcke mit ihren verbindenden Matrixelementen von  $\Phi_{zx}$  umfaßt. Diese Matrix gehört der  $EA_1$ -Torsionsspezies an. Die schraffierte Flächen enthalten nur Elemente von  $H_{vv}$ , die gepunkteten nur solche von  $\mu_x E \Phi_{zx}$ , in diesen ist ihre  $M$ -Abhängigkeit angedeutet. Es läßt sich nun leicht eine Ähnlichkeitstransformation  $T$  angeben, welche die Matrix (2) von  $+M$  in diejenige von  $-M$  überführt.  $T$  ist eine Diagonalmatrix, in der die Diagonalelemente

$$\langle A/A \rangle = \langle B_z/B_z \rangle = \pm 1$$

und  $\langle B_x/B_x \rangle = \langle B_y/B_y \rangle = \mp 1$       sind,

dabei gilt das obere Vorzeichen für alle geraden, das untere Vorzeichen für alle ungeraden  $J$  oder umgekehrt. Wir finden also, daß die Eigenwerte der Matrix (2) bei der  $EA_1$ -Torsionsspezies in  $+M$  und  $-M$  entartet sind. In den Matrizen (2) der übrigen Spezies ändert sich gegenüber der Figur die Lage der Elemente von  $H_{vv}$  in jedem  $J$ -Block. Bei der  $A_1A_1$ -Spezies sind nur die Diagonalblöcke  $\langle \Gamma/\Gamma \rangle$  mit Elementen von  $H_{vv}$  besetzt und dieselbe Transformation  $T$  führt die Matrix (2) von  $+M$  in diejenige von  $-M$  über. Bei der  $A_1E$ -Spezies sind die Diagonalblöcke  $\langle \Gamma/\Gamma \rangle$  besetzt und außerdem dieselben Blöcke  $\langle \Gamma/\Gamma' \rangle$ , die durch die Elemente der Störmatrix  $\mu_x E \Phi_{zx}$  belegt sind. Bei der Matrix der  $EE$ -Spezies schließlich findet man alle Blöcke  $\langle \Gamma/\Gamma' \rangle$  durch Elemente von  $H_{vv}$  besetzt. Es ist leicht einzusehen, daß in den beiden letzten Fällen, wenn Elemente von  $H_{vv}$  und  $\mu_x E \Phi_{zx}$  zum Teil in denselben Matrixelementen stehen, es keine Ähnlichkeitstransformation zwischen den Matrizen (2) von  $+M$  und  $-M$  geben kann. So folgt, daß bei der  $A_1E$ - und  $EE$ -Spezies die Entartung in  $+M$  und  $-M$  aufgehoben ist.

Zur Berechnung der Eigenwerte von (2) für einen bestimmten  $J$ -Wert diagonalisieren wir einen rechteckigen Teilausschnitt der in der symmetrischen Kreiselbasis dargestellten Matrix nach dem Verfah-

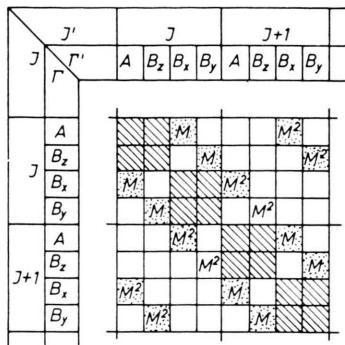


Abb. 1. Struktur der Matrix (2) in der WANG-Basis für die  $EA_1$ -Torsionsspezies.

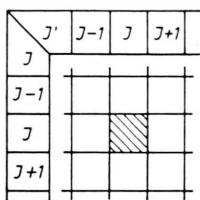


Abb. 2. Teilausschnitt der Matrix (2), der zur Berechnung der Niveaus von  $J$  diagonalisiert wird.

ren von JAKOBI. Dieser Ausschnitt erwies sich für die Genauigkeit der Eigenwerte in der 10 Stellenarithmetik als ausreichend groß, wenn die beiden benachbarten Blöcke  $J-1$  und  $J+1$  in die Matrix einbezogen wurden (vgl. Abb. 2). Denn Rechnungen, in denen der um die Blöcke  $J-2$  und  $J+2$  erweiterte Ausschnitt diagonalisiert wurde, ergaben dieselben Werte für die betrachteten  $J$ -Niveaus. Der maximale  $J$ -Wert bei dieser Probe war  $J=5$ , für  $E$  waren Feldstärken eingesetzt, die STARK-Aufspaltungen bis zu 50 MHz entsprachen. Der höchste  $J$ -Wert, dessen STARK-Effekt zum Zwecke der Zuordnung berechnet wurde, war  $J=10$ , die dabei zu diagonalisierende Matrix war vom Rang 63. Die in dieser Weise berechneten STARK-Effekte stimmen mit den experimentellen Ergebnissen überein. Wir geben in den Abb. 3 und 4 zwei Beispiele über den Verlauf der  $M=\pm J$ -Satelliten in den vier Spezies jeweils eines Übergangs. Wie in Abb. 4 zeigen die hohen  $\tau$ -Übergänge einen unterschiedlichen STARK-Effekt in der  $EA_1$ - und  $A_1A_1$ -Spezies, während allgemein gegen niedrigere  $\tau$ -Werte (Abb. 3) die STARK-Effekte beider Spezies gleich werden.

### Dipolmoment

Das Dipolmoment haben wir über die oben beschriebene vollständige Diagonalsierung der Ma-

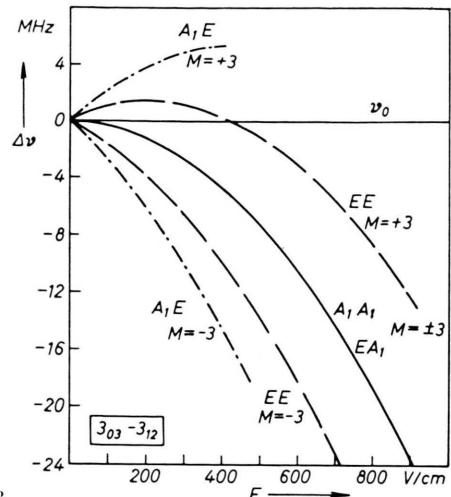


Abb. 3.

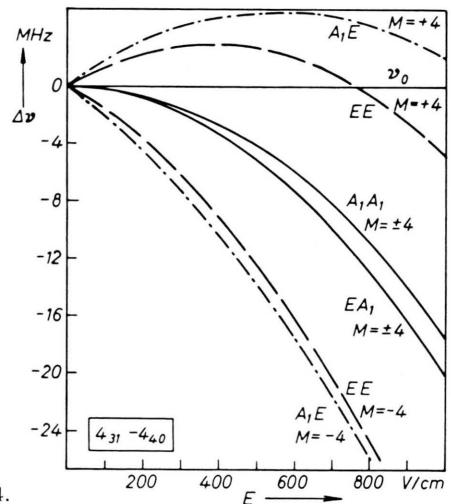


Abb. 4.

Abb. 3 und 4. STARK-Effekte der vier Torsionssatelliten je eines Rotationsübergangs,  $M=\pm J$ . Abb. 3 ist sowohl gemessen als gerechnet, Abb. 4 ist nur gerechnet.

trix (2) an die STARK-Aufspaltung der  $EE$ -Spezies des  $0_{00}-1_{11}$ -Übergangs angepaßt. Dabei ergab sich mit  $\mu_x = (2,93 \pm 0,03)$  Debye im wesentlichen der selbe Wert wie in <sup>1</sup> (2,90 D). Mit diesem Wert wurden die genau vermessenen STARK-Aufspaltungen aller vier Satelliten des  $3_{03}-3_{12}$ -Übergangs innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergegeben (Abb. 3). Zu bemerken ist, daß im STARK-Effekt der  $0_{00}-1_{11}$ -Linien der lineare Anteil nicht enthalten ist, wie ihn alle  $M=0$ -Satelliten nicht enthalten können.

Wir wollen noch einen Hinweis geben auf die Berechnung des STARK-Effekts für den starren asymmetrischen Kreisel. Es ist üblich, diesen über die bei

GOLDEN und WILSON<sup>11</sup> angegebene Störungsrechnung 2. Ordnung durchzuführen, in welcher Näherung auch die dort tabellierten Werte für  $J=0$  bis  $J=2$  gültig sind. Da es sich bei der Diagonalisierung eines Teilausschnitts der Matrix (2), in der nun  $H_R$  statt  $H_{vv}$  gesetzt wird, um die exakte Berechnung der Eigenwerte handelt, ist ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der Störungsrechnung 2. Ordnung von

$\mu_a E$	$J_\tau$	$W_a^{(2)}$ MHz	$E_{\text{Stark}} - E_0$ MHz	Abw. [%]
100	$1_1$	1.529	1.522	0,5
	$1_{-1}$	-0.145	-0.145	—
	$2_2$	0.969	0.965	0,4
	$2_0$	0.068	0.068	—
	$1_1$	6.136	6.009	2,1
	$1_{-1}$	-0.580	-0.580	—
200	$2_2$	3.877	3.811	1,7
	$2_0$	0.273	0.273	—
	$1_1$	15.291	14.650	4,1
	$1_{-1}$	-1.451	-1.451	—
316,23	$2_2$	9.693	9.302	3,7
	$2_0$	0.684	0.684	—
	$1_1$	152.917	112.963	26
	$1_{-1}$	-14.517	-14.485	0,2
1000	$2_2$	96.936	72.446	25
	$2_0$	6.842	6.879	0,5

Tab. 6. STARK-Effekt des starren Rotators: Vergleich der Niveaupaltung über die Störungsrechnung 2. Ordnung nach GOLDEN und WILSON und über die exakten Eigenwerte von (3).  $\mu_a E$  in DEBYE Volt/cm;  
 $W_a^{(2)} = (2/(A+C)) \mu_a^2 E^2 (A_{J_\tau} + M^2 B_{J_\tau})$ ;  $M=1$   
 $A=1,3$  GHz;  $B=1,09$  GHz;  $C=0,7$  GHz;  $\alpha=0,3$ ;  $\alpha=0,3$ ;  
 $A_{J_\tau}, B_{J_\tau}$  als Funktion von  $\alpha$  und  $\alpha$  in<sup>11</sup> tabellierte Größen.

Interesse. Für  $\alpha=0,3$  und  $\alpha=0,3$  und für einige  $\mu_a E$ -Werte geben wir in Tab. 6 diesen Vergleich. Die 3. Spalte enthält den Störterm 2. Ordnung  $W_a^{(2)}$  für einen  $a$ -Dipol nach der Tabelle von GOLDEN und WILSON, die 4. Spalte die Differenz der Eigenwerte von

$$H_R - \mu_a E \Phi_{Za} \quad (3)$$

und  $H_R$ . Bestimmt man nun das Dipolmoment mit der Störformel 2. Ordnung  $W_a^{(2)}$  und verwendet z. B. den  $M=1$ -Satelliten des  $1_{10}-2_{11}$ -Übergangs bei einer Aufspaltung von 6 MHz, so erhält man nach der letzten Spalte von Tab. 6 einen Fehler von etwa 1% gegenüber dem exakten Dipolmoment, bei einer Aufspaltung von 15 MHz schon 2%. Dieses gilt für das unter der Tab. 6 angegebene Molekül. Es gibt andere Niveaus, bei denen die Vernachlässigung höherer Ordnungen eine kleinere Rolle spielt. Generell aber lässt sich sagen, daß bei der hohen experimentellen Genauigkeit der STARK-Aufspaltung zwischen 1 und 10% die Berechnung des Dipolmoments über die Störungsrechnung 2. Ordnung nicht mehr genügend genau erfolgt.

Das Spektrum von Aceton-d-6 wurde von F. MÖNNIG im Rahmen seiner Diplomarbeit gemessen. Unserem verstorbenen Lehrer, Prof. Dr. W. MAIER, danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanken wir eine großzügige Unterstützung in Sachmitteln und ein zweijähriges Stipendium für einen von uns.

<sup>11</sup> S. GOLDEN u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **16**, 669 [1948].

Übergänge <sup>a</sup> (1)	Gemessene Frequenzen (2) MHz	Berechnete Frequenzen (3) MHz	Fehler (2)-(3)	Gemessene Aufspaltungen (5) MHz	Berechnete Aufspaltungen (6) MHz	Fehler (5)-(6)
0 <sub>00</sub> -1 <sub>11</sub>	15 096,33	15 096,29	0,04			
	15 064,88	15 064,68	0,20	— 31,45	— 31,61	0,16
	15 038,04	15 038,23	— 0,19	— 58,30	— 58,06	— 0,24
	15 074,08	15 073,91	0,17	— 22,25	— 22,38	0,13
1 <sub>10</sub> -2 <sub>21</sub>	35 468,18	35 468,26	— 0,08			
	35 371,43	35 371,14	0,29	— 96,75	— 97,12	0,37
	35 219,94	35 220,86	— 0,92	— 248,24	— 247,39	— 0,86
	35 381,30	35 381,08	0,22	— 86,87	— 87,18	0,31
1 <sub>01</sub> -2 <sub>12</sub>	24 916,49	24 916,47	0,02			
	24 888,26	24 887,79	0,47	— 28,23	— 28,68	0,45
	24 876,55	24 876,12	0,43	— 39,94	— 40,35	0,41
	24 899,50	24 899,28	0,22	— 16,99	— 17,19	0,20
1 <sub>11</sub> -2 <sub>02</sub>	22 793,27	22 793,20	0,07			
	22 794,32	22 793,84	0,48	1,04	0,64	0,40
	22 820,83	22 820,37	0,46	27,56	27,16	0,40
	22 800,37	22 800,09	0,28	7,11	6,88	0,23
2 <sub>12</sub> -2 <sub>21</sub>	15 827,74	15 827,83	— 0,09			
	15 736,24	15 736,24	—	— 91,51	— 91,59	0,08
	15 615,73	15 615,65	0,13	— 212,01	— 212,19	0,18
	15 750,85	15 750,85	—	— 76,90	— 76,99	0,09
2 <sub>02</sub> -2 <sub>11</sub>	11 286,13	11 286,02	0,11			
	11 252,52	11 252,30	0,22	— 33,61	— 33,72	0,11
	11 265,26	11 265,08	0,18	— 20,87	— 20,94	0,07
	11 272,44	11 272,26	0,18	— 13,69	— 13,76	0,07
2 <sub>02</sub> -3 <sub>13</sub>	34 105,18	34 105,23	— 0,05			
	34 082,78	34 082,20	0,58	— 22,41	— 23,03	0,62
	34 078,72	34 078,16	0,56	— 26,46	— 27,07	0,61
	34 092,91	34 092,73	0,18	— 12,27	— 12,50	0,23
2 <sub>12</sub> -3 <sub>03</sub>	33 566,28	33 566,39	— 0,11			
	33 555,54	33 555,01	0,53	— 10,74	— 11,38	0,64
	33 560,34	33 559,87	0,47	— 5,94	— 6,52	0,58
	33 562,08	33 561,89	0,19	— 4,20	— 4,50	0,30
3 <sub>21</sub> -3 <sub>30</sub>	11 199,28	11 199,79	— 0,51			
	11 073,97	11 074,44	— 0,47	— 125,32	— 125,34	0,02
	11 468,30	11 468,99	— 0,69	269,02	269,20	— 0,18
	11 257,72	11 258,43	— 0,71	58,45	58,64	— 0,19
3 <sub>22</sub> -3 <sub>31</sub>	18 580,98	18 581,54	— 0,56			
	18 449,01	18 449,44	— 0,43	— 131,98	— 132,10	0,12
	18 046,07	18 046,29	— 0,22	— 534,91	— 535,25	0,34
	18 392,18	18 392,55	— 0,37	— 188,80	— 189,00	0,20
3 <sub>12</sub> -3 <sub>21</sub>	10 762,69	10 762,68	0,01			
	10 730,96	10 731,12	— 0,16	— 31,74	— 31,56	— 0,18
	10 749,92	10 749,89	0,03	— 12,78	— 12,79	0,01
	10 751,65	10 751,58	0,07	— 11,04	— 11,10	0,06
3 <sub>13</sub> -3 <sub>22</sub>	22 468,87	22 468,95	— 0,08			
	22 367,87	22 367,84	0,03	— 101,00	— 101,11	0,11
	22 346,25	22 346,28	— 0,03	— 122,62	— 122,67	0,05
	22 413,05	22 413,01	0,04	— 55,83	— 55,93	0,10
3 <sub>03</sub> -3 <sub>12</sub>	20 455,00	20 455,01	— 0,01			
	20 392,10	20 392,07	0,03	— 62,90	— 62,94	0,04
	20 404,24	20 404,21	0,03	— 50,76	— 50,79	0,03
	20 426,49	20 426,43	0,06	— 28,51	— 28,57	0,06
4 <sub>31</sub> -4 <sub>40</sub>	16 689,83	16 691,05	— 1,22			
	16 475,02	16 476,35	— 1,33	— 214,81	— 214,70	— 0,11
	17 281,52	17 282,65	— 1,17	591,69	591,16	0,09
	16 912,38	16 913,83	— 1,45	222,55	222,78	— 0,23
4 <sub>23</sub> -4 <sub>32</sub>	23 549,03	23 549,44	— 0,41			
	23 426,99	23 427,35	— 0,36	— 122,04	— 122,09	0,05
	23 352,26	23 352,69	— 0,43	— 196,77	— 196,75	— 0,02
	23 469,23	23 469,60	— 0,37	— 79,80	— 79,84	0,04

Tabelle 7

Übergänge (1)	Gemessene Frequenzen (2) MHz	Berechnete Frequenzen (3) MHz	Fehler (2)-(3)	Gemessene Aufspaltungen (5) MHz	Berechnete Aufspaltungen (6) MHz	Fehler (5)-(6)
$4_{13}-4_{22}$	18 667,58	18 667,96	- 0,38			
	18 630,98	18 631,24	- 0,26	- 36,60	- 36,72	0,12
	18 651,65	18 651,93	- 0,28	- 15,93	- 16,03	0,10
	18 654,30	18 654,53	- 0,23	- 13,28	- 13,43	0,15
$4_{04}-4_{13}$	29 951,13	29 951,64	- 0,51			
	29 844,69	29 845,08	- 0,39	- 106,44	- 106,56	0,12
	29 848,73	29 849,17	- 0,44	- 102,40	- 102,47	0,07
	29 898,91	29 899,30	- 0,39	- 52,22	- 52,34	0,12
$5_{41}-5_{50}$	23 231,56	23 234,12	- 2,56			
	22 938,38	22 941,02	- 2,64	- 293,18	- 293,10	- 0,08
	23 997,93	23 999,54	- 1,61	766,37	765,42	0,95
	23 620,96	23 623,31	- 2,35	389,40	389,19	0,21
$5_{42}-5_{51}$	26 772,75	26 775,59	- 2,84			
	26 526,39	26 529,00	- 2,61	- 246,36	- 246,59	0,23
	25 468,08	25 471,23	- 3,15	- 1304,67	- 1304,36	- 0,31
	26 115,00	26 118,01	- 3,01	- 657,75	- 657,58	- 0,17
$5_{23}-5_{32}$	16 943,54	16 944,07	- 0,53			
	16 920,88	16 921,25	- 0,37	- 22,66	- 22,82	0,16
	16 943,54	16 943,97	- 0,43	0,00	0,10	0,10
	16 937,69	16 938,11	- 0,52	5,85	5,96	0,11
$6_{33}-6_{42}$	16 321,26	16 321,61	- 0,35			
	16 278,10	16 278,29	- 0,19	- 43,16	- 43,32	0,16
	16 312,39	16 312,67	- 0,28	8,87	8,94	0,07
	16 308,24	16 308,53	- 0,29	- 13,02	- 13,08	0,06
$7_{43}-7_{52}$	17 606,04	17 605,60	0,44			
	17 489,68	17 489,50	0,18	- 116,36	- 116,10	- 0,26
	17 593,75	17 592,77	0,98	- 12,29	- 12,83	0,54
	17 574,58	17 574,16	0,42	- 31,46	- 31,44	- 0,02
$8_{53}-8_{62}$	21 206,69	21 204,78	1,91			
	20 966,16	20 965,62	0,54	- 240,53	- 239,16	- 1,37
	21 275,34	21 270,47	4,87	68,65	65,69	2,96
	21 169,95	21 167,68	2,27	- 36,74	- 37,10	- 0,64
$9_{63}-9_{72}$	27 021,20	27 017,66	3,54			
	26 643,54	26 643,17	0,37	- 377,66	- 374,49	- 3,17
	27 349,42	27 335,57	13,85	328,22	317,91	10,31
	27 053,66	27 047,07	6,59	32,46	29,41	3,05
„verbotene“ Übergänge						
$5_{42}-5_{50}$	28 313,41	28 314,17	- 0,76	$E A_1$		
	27 549,18	27 551,43	- 2,25	$EE$		
$5_{41}-5_{51}$	21 152,58	21 156,59	- 4,01	$E A_1$		
	22 186,77	22 189,88	- 3,11	$EE$		

Tab. 7. Gemessene und berechnete Frequenzen und Quartettaufspaltungen der Rotationsübergänge im Torsionsgrundzustand von  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . <sup>a</sup> Die Quartettkomponenten sind in der Reihenfolge  $A_1A_1$ ,  $A_1E$ ,  $EA_1$ ,  $EE$  angegeben, die Aufspaltungen gelten in bezug auf die  $A_1A_1$ -Spezies.

Übergänge <sup>a</sup> (1)	Gemessene Frequenzen (2) MHz	Berechnete Frequenzen (3) MHz	Fehler (2)-(3)	Gemessene Aufspaltungen (5) MHz	Berechnete Aufspaltungen (6) MHz	Fehler (5)-(6)
0 <sub>00</sub> -1 <sub>11</sub>	12 482,88 12 479,49	12 482,67 12 479,54 12 479,39	0,21 - 0,05 0,10	-	3,39	-
1 <sub>11</sub> -2 <sub>20</sub>	12 481,26 33 056,18 33 046,64 33 047,75 33 051,67	12 481,07 33 057,36 33 047,83 33 049,02 33 052,89	0,24 - 1,18 - 1,23 - 1,27 - 1,22	-	1,62	-
1 <sub>10</sub> -2 <sub>21</sub>	29 425,56 29 416,26 29 415,14 29 420,62	29 425,93 29 416,66 29 415,48 29 421,00	- 0,37 - 0,40 - 0,34 - 0,38	-	9,30 10,42 4,94	-
1 <sub>01</sub> -2 <sub>12</sub>	20 505,26 20 502,27	20 504,66 20 501,56 20 501,50	0,60 0,71 0,77	-	2,99	-
1 <sub>11</sub> -2 <sub>02</sub>	20 503,83 17 589,26 17 590,32	20 503,10 17 588,68 17 589,62 17 589,79	0,73	-	1,43	-
2 <sub>02</sub> -3 <sub>13</sub>	27 903,82 27 901,29	27 902,57 27 899,98 27 899,95	1,25 1,31 1,34	-	0,53	-
4 <sub>22</sub> -4 <sub>31</sub>	27 902,56 11 163,28 11 152,57 11 153,30 11 158,10	27 901,27 11 163,75 11 153,15 11 153,92 11 158,64	1,29 - 0,47 - 0,58 - 0,62 - 0,54	-	1,26	-
4 <sub>23</sub> -4 <sub>32</sub>	19 556,07 19 543,29 19 542,53 19 549,49	19 558,44 19 545,73 19 544,91 19 551,88	- 2,37 - 2,44 - 2,48 - 2,39	-	12,78 13,54 6,58	-
4 <sub>13</sub> -4 <sub>22</sub>	12 534,25 12 530,44	12 536,67 12 532,80 12 532,86	- 2,42 - 2,36 - 2,42	-	3,81	-
4 <sub>04</sub> -4 <sub>13</sub>	12 532,34 21 564,11 21 556,20	12 534,75 21 568,49 21 560,51	- 2,41 - 4,38 - 4,31	-	1,91 7,91	-
5 <sub>32</sub> -5 <sub>41</sub>	21 560,14 16 378,26 16 360,04 16 363,29 16 369,97	21 564,51 16 378,49 16 360,46 16 363,93 16 370,35	- 4,37 - 0,23 - 0,42 - 0,64 - 0,38	-	3,97	-
5 <sub>33</sub> -5 <sub>42</sub>	22 712,60 22 695,75 22 692,50 22 703,35	22 714,94 22 698,21 22 694,73 22 705,71	- 2,34 - 2,46 - 2,23 - 2,36	-	18,22 16,85 20,10 9,25	-
5 <sub>23</sub> -5 <sub>32</sub>	12 311,70 12 305,13	12 313,26 12 306,64	- 1,56 - 1,51	-	6,57	-
5 <sub>24</sub> -5 <sub>33</sub>	12 308,39 23 685,75 23 673,37 23 673,22	12 309,98 23 689,47 23 677,12 23 676,93	- 1,59 - 3,72 - 3,75 - 3,71	-	3,31	-
5 <sub>14</sub> -5 <sub>23</sub>	23 679,52 19 280,27 19 275,96	23 683,25 19 284,82 19 280,37	- 3,73 - 4,55 - 4,41	-	6,23	-
				- 4,48 - 4,49	4,31 2,15	-
				-	4,45 4,38 2,21	0,14 0,07 0,06

Tabelle 8

Übergänge (1)	Gemessene Frequenzen (2) MHz	Berechnete Frequenzen (3) MHz	Fehler (2)–(3)	Gemessene Aufspaltungen (5) MHz	Berechnete Aufspaltungen (6) MHz	Fehler (5)–(6)
$5_{05} - 5_{14}$	28 701,39	28 707,42	— 6,03			
	28 689,52	28 695,52	— 6,00	— 11,87	— 11,90	0,03
		28 695,54	— 6,02	— 11,88	— 11,88	—
		28 701,48	— 6,02	— 5,93	— 5,94	0,01
$6_{34} - 6_{43}$	28 695,46	28 701,48	— 3,33			
	25 307,21	25 310,54	— 3,44	— 15,00	— 14,89	— 0,11
	25 292,21	25 295,65	— 3,40	— 15,63	— 15,56	— 0,07
	25 291,58	25 294,98	— 3,40	— 7,65	— 7,61	— 0,04
$6_{24} - 6_{33}$	25 299,56	25 302,93	— 3,37			
	16 851,17	16 855,12	— 3,95			
	16 847,93	16 851,78	— 3,85	— 3,24	— 3,34	0,10
		16 851,84	— 3,91		— 3,28	0,04
$6_{25} - 6_{34}$	16 849,55	16 853,46	— 3,91	— 1,62	— 1,66	0,04
	29 038,41	29 044,00	— 5,59			
	29 025,56	29 031,18	— 5,62	— 12,85	— 12,82	— 0,03
		29 031,12	— 5,56		— 12,88	0,03
$7_{43} - 7_{52}$	29 031,98	29 037,58	— 5,60	— 6,43	— 6,42	— 0,01
	19 942,74	19 942,17	0,57			
	19 921,06	19 920,90	0,16	— 21,68	— 21,27	— 0,41
	19 923,25	19 923,19	0,06	— 19,49	— 18,98	— 0,49
$7_{44} - 7_{53}$	19 932,43	19 932,11	0,32	— 10,31	— 10,06	— 0,25
	28 173,88	28 176,88	— 3,00			
	28 155,08	28 158,33	— 3,25	— 18,80	— 18,55	— 0,25
	28 152,88	28 156,02	— 3,14	— 21,00	— 20,86	— 0,14
$7_{34} - 7_{43}$	28 163,92	28 167,03	— 3,11	— 9,96	— 9,85	— 0,11
	16 014,39	16 016,75	— 2,36			
	16 007,60	16 009,96	— 2,36	— 6,79	— 6,79	—
		16 010,06	— 2,46		— 6,69	0,01
$7_{35} - 7_{44}$	16 010,98	16 013,38	— 2,40	— 3,41	— 3,37	— 0,04
	29 426,63	29 431,76	— 5,13			
	29 413,00	29 418,21	— 5,21	— 13,63	— 13,55	— 0,08
	29 412,85	29 418,04	— 5,19	— 13,78	— 13,72	— 0,06
$7_{25} - 7_{34}$	29 419,78	29 424,94	— 5,16	— 6,85	— 6,82	— 0,03
	24 196,80	24 203,71	— 6,91			
	24 193,60	24 200,32	— 6,72	— 3,20	— 3,39	0,19
		24 200,40	— 6,80		— 3,31	0,11
$8_{53} - 8_{62}$	24 195,19	24 202,03	— 6,84	— 1,61	— 1,68	0,07
	27 185,42	27 185,04	0,38			
	27 157,36	27 157,68	— 0,32	— 28,06	— 27,36	— 0,70
	27 165,01	27 165,45	— 0,44	— 20,42	— 19,59	— 0,83
$8_{54} - 8_{63}$	27 173,30	27 173,33	— 0,03	— 12,12	— 11,71	— 0,41
	32 266,64	32 269,61	— 2,97			
	32 243,69	32 247,16	— 3,47	— 22,95	— 22,44	— 0,51
	32 236,06	32 239,41	— 3,35	— 30,58	— 30,20	— 0,38
$8_{44} - 8_{53}$	32 253,24	32 256,43	— 3,19	— 13,40	— 13,18	— 0,22
	18 049,57	18 049,67	— 0,10			
	18 035,05	18 035,52	— 0,47	— 14,52	— 14,15	— 0,37
	18 035,49	18 035,95	— 0,46	— 14,08	— 13,72	— 0,36
$8_{45} - 8_{54}$	18 042,41	18 042,70	— 0,29	— 7,16	— 6,97	— 0,19
	30 788,38	30 792,73	— 4,35			
	30 772,43	30 777,05	— 4,62	— 15,95	— 15,68	— 0,27
	30 771,93	30 776,54	— 4,60	— 16,45	— 16,19	— 0,26
$8_{35} - 8_{44}$	30 780,28	30 784,77	— 4,48	— 8,10	— 7,97	— 0,13
	21 116,96	21 123,01	— 6,05			
	21 115,06	21 120,98	— 5,92	— 1,90	— 2,03	0,13
		21 121,04	— 5,97		— 1,98	0,08
$8_{26} - 8_{35}$	21 116,00	21 122,01	— 6,01	— 0,96	— 1,00	0,04
	32 387,83	32 397,30	— 9,47			
	32 380,85	32 390,15	— 9,30	— 6,98	— 7,15	0,17
		32 390,21	— 9,35		— 7,09	0,11
	32 384,34	32 393,74	— 9,40	— 3,49	— 3,56	0,07

Tabelle 8, Fortsetzung

Übergänge (1)	Gemessene Frequenzen (2) MHz	Berechnete Frequenzen (3) MHz	Fehler (2)–(3)	Gemessene Aufspaltungen (5) MHz	Berechnete Aufspaltungen (6) MHz	Fehler (5)–(6)
9 <sub>54</sub> –9 <sub>63</sub>	23 281,50	23 279,44	2,06	—	—	—
	23 257,96	23 256,78	1,18	— 23,54	— 22,66	— 0,88
	23 259,42	23 258,23	1,19	— 22,08	— 21,22	— 0,86
	23 270,08	23 268,48	1,60	— 11,42	— 10,97	— 0,45
9 <sub>55</sub> –9 <sub>64</sub>	33 406,66	33 410,18	— 3,52	—	—	—
	33 387,33	33 391,48	— 4,15	— 19,33	— 18,70	— 0,63
	33 385,84	33 390,01	— 4,17	— 20,82	— 20,17	— 0,65
	33 396,63	33 400,46	— 3,83	— 10,03	— 9,72	— 0,31
9 <sub>45</sub> –9 <sub>54</sub>	19 664,78	19 668,21	— 3,43	—	—	—
	19 658,76	19 662,29	— 3,53	— 6,02	— 5,92	— 0,10
		19 662,34	— 3,58	—	— 5,87	— 0,15
	19 661,76	19 665,26	— 3,50	— 3,02	— 2,95	— 0,07
9 <sub>36</sub> –9 <sub>45</sub>	29 054,83	29 064,97	— 10,14	—	—	—
	29 053,22	29 063,10	— 9,88	— 1,61	— 1,87	0,26
		29 063,18	— 9,96	—	— 1,79	0,18
	29 054,01	29 064,05	— 10,04	— 0,82	— 0,92	0,10
10 <sub>64</sub> –10 <sub>73</sub>	30 799,98	30 797,29	2,69	—	—	—
	30 770,29	30 769,30	0,99	— 29,69	— 27,99	— 1,70
	30 774,78	30 773,42	1,06	— 25,20	— 23,87	— 1,33
	30 786,25	30 784,34	1,91	— 13,73	— 12,95	— 0,78
10 <sub>55</sub> –10 <sub>64</sub>	21 304,99	21 304,50	0,49	—	—	—
	21 290,59	21 290,88	— 0,28	— 14,40	— 13,62	— 0,78
	21 290,86	21 291,13	— 0,27	— 14,13	— 13,37	— 0,76
	21 297,86	21 297,75	0,11	— 7,13	— 6,75	— 0,38

Tab. 8. Gemessene und berechnete Frequenzen und Quartettaufspaltungen der Rotationsübergänge im Torsionsgrundzustand von  $(CD_3)_2CO$ . <sup>a</sup> Die Multiplettkomponenten sind in der Reihenfolge  $A_1A_1$ ,  $A_1E$ ,  $EA_1$ ,  $EE$  angegeben, die Aufspaltungen gelten in bezug auf die  $A_1A_1$ -Spezies. Wo nur drei gemessene Satelliten angegeben sind, bleiben die  $A_1E$ - und  $EA_1$ -Komponenten unaufgespalten.