

electrons in the scattering chamber is proportional to  $(\sin \Theta)^{-1}$  in the angular range considered here. For comparison with theory, the ordinate of each experimental curve was normalized to the corresponding theoretical one in one point (maximum) which is marked by a small circle.

Fig. 1 gives the results. The theoretical data have been obtained by COULTHARD and WALKER (private communication) by the partial wave method using the relativistic Hartree potential for mercury. One can see that only at energies lower than about 70 eV, the discrepancies begin to become significant. There the angular shift between theoretical and experimental curves, which has been found earlier<sup>8</sup> also at higher energies, increases rapidly, and even the shapes of the two kinds of curves begin to differ from each other. At the lowest energies shown here the discrepancies must be regarded serious. At even lower energies there is little or no correlation between experimental and theoretical curves, as shown by SCHONFELDER<sup>4</sup> on the basis of the measurements by DEICHSEL et al.<sup>9</sup>

The results show that the theories which assume the scattering to take place in the static potential of the

atom are no longer reliable at the lower energies considered here, although their range of validity extends to energies which are by an order of magnitude lower than earlier expected<sup>4</sup>. Exchange and correlation effects due to electron spin and charge polarization of the atomic electron cloud probably are the cause of these discrepancies. Recently YATES and STRAND<sup>10</sup> calculated differential cross sections for argon, krypton, and iodine considering also exchange between incident and atomic electron. Comparison of their results for argon with the differential cross sections measured by MEHR<sup>11</sup> down to 20 eV showed at energies below 40 eV a strong sensitivity of the cross sections to the exchange interaction.

The large discrepancies at low energies demonstrate that it would be important to have theoretical calculations which include the effects so far neglected (like exchange, charge polarization, correlation), particularly since experimental data are now available which can be used for comparison.

The authors are indebted to the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung for support.

<sup>8</sup> A survey of the earlier measurements can be found in: J. KESSLER, Rev. Mod. Phys. **41**, No. 1 [1969].

<sup>9</sup> H. DEICHSEL, E. REICHERT, and H. STEIDL, Z. Physik **189**, 212 [1966].

<sup>10</sup> A. C. YATES and T. G. STRAND, Phys. Rev. **170**, 184 [1968].

<sup>11</sup> J. MEHR, Z. Physik **198**, 345 [1967].

## Bestimmung höherer Potentialkoeffizienten des Hinderungspotentials von Molekülen mit zwei Methylgruppen

A. TRINKAUS, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **23 a**, 2123—2124 [1968]; eingeg. am 31. Oktober 1968)

Die Beschreibung des Hinderungspotentials durch mehrere Potentialkoeffizienten wird bei dieser Molekülklasse erschwert durch:

- die geringe Intensität der Übergänge in höher angeregten Torsionszuständen,
- das Fehlen klarer Zuordnungskriterien infolge größerer Aufspaltung der Multipletts (Zusammengehörigkeit wegen Überlappung oft nicht mehr ersichtlich),
- Schwierigkeiten in der Anwendung der „Bootstrap“-Methode zur Berechnung der Störsummen für die in der Basis zweier unabhängiger Teilkreisel  $\psi_{v1\sigma1} \cdot \psi_{v2\sigma2}$  entarteten Niveaus, z. B.  $v v' = 01$  und  $10$ , falls beide Teilkreisel äquivalent sind.

Im folgenden wird ein Rechenverfahren beschrieben, das die Bestimmung höherer Potentialkoeffizienten ermöglicht. Es verwendet im Effekt als Basis für den Torsionsanteil die Lösungsfunktionen eines Systems zweier gekoppelter Teilkreisel  $\Phi_{(vv')\sigma1\sigma2}$ <sup>1</sup> an Stelle der  $\psi_{v1\sigma1} \cdot \psi_{v2\sigma2}$ .

<sup>1</sup>  $(v v')$  symbolisiert die aus der vorher entarteten Gesamtheit entstandenen Zustände.

Der Hamilton-Operator lautet:

$$H = A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 + F_1 P_1^2 + F_2 P_2^2 + F' (P_1 P_2 + P_2 P_1) \quad (1 a)$$

$$\left. \begin{aligned} &+ F_1 P_1^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3 \alpha_1) \\ &+ F_2 P_2^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3 \alpha_2) \\ &+ F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 \\ &+ V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 + \dots (\text{höhere Terme}) \end{aligned} \right\} \quad (1 b)$$

$$- 2 F' (p_1 P_2 + p_2 P_1) - 2 F_1 p_1 P_1 - 2 F_2 p_2 P_2. \quad (1 c)$$

Es bedeuten:

$g = x, y, z$ .

$I_g$   
 $I_{ai} \ (i = 1, 2)$

$\lambda_{gi}$

$P_g$

$p_i$

$$P_i = \sum_g \frac{\lambda_{gi} I_{ai}}{I_g} P_g.$$

$v_i$

$\sigma_i$

$\alpha_i$

Die Indizes bezeichnen körperfeste Hauptträgheitsachsen des Moleküls.

Hauptträgheitsmomente des Moleküls.

Trägheitsmomente der Teilkreisel um ihre Symmetrieachse.

Richtungskosinus zwischen der Achse des  $i$ -ten Teilkreisels und der  $g$ -ten Hauptträgheitsachse.

$g$ -Komponente des Gesamtdrehimpulses.

Komponente des Gesamtdrehimpulses des  $i$ -ten Teilkreisels, entlang seiner Drehachse.

Torsionsquantenzahl des  $i$ -ten Teilkreisels.

Symmetrieindex der Torsionseigenfunktionen des  $i$ -ten Teilkreisels.

Torsionswinkel des  $i$ -ten Teilkreisels.



$$F_i = \frac{\hbar}{4\pi} \cdot \frac{I_{ak}(1 - \sum_g \lambda_g^2 I_{ak}/I_g)}{I_{a1} I_{a2} (1 - \sum_g \lambda_g^2 I_{a1}/I_g) \cdot (1 - \sum_g \lambda_g^2 I_{a2}/I_g) - (\sum_g \lambda_{g1} \lambda_{g2} I_{a1} I_{a2}/I_g)^2}$$

mit  $k = \begin{Bmatrix} 2 \\ 1 \end{Bmatrix}$  für  $i = \begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \end{Bmatrix}$ ,

$$F' = \frac{\hbar}{4\pi} \cdot \frac{I_{a1} I_{a2} \sum_g \lambda_{g1} \lambda_{g2}/I_g}{I_{a1} I_{a2} (1 - \sum_g \lambda_g^2 I_{a1}/I_g) (1 - \sum_g \lambda_g^2 I_{a2}/I_g) - (\sum_g \lambda_{g1} \lambda_{g2} I_{a1} I_{a2}/I_g)^2}$$

„reduzierte Rotationskonstanten“ für die interne Rotation.

Obiger Hamilton-Operator wird in zwei Schritten bearbeitet:

1. Zunächst wird der Operator (1b) in den Basisfunktionen  $\psi_{v_1\sigma_1} \cdot \psi_{v_2\sigma_2}$  zweier unabhängiger Teilkreisel im dreizähligen Potential aufgestellt. Dann wird ein genügend großer Ausschnitt aus der in  $v_1$  und  $v_2$  unendlichen Matrix diagonalisiert. Durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilkreisen wird die in der Basis der  $\psi_{v_1\sigma_1} \cdot \psi_{v_2\sigma_2}$  bestehende Entartung z. B. der Zustände  $(vv') = 01$  und  $10$  in der neuen Basis  $\Phi(vv')_{\sigma_1\sigma_2}$  aufgehoben und das Vorgehen nach (2) erst ermöglicht. Der Störterm (1c) bleibt in der neuen Basis nicht-diagonal.

2. Doch kann Teil (1c) jetzt durch eine auf das interessierende Torsionsniveau abzielende Van-Vleck-Transformation in die betreffende Torsions-Submatrix  $((vv')|(vv'))$  hineingefaltet werden. Der entstandene effektive (Rotations-)Hamilton-Operator wird dann in Strenge diagonalisiert.

Ergebnisse:

1. *Propan*: Am Beispiel des Propan wurde das erstellte Rechenprogramm geprüft. Verwendet wurde das Linienmaterial nach <sup>2</sup>. Es sind Rotationsübergänge für  $J=0$  bis  $5$  in den Torsionszuständen  $(vv') = 01$  und  $10$ .

Die genannten Autoren bestimmten durch Störungsrechnung folgende Potentialkoeffizienten:

$$V_3 = 3\,325 \pm 20 \text{ cal/mol bei } I_a = 3,13 \text{ amu } \text{\AA}^2,$$

$$V_{12}' = -170 \pm 30 \text{ cal/mol}.$$

Ergebnisse unserer Rechnungen:

$$V_3 = 3\,246 \pm 10 \text{ cal/mol bei angenommen } I_a = 3,2 \text{ amu } \text{\AA}^2,$$

$$V_{12}' = -158 \pm 15 \text{ cal/mol}.$$

2. *Dimethylsulfid*: Zur Bestimmung des Hinderungspotentials wurden Rotationsübergänge im Torsionsgrundzustand  $(vv') = 00$ <sup>3</sup> und in den torsionsangeregten Zuständen  $(vv') = 01$  und  $10$ <sup>4</sup> verwendet.

Die Rechnung ergab:

$$V_3 = 2\,157 \pm 5 \text{ cal/mol } (I_a = 3,0985 \text{ amu } \text{\AA}^2)^3,$$

$$V_{12}' = -45 \pm 6 \text{ cal/mol}.$$

$V_{12}$  konnte nicht bestimmt werden, da dieser Term mit  $V_3$  völlig korreliert war. Es wurde also willkürlich  $V_{12} = 0$  gesetzt. Auch Hinzunahme von torsionsangeregten Übergängen<sup>5</sup> in  $(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)\text{S}$  hob die völlige Korrelation nicht auf.

3. *Dimethylsilan*: Der Rechnung lagen zugrunde Übergänge in den Torsionszuständen  $(vv') = 00$ <sup>6</sup> und  $(vv') = 01, 10$  für  $J=0$  bis  $3$ . Zusätzlich zu  $V_3$  konnte  $V_{12}'$  bestimmt werden.  $V_{12}$  war wiederum mit  $V_3$  korreliert. Diese Korrelation blieb auch bei Hinzunahme von Übergängen von  $(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)\text{SiH}_2$  (s. Anm. <sup>6</sup>) im Torsionsgrundzustand für eine Festlegung von  $V_{12}$  zu groß.

Die Werte sind:

$$V_3 = 1\,646 \pm 3 \text{ cal/mol mit } I_a = 3,16 \text{ amu } \text{\AA}^2,$$

$$V_{12}' = -38 \pm 2 \text{ cal/mol}.$$

Die numerische Rechnung wurde auf der Rechenanlage IBM 7040 der Universität Freiburg durchgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die vorliegende Arbeit durch Sachmittel gefördert.

<sup>2</sup> E. HIROTA, C. MATSUMURA u. Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 1124 [1967].

<sup>3</sup> H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17a**, 712 [1962].

<sup>4</sup> M. HAYASHI, private Mitteilung 1964.

<sup>5</sup> L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961].

<sup>6</sup> L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961].