

## Tabellen zur Analyse von Rotationsspektren asymmetrischer Kreisel

H. DREIZLER, R. PETER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 21 a, 2058—2061 [1966]; eingegangen am 21. Juli 1966)

Es wird ein Tabellenwerk beschrieben, das bei der Analyse von Rotationsspektren asymmetrischer Kreisel von Nutzen ist.

Es werden Formeln für Erwartungswerte angegeben, die sich aus den tabellierten Werten in einfacher Weise berechnen lassen. Die Anwendungsmöglichkeiten werden erläutert.

In den Tabellen zur Analyse von Rotationsspektren<sup>1</sup> sind die reduzierte Energie  $E_{J,\tau}(\varkappa)$  des starren asymmetrischen Kreisels und die Erwartungswerte folgender gerader Potenzen der Komponenten  $P_a$ ,  $P_b$ ,  $P_c$  des Drehimpulsoperators  $P$ , nämlich

$$\langle P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}, \langle P_b^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} = \hbar^2 \frac{\partial E_{J,\tau}(\varkappa)}{\partial \varkappa},$$

$$\langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \quad \text{und} \quad \langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau}$$

im System der Eigenfunktionen des starren asymmetrischen Kreisels gegeben.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Anwendungsmöglichkeiten der Tabellen bei der Analyse der Rotationsspektren zusammenzufassen.

Der Bereich der Tabelle ist:

Asymmetrieparameter  $\varkappa = 0$  bis  $\varkappa = 1$

Drehimpulsquantenzahl  $J$ :

$$\begin{aligned} J &= 2 \text{ bis } J = 5^1, \quad \Delta\varkappa = 0,002; \\ J &= 6 \text{ bis } J = 12^2, \quad \Delta\varkappa = 0,005; \\ J &= 13 \text{ bis } J = 20^1, \quad \Delta\varkappa = 0,01. \end{aligned}$$

Pseudoquantenzahl<sup>3</sup>  $\tau = K_- - K_+$ ,  $-J \leq \tau \leq J$ . Für negative Werte des Asymmetrieparameters  $\varkappa$ , dessen Grenzfall  $\varkappa = -1$  einen verlängerten (prolate) symmetrischen Kreisel charakterisiert, der  $a$  zur Quantisierungssachse hat, erhält man die Zahlenwerte aus den vertafelten Werten nach den Beziehungen (1)

$$E_{J,\tau}(\varkappa) = -E_{J,-\tau}(-\varkappa), \quad (1a)$$

$$\langle P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} = \langle P_a^2(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau}, \quad (1b)$$

$$\langle P_b^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} = \langle P_b^2(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau} \quad (1c)$$

<sup>1</sup> H. DREIZLER u. R. PETER, J. Chem. Phys. **39**, 1132 N [1963]. Kopien der Tabellen sind von H. DREIZLER, Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br., Hermann-Herder-Str. 3, erhältlich.

<sup>2</sup> H. DREIZLER, R. PETER u. H. D. RUDOLPH, in Vorbereitung.

<sup>3</sup> G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. **11**, 27 [1943].

<sup>4</sup> J. M. BENNETT, I. G. ROSS u. E. J. WELLS, J. Mol. Spectr. **4**, 342 [1960].

$$\text{oder} \quad \frac{\partial E_{J,\tau}(\varkappa)}{\partial \varkappa} = \frac{\partial E_{J,-\tau}(-\varkappa)}{\partial \varkappa},$$

$$\langle P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} = \langle P_a^2(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau}, \quad (1d)$$

$$\langle P_a^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} = \langle P_a^4(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau}, \quad (1e)$$

$$\langle P_b^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} = \langle P_b^4(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau}. \quad (1f)$$

$$\langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} = \langle P_a^4(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau}, \quad (1g)$$

Wählt man anstelle  $\tau$  in (1) die Pseudoquantenzahl  $K_- K_+$ , so ersetzt  $mn$  den Index  $\tau$  und  $nm$  den Index  $-\tau$ .

In den Tabellen sind jeweils die Werte von

$$E_{J,\tau}(\varkappa), \quad \langle P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}, \quad \langle P_b^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau},$$

$$\langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \quad \text{und} \quad \langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau}$$

für ein Niveau  $J, \tau$  bzw.  $J, K_- K_+$  übereinander in einem Block vereinigt. Die Blöcke folgen fallendem  $\tau$ .  $E_{J,\tau}(\varkappa)$  ist dimensionslos,  $\langle P_a^2 \rangle_{J,\tau}$ ,  $\langle P_b^2 \rangle_{J,\tau}$  und  $\langle P_c^2 \rangle_{J,\tau}$  ist in Einheiten von  $\hbar^2$ ,  $\langle P_c^4 \rangle_{J,\tau}$  in Einheiten von  $\hbar^4$  angegeben.

Die Berechnung von  $E_{J,\tau}(\varkappa)$  wurde mit Hilfe des Quotienten-Differenzen-Algorithmus durchgeführt<sup>4</sup>. Für  $\langle P_c^2 \rangle_{J,\tau}$  und  $\langle P_c^4 \rangle_{J,\tau}$  wurde die Formel (23) von KIVELSON und WILSON<sup>5</sup> benutzt.

$\langle P_a^2 \rangle_{J,\tau}$  und  $\langle P_b^2 \rangle_{J,\tau} = \hbar^2 \partial E_{J,\tau} / \partial \varkappa$  ergab sich mit Hilfe von  $E_{J,\tau}(\varkappa)$  und  $\langle P_c^2 \rangle_{J,\tau}$  nach den Formeln (II. 23) aus<sup>6</sup>.

Alle Rechnungen wurden mit 20 Stellen durchgeführt, die Ergebnisse auf die wiedergegebene Stellenzahl gerundet<sup>6a</sup>. Mit einfachen Rechnungen lassen sich aus den tabellierten Größen weitere Erwartungswerte gewinnen<sup>7, 8</sup>.

<sup>5</sup> D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

<sup>6</sup> M. W. P. STRANDBERG, Microwave Spectroscopy, Methuen & Co. Ltd., London 1954, p. 17.

<sup>6a</sup> Das sind 15 Stellen für  $E_{J,\tau}(\varkappa)$  und 10 Stellen für die anderen Größen.

<sup>7</sup> R. H. SCHWENDEMAN, priv. Mitteilung 1964.

<sup>8</sup> H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. **21 a**, 1720 [1966].



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.

Für  $\varkappa \geqq 0$ , also den abgeplatteten (oblate) Kreisel gilt:

$$\begin{aligned} \langle P_a^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} &= \langle P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}^2 \\ &+ \left( \frac{\varkappa+1}{\varkappa-1} \right)^2 (\langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} - \langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}^2), \end{aligned} \quad (2 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} \langle P_b^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} &= \langle P_b^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}^2 \\ &+ \frac{4}{(\varkappa-1)^2} (\langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} - \langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}^2). \end{aligned} \quad (2 \text{ b})$$

Die Werte für  $\varkappa \leqq 0$ , also den verlängerten (prolate) Kreisel, erhält man mit (1 e) und (1 f).

Weiterhin kann man aus den tabellierten Größen berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle P_a^2 P_b^2 + P_b^2 P_a^2 \rangle_{J,\tau} &= \langle P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \langle P_b^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \\ &- \frac{2(\varkappa+1)}{(\varkappa-1)^2} (\langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} - \langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}^2), \end{aligned} \quad (3 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle P_b^2 P_c^2 + P_c^2 P_b^2 \rangle_{J,\tau} &= \langle P_b^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \\ &+ \frac{2}{\varkappa-1} (\langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} - \langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}^2), \end{aligned} \quad (3 \text{ b})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle P_c^2 P_a^2 + P_a^2 P_c^2 \rangle_{J,\tau} &= \langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \langle P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \\ &- \frac{\varkappa+1}{\varkappa-1} (\langle P_c^4(\varkappa) \rangle_{J,\tau} - \langle P_c^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau}^2). \end{aligned} \quad (3 \text{ c})$$

Für die Berechnung der Erwartungswerte für  $\varkappa \leqq 0$  kann man die folgenden Beziehungen benutzen:

$$\begin{aligned} \langle P_a^2(\varkappa) P_b^2(\varkappa) + P_b^2(\varkappa) P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \\ = \langle P_c^2(-\varkappa) P_b^2(-\varkappa) + P_b^2(-\varkappa) P_c^2(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau}, \end{aligned} \quad (1 \text{ h})$$

$$\begin{aligned} \langle P_a^2(\varkappa) P_c^2(\varkappa) + P_c^2(\varkappa) P_a^2(\varkappa) \rangle_{J,\tau} \\ = \langle P_a^2(-\varkappa) P_c^2(-\varkappa) + P_c^2(-\varkappa) P_a^2(-\varkappa) \rangle_{J,-\tau}. \end{aligned} \quad (1 \text{ i})$$

Im Gebiet der Rotationsspektren sind zur Zeit folgende Anwendungen üblich:

### 1. Rotationsenergie eines starren asymmetrischen Kreisels<sup>3</sup>

$$W_{J,\tau} = \frac{1}{2}(A+C) J(J+1) + \frac{1}{2}(A-C) E_{J,\tau}(\varkappa). \quad (4)$$

Die Berechnung des Rotationsspektrums erfolgt nach den bekannten Auswahlregeln.

Ist ein Rotationsspektrum eines starren asymmetrischen Kreisels vermessen, sind aber nur Näherungswerte  $[(A+C)/2]_0$ ,  $[(A-C)/2]_0$  und  $[\varkappa]_0$  bekannt, so basiert eine optimalisierende Berechnung dieser drei Größen auf der Beziehung

$$\begin{aligned} W_{J,\tau} = W_{J,\tau}([(A+C)/2]_0, [(A-C)/2]_0, [\varkappa]_0) \\ + J(J+1) \delta[(A+C)/2] + E_{J,\tau}([\varkappa]_0) \delta[(A-C)/2] \\ + \left[ \frac{\partial E_{J,\tau}(\varkappa)}{\partial \varkappa} \right]_0 \delta \varkappa \end{aligned} \quad (5)$$

### 2. Rotationsenergie eines zentrifugalverzerrten asymmetrischen Kreisels

In einer Näherung erster Ordnung gaben KIVELSON und WILSON<sup>5</sup> eine Formel, die kürzlich von WATSON<sup>9</sup> korrigiert wurde, nachdem bei der Anwendung auf nicht-planare Moleküle Schwierigkeiten auftraten<sup>10</sup>. WATSON beseitigte eine in der Formel von KIVELSON und WILSON vorhandene, aber nicht offenkundige lineare Abhängigkeit. Die Formel wurde inzwischen numerisch erprobt<sup>11</sup>.

$$\begin{aligned} W_{J,\tau} = W_{J,\tau} - d_J J^2 (J+1)^2 - d_{JK} J(J+1) \langle P_z^2 \rangle_{J,\tau} \\ - d_K \langle P_z^4 \rangle_{J,\tau} - d_{WJ} W_{J,\tau} J(J+1) \\ - d_{WK} W_{J,\tau} \langle P_z^2 \rangle_{J,\tau}. \end{aligned} \quad (6)$$

Hierin sind die  $d$  die folgenden Größen

$$\begin{aligned} d_J &= D_J - 2 \delta_J (\beta + \gamma) / (\beta - \gamma) - 2 R_6, \\ d_{JK} &= D_{JK} - 2 \sigma \delta_J + 4(R_5 + 2 \sigma R_6) \\ &\cdot (\beta + \gamma) / (\beta - \gamma) + 12 R_6, \\ d_K &= D_K + 4 \sigma (R_5 + 2 \sigma R_6) - 10 R_6, \\ d_{WJ} &= 4 \delta_J / (\beta - \gamma), \\ d_{WK} &= -8(R_5 + 2 \sigma R_6) / (\beta - \gamma) \end{aligned} \quad (7)$$

mit

$$\sigma \equiv (2\alpha - \beta - \gamma) / (\beta - \gamma).$$

Für die  $W_{J,\tau}$  gilt streng genommen folgendes: Im letzten und vorletzten Korrekturterm ist  $W_{J,\tau}$  die Rotationsenergie des starren asymmetrischen Rotators mit den Rotationskonstanten  $\alpha, \beta, \gamma$

$$W_{J,\tau} = \alpha \langle P_x^2 \rangle + \beta \langle P_y^2 \rangle + \gamma \langle P_z^2 \rangle.$$

Ebenso sind die Matrixelemente  $\langle \cdot \rangle$  im 2. bis 6. Term für einen Rotator gebildet, dessen Asymmetrie durch den Satz  $\alpha, \beta, \gamma$  gegeben wird. Der erste Term hingegen ist die Rotationsenergie mit geringfügig korrigierten Rotationskonstanten. Diese Rotationskonstanten sind (bis auf Größen 2. Ordnung in den Korrekturen):

$$\begin{aligned} \alpha^* &= \alpha + 16 R_6, \\ \beta^* &= \beta - 16 R_6 (\alpha - \gamma) / (\beta - \gamma), \\ \gamma^* &= \gamma + 16 R_6 (\alpha - \beta) / (\beta - \gamma). \end{aligned} \quad (8)$$

Man wird jedoch keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn man auch in den Korrekturtermen 2 bis 6 die Größe  $W_{J,\tau}$  mit dem durch den ersten Term gegebenen Ausdruck

$$\alpha^* \langle P_z^2 \rangle^* + \beta^* \langle P_x^2 \rangle^* + \gamma^* \langle P_y^2 \rangle^*$$

<sup>9</sup> J. K. G. WATSON, J. Chem. Phys. **45**, 1360 [1966].

<sup>10</sup> H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforschg. **20a**, 30 [1965].  
— H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. **20a**, 750 [1965].

<sup>11</sup> H. DREIZLER, Z. Naturforschg. **21a**, 1719 [1966].

und ebenso die Matrixelemente  $\langle \cdot \rangle$  mit  $\langle \cdot \rangle^*$  identifiziert. So ist hier Formel (6) zu verstehen, wobei jetzt lediglich überall das Zeichen \* weggelassen wurde.

Die Bezeichnungsweise lehnt sich an<sup>5</sup> an.  $z$  ist die Quantisierungsachse. Die Rotationskonstanten und die fünf Zentrifugalaufweitungsparameter sind die Bestimmungsstücke des Rotationsspektrums eines zentrifugalverzerrten Moleküls.

In Formel (6) kommt nicht unmittelbar zum Ausdruck, daß sich die Korrektur auf Grund der Zentrifugalverzerrung, also der 2. bis 6. Terme, in Abhängigkeit von nur *einem* Asymmetrieparameter

statt von *drei* Rotationskonstanten schreiben läßt. Diese Tatsache ist für numerische Rechnungen durchaus wichtig. Es sind die Matrixelemente  $\langle \cdot \rangle$  ihrer Natur nach nur von einem Asymmetrieparameter abhängig, und  $W_{J,\tau}$  im 5. und 6. Korrekturterm kann durch eine der gebräuchlichen Formen der „reduzierten“ Energie direkt ersetzt werden, die nur von *einem* Asymmetrieparameter abhängen. Dies zeigt eine Betrachtung der Herleitung<sup>9</sup> von (6). Die dann zuständigen Größen ergeben sich aus (7), wenn man je nach benutztem Asymmetrieparameter und zugehöriger reduzierter Energie die  $\alpha, \beta, \gamma$  der Formel (7) identifiziert mit

---

entweder	$1, -b_p, b_p$	bei Wahl von $b_p$ und $W(b_p)$
oder	$1, \alpha, -1$	bei Wahl von $\alpha$ und $E(\alpha)$
oder	$b_o, -b_o, 1$	bei Wahl von $b_o$ und $W(b_o)$ .

---

Diese Identifikation wird im einzelnen noch durch die gewählte Repräsentation (also die Zuordnung der Quantisierungsachse  $z$  zu einer der Hauptträgheitsachsen  $a, b, c$ ) festgelegt. Besonders einfache Ausdrücke (7) erhält man, wenn (in der Reihenfolge der vorstehenden Zeilen) die Repräsentation I<sup>r</sup>, II<sup>r</sup>, III<sup>r</sup> gewählt wird. Die schon oben gemachte Bemerkung gilt hier entsprechend: Streng genommen hat der Asymmetrieparameter im 2. bis 6. Term einen geringfügig anderen Zahlenwert als er sich aus den Rotationskonstanten im ersten Term ergibt; doch wird man auch hier zwischen beiden praktisch nicht zu unterscheiden brauchen. Aus der Tatsache, daß die frühere Formulierung der Zentrifugalkorrektur nach KVELSON und WILSON<sup>5</sup>, die in eine Formel (6) mit *unterschiedlichem* Asymmetrieparameter im ersten und im 2. bis 6. Term überführbar ist, bei der Anpassung eines Spektrums zu einer Fast-Abhängigkeit des resultierenden Normalgleichungssystems führte, kann man sogar schließen, daß der genannte Unterschied in den beiden Asymmetriezahlenwerten offensichtlich *nicht* signifikant ist.

### 3. Berechnung der Hyperfeinstruktur einer Rotationslinie infolge Kernquadrupolwechselwirkung, Kernspin-Kernspinwechselwirkung und Kernspin-Rotationswechselwirkung

Die Zusatzenergie ist in erster Näherung<sup>12, 13</sup>, wenn nur ein Kern im Molekül ein (elektrisches)

Kernquadrupolmoment besitzt

$$W_Q = \frac{1}{2} \frac{e q_J Q}{I(2I-1) J(2J-1)} \frac{[ \frac{2}{3} C(C+1) - I(I+1) ]}{J(J+1)}$$

mit  $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$

und

$$q_J = \frac{2}{(J+1)(2J+3)} \left\{ \frac{\partial^2 V}{\partial a^2} \langle P_a^2 \rangle_{J,\tau} + \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} \langle P_b^2 \rangle_{J,\tau} + \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} \langle P_c^2 \rangle_{J,\tau} \right\}.$$

Zwei der Größen  $Q(\partial^2 V / \partial g^2)$  ( $g = a, b, c$ ) sind die Bestimmungsstücke, da noch die LAPLACE-Gleichung  $\sum \partial^2 V / \partial g^2 = 0$  erfüllt ist. Sind mehrere Kerne mit Kernquadrupolmoment vorhanden, so werden zu (9) analoge Formeln verwendet.

Bei der Berechnung der Kernspin-Kernspinwechselwirkung und Kernspin-Rotationswechselwirkung bestimmen sich die Kopplungskonstanten  $\alpha_{J,\tau}^s$  und  $c_{J,\tau}$  nach<sup>14</sup>:

$$\alpha_{J,\tau}^s = -3 \frac{\mu_n^2 g_{I1} g_{I2}}{r^3} [\alpha^2 \langle P_a^2 \rangle_{J,\tau} + \beta^2 \langle P_b^2 \rangle_{J,\tau} + \gamma^2 \langle P_c^2 \rangle_{J,\tau} - \frac{1}{3} J(J+1)], \quad (11)$$

$$c_{J,\tau} = \sum_g M_{gg} \langle P_g^2 \rangle_{J,\tau}. \quad (12)$$

In (11) und (12) sind  $\mu_n$  das Kernmagneton,  $g_{I1}, g_{I2}$  die Kern-g-Faktoren,  $r$  der Abstand der Kerne 1 und 2,  $\alpha, \beta, \gamma$  die Richtungskosinus zwischen  $r$  und

<sup>12</sup> J. K. BRAGG, Phys. Rev. **74**, 533 [1948].

<sup>13</sup> J. K. BRAGG u. S. GOLDEN, Phys. Rev. **75**, 735 [1949].

<sup>14</sup> W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **41**, 206 [1964].

den Hauptträgheitsachsen und  $M_{gg}$  die Konstanten der Spin-Rotationswechselwirkung in Hauptachsenrichtung.

#### 4. Analyse der Torsionsfeinstruktur eines Rotationspektrums verursacht durch interne behinderte Rotation (Torsion) von Methylgruppen

Bei einer genauen Analyse der Torsionsfeinstruktur ist es häufig notwendig, die Störungsrechnung (VAN VLECK-Transformation), welche die in der Torsionsquantenzahl  $v$  außerdiagonalen Elemente der Energie-Matrix erfaßt, bis zur 4. Ordnung auszuführen. Der für ein  $\langle v | | v \rangle$ -Element gültige „effektive“ Operator führt dann zu einer Modifizierung der Rotationskonstanten und zu den Korrekturtermen:

$$\begin{aligned} A_1 W_{J,\tau}^2 + A_2 W_{J,\tau} J(J+1) + A_3 J(J+1)^2 \\ + A_4 J(J+1) \langle P_z^2 \rangle_{J,\tau} \\ + A_5 \langle P_z^4 \rangle_{J,\tau} + A_6 W_{J,\tau} \langle P_z^2 \rangle_{J,\tau}. \end{aligned} \quad (13)$$

Die Größen  $A_i$  sind hier Funktionen der Geometrie, der Massenverteilung und des Hinderungspotentials des Moleküls. Sie sind bei HERSCHBACH<sup>15</sup> für ein Molekül mit einer Methylgruppe, bei DREIZLER und RUDOLPH<sup>16</sup> für ein Molekül mit zwei Methylgruppen angegeben.

In Formel (13) kann wie in (6)  $W_{J,\tau}$  mit einer der reduzierten Energien identifiziert werden. Die Form der  $A_i$  modifiziert sich entsprechend. Die sechs in der Korrektur (13) auftretenden Funktionen bilden zusammen mit den drei in der ungestörten Energie auftretenden Größen  $\langle P_x^2 \rangle$ ,  $\langle P_y^2 \rangle$ ,  $\langle P_z^2 \rangle$  ein abhängiges Funktionensystem, wie WATSON<sup>9</sup> gezeigt hat. Das hindert jedoch bei der Anwendung nach Abschnitt 4 nicht, da die sechs  $A_i$  nicht selbst zu Bestimmungsstücken einer Anpassungsrechnung

gemacht werden. Die  $A_i$  sind vielmehr Funktionen einer geringeren Anzahl von zu bestimmenden Parametern (Hinderungspotential, evtl. noch Trägheitsmoment der intern rotierenden Gruppe und Richtungskosinus zwischen interner Rotationsachse und Hauptachsensystem).

Für die in unserer Tabelle vertafelten Größen existieren zur Zeit noch folgende, zum Teil erst in jüngster Zeit veröffentlichte Tabellen:

T. E. TURNER, B. L. HICKS u. G. REITWIESNER, Ball. Res. Lab. Rep. No. 878, Sept. 1953, reproduziert im Anhang von C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955:

$E_{J,\tau}(x)$ ;  $J=1$  bis 12;  $\Delta x=0,01$ ;  
8 Stellen angegeben.

G. ERLANDSSON, Ark. Fysik **10**, 65 [1955]:

$E_{J,\tau}(x)$ ;  $J=13$  bis 40;  $\Delta x=0,1$ ;  
8 Stellen angegeben.

C. T. FIKE, J. Chem. Phys. **31**, 568 [1959]:

$E_{J,\tau}(x)$ ;  $J=8-12$ ;  $-0,885 \leq x \leq -0,975$ ;  
 $\Delta x=0,01$ ;  
 $J=13-25$ ;  $-0,880 \leq x \leq -0,980$ ;  
 $\Delta x=0,005$ ;

10 Stellen angegeben.

J. W. BLAKER, M. SIDRAN u. A. KAERCHER, J. Chem. Phys. **37**, 684 [1962]:

$E_{J,\tau}(x)$ ;  $J=1$  bis 20;  $\Delta x=0,001$ ;  
8 Stellen signifikant.

R. H. SCHWENDEMANN, priv. Mitt. 1964:

$\langle P_z^2 \rangle_{J,\tau}$ ,  $\langle P_z^4 \rangle_{J,\tau}$ ;  $J=1$  bis 12,  $\Delta x=0,1$ ;  
7 Stellen signifikant.

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

$\langle P_a^2 \rangle_{J,\tau}$ ,  $\langle P_c^2 \rangle_{J,\tau}$ ,  $\langle P_a^4 \rangle_{J,\tau}$ ,  $\langle P_c^4 \rangle_{J,\tau}$ ;  
 $J=1-12$ ;  $\Delta x=0,05$ ; 7 Stellen signifikant.

Die Rechnungen und die Reproduktion wurden uns durch die Benutzung der Siemens 2002-Rechenanlage des Instituts für angewandte Mathematik der Universität Freiburg i. Br., aufgestellt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, und durch eine Beihilfe der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg ermöglicht.

<sup>15</sup> D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

<sup>16</sup> H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17a**, 712 [1962].