

Zur Störung der Rotationsenergie des asymmetrischen Kreisel durch in den Drehimpulskomponenten lineare Glieder, insbesondere bei interner Rotation

HEINZ DIETER RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 21 a, 694—696 [1966]; eingegangen am 9. März 1966)

Attention is drawn to the fact that perturbing terms to the HAMILTONIAN of the asymmetric rigid rotor molecule which are linear in the operators of angular momentum components may be evaluated to second order in the asymmetric rotor basis with the help of published line strengths tables. The usefulness is demonstrated by means of an example where the hindering potential for the internal rotation of the two methyl groups in acetone is calculated from a certain splitting in the quartet torsional fine structure of rotational absorption lines.

Bei der quantenmechanischen Behandlung der Störung der Rotationsenergie eines asymmetrischen Kreisel-Moleküls durch Wechselwirkung mit anderen Freiheitsgraden treten gelegentlich HAMILTON-Operatoren der folgenden Form auf

$$H = A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 \quad (1a)$$

$$+ \sum_g Q_g P_g, \quad (1b)$$

worin A, B, C die Rotationskonstanten (evtl. „effektive“ Rot.-K.), P_g die Operatoren der Drehimpulskomponenten im körperfesten Hauptträgheitsachsensystem $g = a, b, c$ und Q_g Störkoeffizienten sind.

Der HAMILTON-Operator (1) enthält also neben dem Energieoperator des ungestörten asymmetrischen starren Rotators (1a) den in den Drehimpulskomponenten linearen Störoperator (1b). Zweck dieses Beitrages ist es, darauf hinzuweisen, daß man die Störung durch (1b) mittels Störungsrechnung 2. Ordnung in einer Basis, in der (1a) diagonal ist, leicht berücksichtigen kann, wenn man die publizierten Tabellen^{1, 2} für die Linienstärken des asymmetrischen Rotators verwendet.

1. Störoperator bei interner Rotation

Ein Energieoperator der Art (1) tritt als „effektiver“ Rotationsoperator etwa bei dem Problem auf,

die Rotationsenergie eines (im übrigen starren) Moleküls zu berechnen, das eine gegen den Molekülrumpf behindert drehbare symmetrische Gruppe, z. B. eine Methylgruppe, aufweist. Die Gesamrotation des Moleküls wird durch die Kopplung mit dem Drehimpuls der internen Rotation (Torsion) dieser Gruppe (Operator p) gestört. Aus dem für Rotation und Torsion dieses Problems zuständigen HAMILTON-Operator³ wird nach Separation von Rota-

$$H = H_{\text{starr}} + F(p - P)^2 + V_3(\alpha)$$

tion und Torsion in 2. Ordnung⁴ durch eine VAN-VELECK-Transformation ein „effektiver“ Rotationsoperator⁵ $H_{v\sigma}$ der Form (1a) + (1b) für den festen Torsionszustand $v\sigma$ mit der Torsionsquantenzahl v und dem Symmetrieindex σ

$$H_{v\sigma} = H_{v\sigma, \text{starr}} - 2F(v\sigma | p | v\sigma) P \\ = A_{v\sigma} P_a^2 + B_{v\sigma} P_b^2 + C_{v\sigma} P_c^2 \quad (2a)$$

$$+ \sum_g Q_{v\sigma, g} P_g. \quad (2b)$$

Wegen $(v0 | p | v0) = 0$ können nur für $\sigma = \pm 1$ die $Q_{v\sigma, g}$ von Null verschieden sein. In der $J\tau M$ -Basis des asymmetrischen Rotators, in der (2a) diagonal ist, verschwinden die Erwartungswerte von P_g^n mit n ungerade. Der Einfluß von (2b) wird daher im allgemeinen gering sein, sofern nicht wegen eines niedrigen Hinderungspotentials V_3 die Störkoeffizienten

¹ R. H. SCHWENDEMAN u. V. W. LAURIE, Tables of Line Strengths for Rotational Transitions of Asymmetric Rotor Molecules, Pergamon Press, London o. J.

² P. F. WACKER u. M. R. PRATTO, Microwave Spectral Tables, Line Strengths of Asymmetric Rotors, NBS-Monograph 70, Vol. II, Washington D.C. 1964.

³ Schreibweise von D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. 31, 91 [1959]; $P \equiv \sum_g Q_g P_g$; F, Q_g aus der Struktur folgende Konstanten.

⁴ Bei einer Separation in 4. Ordnung³ treten Glieder in P_g^3 auf, die jedoch mit sehr viel kleineren Störkoeffizienten behaftet sind, so daß auch in diesem Fall die gesonderte Betrachtung von (1b) von Interesse ist.

⁵ Dabei sind auftretende Kreuzterme der Form $D_{gg'}(P_g P_{g'} + P_{g'} P_g)$ entweder zu vernachlässigen, was meist erlaubt ist, oder durch eine Hauptachsenumdrehung wegzutransformieren, was stets möglich ist³.



$Q_{v\sigma,g} = -2FQ_g(v\sigma|p|v\sigma)$ groß sind oder bei kleiner Asymmetrie die Matrixelemente gewisser P_g sehr eng benachbarte Rotationsenergieniveaus miteinander verbinden. Bei Molekülen mit einer drehbaren Gruppe beeinflusst der Störoperator (2 b) nur den Abstand³ eines Torsionsdubletts ($\sigma = 0$ bzw. ± 1). Augenfälliger wirkt er sich bei Molekülen mit zwei solchen Gruppen aus: die Torsionsfeinstruktur^{6,7} der betroffenen Linien geht dann nicht nur bis zu Triplets – verursacht von (2 a) – sondern bis zu Quartetts. Bisher ist eine Störung durch (2 b), sofern erforderlich, entweder durch exakte⁸ (für höhere J maschinelle^{9,10}) Diagonalisierung der Energiematrix (2 a) + (2 b) berücksichtigt worden (dabei wird die Tatsache lästig, daß die Matrix u. U. komplexe Elemente aufweist) oder in Einzelfällen durch eine Störungsrechnung 2. Ordnung, die von der JKM -Basis des symmetrischen Kreiseles ausgeht¹¹ (was dazu zwingt, auch die Asymmetrie als Störung zu behandeln). Hier sei gezeigt, daß mit geringem Aufwand und mit allgemeinen Formeln eine Störungsrechnung 2. Ordnung auch in der $J\tau M$ -Basis möglich ist.

2. Störformel

Mit Hilfe der reduzierten Energie¹² $E_{J\tau}(\kappa)$ schreibt sich der gestörte Eigenwert von (1) nach Anwendung (nichtentarteter) Störungsrechnung 2. Ordnung:

$$W_{J\tau} = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_{J\tau}(\kappa) \quad (3a)$$

$$+ \frac{2}{A-C} \sum_g Q_g^2 \sum_{\tau' \neq \tau} \frac{|(J\tau|P_g|J\tau')|^2}{E_{J\tau}(\kappa) - E_{J\tau'}(\kappa)}. \quad (3b)$$

(3 b) läßt sich mit Hilfe der Linienstärken¹³ $^gS_{J\tau J\tau'}(\kappa)$ (ausschließlich für Übergänge $\Delta J = 0$) ausdrücken. In der JKM -Basis sind die in J diagonalen Matrixelemente der Richtungskosinusse Φ_{Zg} zwischen raum- und körperfestem Achsensystem den Matrixelementen der Drehimpulskomponenten P_g proportional¹⁴:

$$(JKM|\Phi_{Zg}|JK'M) = \frac{M}{J(J+1)} (JK|P_g|JK').$$

Die (1 a) diagonalisierende, κ -abhängige unitäre Transformation, die die Basis $|JKM\rangle$ in die Basis $|J\tau M\rangle$ überführt, ist in J und M diagonal (sie ist von M unabhängig, ebenso wie P_g). Also ist

$$(J\tau M|\Phi_{Zg}|J\tau' M) = \frac{M}{J(J+1)} (J\tau|P_g|J\tau').$$

Die Linienstärke ist

$$^gS_{J\tau J\tau'}(\kappa) = 3 \sum_{M=-J}^{+J} |(J\tau M|\Phi_{Zg}|J\tau' M)|^2$$

und somit

$$^gS_{J\tau J\tau'}(\kappa) = \frac{2J+1}{J(J+1)} |(J\tau|P_g|J\tau')|^2. \quad (4)$$

(3 b) ist also mit den Tabellen^{1,2} für $^gS_{J\tau J\tau'}$ der Berechnung leicht zugänglich:

$$\sum_{\tau' \neq \tau} \frac{|(J\tau|P_g|J\tau')|^2}{E_{J\tau}(\kappa) - E_{J\tau'}(\kappa)} = \frac{J(J+1)}{2J+1} \sum_{\tau' \neq \tau} \frac{^gS_{J\tau J\tau'}(\kappa)}{E_{J\tau}(\kappa) - E_{J\tau'}(\kappa)} \equiv ^gP_{J\tau}(\kappa). \quad (5)$$

Die Summe erstreckt sich jeweils nur über wenige Glieder (häufig werden zwei genügen), weil die $^gS_{J\tau J\tau'}$ nur für die Übergänge der Sorte "prolate and oblate subbranch" und "prolate or oblate subbranch" nennenswerte Größe haben und weil für die anderen Übergänge auch der Störnenner größer ist. Die für $^gS_{J\tau J\tau'}(\kappa)$ und $E_{J\tau}(\kappa)$ gültigen Symmetriebeziehungen bewirken

$$^gP_{J\tau}(\kappa) = -^gP_{J, -\tau}(-\kappa) \quad \text{mit} \quad g' = \begin{cases} a & c \\ b & b \\ c & a \end{cases}. \quad (6)$$

In solchen Fällen, in denen eine Störformel der Art (3) nicht anwendbar ist wegen Fast-Entartung zweier durch aS oder cS verbundener Niveaus $J\tau, J\tau'$, steht mit (4) das verbindende Matrixelement zur direkten Diagonalisierung der fast-entarteten 2×2 Submatrix zur Verfügung (es wird nur das Betragsquadrat benötigt).

3. Ein Beispiel

Für das Molekül $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ^{6,9} mit zwei intern rotierenden Gruppen lauten (in guter Näherung) die nicht-verschwindenden Störkoeffizienten für den Tor-

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

⁷ R. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

⁸ R. W. KILB u. L. PIERCE, J. Chem. Phys. **27**, 108 [1957].

⁹ R. PETER u. H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **20a**, 301 [1965].

¹⁰ D. SUTTER, Dissertation Freiburg 1966.

¹¹ L. PIERCE, J. Chem. Phys. **29**, 383 [1958].

¹² G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. **11**, 27 [1943].

¹³ P. C. CROSS, R. M. HAINER u. G. W. KING, J. Chem. Phys. **12**, 210 [1944].

¹⁴ Siehe z. B.: M. W. P. STRANDBERG, Microwave Spectroscopy, Methuen, London 1954, pp. 3, 4.

sionsgrundzustand $v_1 = v_2 = 0$ und die hier möglichen vier Symmetriespezies der Torsion (A_1A_1 , EE , A_1E , EA_1) bei Beachtung der speziellen Symmetrie des Acetons wie folgt (Abkürzung $-2(01|p|01) \equiv W_{0E}^{(1)}$) verwendet³:

$$Q_{0, EA_1, a} = 2 Q_{0, EE, a} = \pm 2 F Q_a W_{0E}^{(1)},$$

$$Q_{0, A_1E, b} = 2 Q_{0, EE, b} = \pm 2 F Q_b W_{0E}^{(1)}.$$

Die in den P_g quadratischen Terme (2 a) liefern für EA_1 und für A_1E das gleiche Rotationstermschema¹⁵. Die Frequenzaufspaltung $\nu_{EA_1} - \nu_{A_1E}$ für einen Übergang $J\tau \rightarrow J'\tau'$ rührt also in der hier verwendeten Näherung allein von (2 b) her. Mit (3 b) und (5):

$$\begin{aligned} & (\nu_{EA_1} - \nu_{A_1E})_{J\tau \rightarrow J'\tau'} \\ &= \frac{2}{A-C} \cdot 4 F^2 (W_{0E}^{(1)})^2 [Q_a^2 ({}^aP_{J'\tau'} - {}^aP_{J\tau}) \\ & \quad - Q_b^2 ({}^bP_{J'\tau'} - {}^bP_{J\tau})]. \end{aligned} \quad (7)$$

Aus den experimentell gemessenen Aufspaltungen läßt sich hiermit das tabellierte^{3, 16} $W_{0E}^{(1)} (\frac{4}{9} V_3/F)$ entnehmen und das Hinderungspotential V_3 bestimmen, und zwar unabhängig von einer vorherigen Auswertung in Triplett Näherung. Mit den Werten⁹ für Aceton ($F = 166,77$ GHz, $A - C = 5,255$ GHz, $\kappa = 0,37195$, $Q_a = 5,6475 \cdot 10^{-2}$, $Q_b = 2,7139 \cdot 10^{-2}$) erhält man z. B.:

Übergang $J\tau \rightarrow J'\tau'$	$(\nu_{EA_1} - \nu_{A_1E})_{\text{exp.}}$ MHz	$W_{0E}^{(1)}(s) \cdot 10^2$	$s \equiv \frac{4V_3}{9F}$	V_3 cal/Mol
$3_{12} \rightarrow 3_{21}$	+ 18,96	1,650	21,15	$756,7 \pm 4$
$1_{10} \rightarrow 2_{21}$	- 151,49	1,601	21,30	$762,0 \pm 4$

¹⁵ Auch die Terme von 4. Potenz in den P_g beeinflussen die EA_1 - und A_1E -Niveaus gleichartig⁷. Siehe auch: H. DREIZLER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1354 [1961] und H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. **17 a**, 712 [1962].

In Anm.⁹ wird $s = 21,17$ bzw. $V_3 = (757,1 \pm 2,5)$ cal/mol angegeben. Das ungenauere Ergebnis für $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ rührt daher, daß hier die Gültigkeitsgrenze einer Störungsrechnung erreicht ist: die Beimischung anderer Zustände, gemessen durch den Entwicklungskoeffizienten (Außerdiagonalelement dividiert durch Energiedifferenz der verbundenen Niveaus), beträgt hier bereits etwas mehr als 20% (für $3_{21} - 3_{12}$ bis zu 6%).

Auch bei anderen Störproblemen ist der Zusammenhang nach (4) vorteilhaft verwendbar, es sei die Auswertung gewisser Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen¹⁷ genannt.

4. Schluß

Nach Abschluß der vorstehenden Arbeit erhielt der Autor Kenntnis davon, daß die $J\tau$ -Matrixelemente von P_g , sowie die hier ${}^gP_{J\tau}(\kappa)$ genannten Störsummen bis $J = 12$ kürzlich tabelliert worden sind¹⁸. Die Verwandtschaft dieser Größen mit den ${}^gS_{J\tau J'\tau'}(\kappa)$ ist in Anm.¹⁸ nicht erwähnt. Da jedoch Tabellen für ${}^gS_{J\tau J'\tau'}(\kappa)$ bis $J = 35$ und für $E_{J\tau}(\kappa)$ bis $J = 40$ verfügbar sind, schien es nützlich, auf den Zusammenhang (5) hinzuweisen, der beispielsweise auch bei einer gemeinsamen Erstellung von Rechenprogrammen für ${}^gS_{J\tau J'\tau'}(\kappa)$ und ${}^gP_{J\tau}(\kappa)$ erhebliche Arbeitersparnis zuläßt.

Für kritische Bemerkungen danke ich den Herren Dr. H. DREIZLER und Dr. D. SUTTER, für Unterstützung mit Sachmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

¹⁶ M. HAYASHI u. L. PIERCE, Tables for the Internal Rotation Problem, Dept. of Chemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Ind., 1963.

¹⁷ S. S. BUTCHER u. C. C. COSTAIN, J. Mol. Spectr. **15**, 40 [1965], Formel (4).

¹⁸ V. DOBYNS, J. Chem. Phys. **43**, 4534 [1965].