

NOTIZEN

**Analyse der Zentrifugalaufweitung
in den Rotationsspektren von Dimethylsulfoxid
und Dimethylsulfid nach Watson**

H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. 21 a, 1719—1720 [1966]; eingeg. am 26. August 1966)

Die Analyse des Einflusses der Zentrifugalaufweitung auf die Rotationsspektren asymmetrischer Kreiselmoleküle wurde bisher nach einer von KIVELSON und WILSON¹ gegebenen Näherungsformel durchgeführt. In ihr treten bei nicht-planaren Molekülen sechs Bestimmungsstücke, die Zentrifugalaufweitungskonstanten A_i , neben den drei Rotationskonstanten auf. Gleichwertige Formeln mit ebenfalls sechs Bestimmungsstücken stammen von OLSON und ALLEN² und von PIERCE, DI CIANNI und JACKSON³.

Bei der Anwendung der Formel von KIVELSON und WILSON auf die nicht-planaren Moleküle $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ⁴ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ⁵ traten infolge einer sehr kleinen Determinante des Normalgleichungssystems Schwierigkeiten auf.

Das Gleichungssystem war aufgestellt worden, um aus den Meßdaten die drei Rotationskonstanten und sechs Zentrifugalaufweitungsparameter optimal zu bestimmen. WATSON⁶ hat vor kurzem den Grund dieser Schwierigkeiten angegeben. Er liegt in einer bisher unbekannten linearen Abhängigkeit von Funktionen, die in der Formel von KIVELSON und WILSON enthalten sind. Die von WATSON gegebene Formel, die deshalb nur fünf Zentrifugalaufweitungsparameter enthält, lautet für die Rotationsenergie W :

$$W = W_0 - d_J J^2 (J+1)^2 - d_{JK} J(J+1) \langle P_z^2 \rangle - d_K \langle P_z^4 \rangle - d_{WJ} W_0 J(J+1) - d_{WK} W_0 \langle P_z^2 \rangle, \quad (1)$$

wobei W_0 die Rotationsenergie eines quasistarren asymmetrischen Kreisels mit den Rotationskonstanten

$$\begin{aligned} \alpha' &= \alpha + 16 R_6, & \beta' &= \beta - 16 R_6 \frac{\alpha - \gamma}{\beta - \gamma}, \\ \gamma' &= \gamma + 16 R_6 \frac{\alpha - \beta}{\beta - \gamma} \end{aligned} \quad (2)$$

¹ D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

² W. B. OLSEN u. A. C. ALLEN JR., J. Res. Nat. Bur. Stand. **67 A**, 359 [1963].

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

⁴ H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **20 a**, 20 [1965].

⁵ H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **20 a**, 749 [1965].

⁶ J. K. G. WATSON, private Mitteilung und J. Chem. Phys., im Druck.

und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} d_J &= D_J - 2 \delta_J \frac{\beta + \gamma}{\beta - \gamma} - 2 R_6, \\ d_{JK} &= D_{JK} - 2 \sigma \delta_J + 4(R_5 + 2 \sigma R_6) \frac{\beta + \gamma}{\beta - \gamma} + 12 R_6, \\ d_K &= D_K + 4 \sigma (R_5 + 2 \sigma R_6) - 10 R_6, \\ d_{WJ} &= 4 \delta_J / (\beta - \gamma), \\ d_{WK} &= -8(R_5 + 2 \sigma R_6) / (\beta - \gamma) \end{aligned}$$

mit $\sigma = (2\alpha - \beta - \gamma) / (\beta - \gamma)$ ist. Die Bezeichnungsweise schließt an die von KIVELSON und WILSON¹ an. Sie verwenden die Repräsentation I^r von KING, HAINER und CROSS⁷.

Eine Analyse der in ^{4, 5} verwendeten Rotationsspektren von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ nach (1) ergab die in Tab. 1 angegebenen Konstanten. Fehlerabschätzungen wurden nach REDHEFFER^{8, 9, 4} und ZURMÜHL^{10, 5} ausgeführt. Es ergab sich, daß der Fehler nach REDHEFFER, der die Rundungsfehler erfaßt, außer bei $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 34 Linien vernachlässigbar ist. Hier ist er allerdings so groß, daß die Werte als unzuverlässig gelten müssen¹¹. Es erweist sich als notwendig, die Rechnungen weiterhin mit doppelter Wortlänge (bei Siemens 2002 20 Stellen) durchzuführen. Angegeben wurde bei den Werten ein Fehler nach ZURMÜHL, der die Ungenauigkeit der Messungen erfaßt. Er zeigt, daß die Werte der Zentrifugalaufweitungskonstanten wenigstens auf zwei Stellen genau sein sollten.

Bemerkenswert ist, daß die Formel von WATSON die Spektren mit der gleichen Genauigkeit — charakterisiert durch $\bar{\sigma}$ — wiedergibt wie die Formel von KIVELSON und WILSON. Der mittlere Beitrag der Zentrifugalaufweitungskorrektur ist ebenfalls von gleicher Größe.

Aus den hier gegebenen Analysen zeichnet sich ab, daß man genügend Meßmaterial zur Verfügung haben muß, um zuverlässige Analysen durchzuführen. Der notwendige Umfang des Meßmaterials scheint von Molekül zu Molekül unterschiedlich zu sein. Bei $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 98 Linien zeigt sich im Vergleich zu den anderen Fällen, daß die Näherungsformel der Grenze ihrer Anwendbarkeit nahe kommt. Dies macht sich auch in dem größeren Fehler der Rotationskonstanten bemerkbar.

⁷ G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. **11**, 27 [1943].

⁸ R. REDHEFFER, Quart. J. Appl. Math. **6**, 342 [1948].

⁹ E. DURAND, Solutions Numériques des Equations Algébriques, Bd. II, Masson et Cie., Paris 1961.

¹⁰ R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik, Springer-Verlag (4. Auflage), Berlin 1963, S. 296 ff.

¹¹ Ein Vergleich mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 98 Linien zeigt allerdings, daß die Fehlerabschätzung nach REDHEFFER recht grob ist.



| Molekül | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ |
|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| Linienzahl | 98 | 34 | 34 | 54 |
| $(A+C)/2$ [GHz] | $5,627\ 637 \pm 25 \cdot 10^{-6}$ | $5,627\ 631 \pm 8 \cdot 10^{-6}$ | $4,754\ 968 \pm 4 \cdot 10^{-6}$ | $11,763\ 748 \pm 2 \cdot 10^{-6}$ |
| $(A-C)/2$ [GHz] | $1,408\ 853 \pm 6 \cdot 10^{-6}$ | $1,408\ 857 \pm 2 \cdot 10^{-6}$ | $1,272\ 905 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ | $6,045\ 980 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ |
| χ | $0,910\ 876 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ | $0,910\ 875 \pm 3 \cdot 10^{-6}$ | $0,513\ 018 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ | $-0,685\ 191\ 2 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ |
| $d_J \cdot 10^6$ [GHz] | 43 ± 1 | 43 ± 2 | $1,6 \pm 0,3$ | $-31,58 \pm 0,03$ |
| $d_{JK} \cdot 10^6$ [GHz] | $10\ 550 \pm 7$ | $10\ 430 \pm 200$ | 243 ± 3 | $-150,3 \pm 0,3$ |
| $d_K \cdot 10^6$ [GHz] | $-4\ 172 \pm 3$ | $-4\ 124 \pm 70$ | -93 ± 1 | 58 ± 1 |
| $d_{WJ} \cdot 10^6$ | $-5,20 \pm 0,02$ | $-5,17 \pm 0,2$ | $0,55 \pm 0,03$ | $5,943 \pm 0,004$ |
| $d_{WK} \cdot 10^6$ | $-1\ 517 \pm 1$ | $-1\ 499 \pm 26$ | $-43,58 \pm 0,05$ | $7,280 \pm 0,008$ |
| σ [kHz] | 166 | 37 | 16 | 18 |
| $\bar{\Delta\nu_z}$ [MHz] | 16 | 3 | 1 | 8 |
| D | $6 \cdot 10^{-9}$ | $1 \cdot 10^{-14}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ | $6 \cdot 10^{-10}$ |
| N | 23 | 28 | 21 | 26 |
| $ r_i _{\max}$ | $4 \cdot 10^{-16}$ | $7 \cdot 10^{-16}$ | $1 \cdot 10^{-17}$ | $5 \cdot 10^{-18}$ |
| $ X_i _{\min}$ | $4 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ | $4 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ |

Tab. 1. Ergebnisse einer Zentrifugalaufweitungsanalyse nach WATSON. Die Linienauswahl ist wie in ⁴ und ⁵ außer bei Spalte 2. Für diese Analyse wurden zu den in Tab. 5 aus ⁴ mit * bezeichneten Linien noch die Linien $5_{51}-5_{42}$ 9223,090 MHz, $7_{52}-7_{43}$ 13 412,655 MHz hinzugenommen. $\bar{\sigma}$ ist der mittlere Frequenzfehler, $\bar{\Delta\nu_z}$ der mittlere Beitrag der Zentrifugalkorrektur zur Linienfrequenz, D die Determinante des normierten Normalgleichungssystems ⁴, N seine Norm, $|r_i|_{\max}$ der maximale Summendefekt und $|X_i|_{\min}$ die minimale der Lösungen des Normalgleichungssystems. Die angegebenen Fehler sind nach ZURMÜHL berechnet. Nach der Fehlerabschätzung von REDHEFFER sind die Werte der Konstanten in Spalte 2 nicht zuverlässig. Bei den übrigen Spalten spielt der Fehler nach REDHEFFER keine Rolle.

Ich danke Herrn Dr. J. K. G. WATSON für die Überlassung eines Manuskripts, dem Rechenzentrum des Instituts für Angewandte Mathematik der Universität Freiburg für Rechenzeit

und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Zur Auswertung der Diagonalelemente der Potenzprodukte von 4. Ordnung in den Drehimpulskomponenten in der Basis des asymmetrischen starren Rotators

HEINZ DIETER RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. 21 a, 1720—1721 [1966]; eingeg. am 22. September 1966)

Bei genauerer Berücksichtigung der Störung, die ein freier Rotator durch Wechselwirkung mit inneren Freiheitsgraden erfährt (z. B. bei interner Rotation von Teilen eines freien Moleküls), wird aus dem Energieoperator des ungestörten, also starren asymmetrischen Rotators ¹

$$\mathbf{E}(\chi) = P_a^2 + \chi P_b^2 - P_c^2 \quad (1)$$

(in „reduzierter“ Form; P_g Drehimpulskomponenten bezogen auf die Hauptträgheitsachsen $g = a, b, c$;

$$(E \equiv E_{J,\tau}(\chi); \quad g=a, b \text{ oder } c). \quad \langle P_g^4 \rangle, \quad \langle P_g^2 \rangle J(J+1), \quad \langle P_g^2 \rangle E, \quad J^2(J+1)^2, \quad J(J+1) E, \quad E^2 \quad (5)$$

Zum Beispiel mit $g=b$ ist

$$\begin{pmatrix} \langle P_b^4 \rangle \\ \langle P_b^2 \rangle J(J+1) \\ \langle P_b^2 \rangle E \\ J^2(J+1)^2 \\ J(J+1) E \\ E^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & \chi & 0 & 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \chi & -1 & (1+\chi)/2 & -(1-\chi)/2 & 0 \\ 1 & \chi^2 & 1 & \chi & -\chi & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \langle P_a^4 \rangle \\ \langle P_b^4 \rangle \\ \langle P_c^4 \rangle \\ \langle P_a^2 P_b^2 + P_b^2 P_a^2 \rangle \\ \langle P_b^2 P_c^2 + P_c^2 P_b^2 \rangle \\ \langle P_c^2 P_a^2 + P_a^2 P_c^2 \rangle \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Ich gebe nachstehend für den Satz (5) andere Ausdrücke an, die gewisse Vorteile haben.

¹ G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. **11**, 27 [1943].

² D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

³ D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].