

- ¹ V. Ananthanarayanan, J. Chem. Phys. **52**, 3844 [1970] (where further references can be found).
- ² M. Abenoza, P. Hillaire et R. Lafont, C. R. Acad. Sci. Paris **B 273**, 297 [1971]. — M. Abenoza, P. Hillaire et M. Cadena, C. R. Acad. Sci. Paris **B 271**, 346 [1970].
- ³ J. Heber, Phys. kondens. Materie **6**, 381 [1967].
- ⁴ F. Gervais, B. Piriou, and F. Cabannes, Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 701 [1972].
- ⁵ G. H. Wegdam, J. B. te Beek, H. van der Linden, and J. van der Elksen, J. Chem. Phys. **55**, 5207 [1971].
- ⁶ G. Schaack, Phys. Kondens. Materie **1**, 245 [1963].
- ⁷ K.-H. Hellwege, W. Lesch, M. Plihal, and G. Schaack, Z. Physik **232**, 61 [1970].
- ⁸ B. Unger, Phys. Stat. Sol. (b) **49**, 107 [1972].
- ⁹ R. Loudon, Advances in Phys. **13**, 423 [1964].
- ¹⁰ N. Underwood, F. G. Slack, and E. B. Nelson, Phys. Rev. **54**, 355 [1938].
- ¹¹ M. Levy, C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 1218 [1948], and Ann. Phys. (Paris) **5** [1950].
- ¹² J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1969.
- ¹³ R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 3, 2nd ed. Wiley, New York 1965.
- ¹⁴ G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand, New York 1945.
- ¹⁵ I. Nakagawa and T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta **20**, 429 [1964].
- ¹⁶ M. Debeau et H. Poulet, Spectrochim. Acta **25 A**, 1553 [1968].
- ¹⁷ G. S. Pawley, Phys. Stat. Sol. **20**, 354 [1967].
- ¹⁸ J. Jäger, Dissertation, TH Darmstadt 1972.
- ¹⁹ P. Diem, K.-H. Hellwege, J. Jäger, G. Schaack, and F. J. Schedewie, Phys. kondens. Materie **7**, 52 [1968].
- ²⁰ P. Diem, K.-H. Hellwege, J. Jäger, G. Schaack, and F. J. Schedewie, Phys. kondens. Materie **7**, 76 [1968].
- ²¹ E. R. Lippincott and R. Schroeder, J. Chem. Phys. **23**, 1099 [1955].
- ²² J.-P. Mathieu, C. R. Acad. Sci. Paris **231**, 896 [1950].
- ²³ K. Morokuma and J. Winick, J. Chem. Phys. **52**, 1301 [1970]; K. Morokuma, J. Chem. Phys. **55**, 1236 [1971].
- ²⁴ E. Clementi and H. Popkie, J. Chem. Phys. **57**, 1077 [1972].
- ²⁵ R. Chidambaram, J. Chem. Phys. **36**, 2361 [1962].
- ²⁶ J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 [1933].
- ²⁷ T. Chiba, J. Chem. Phys. **39**, 947 [1963].
- ²⁸ I. Laulicht, E. Pellach, and M. Brith, J. Chem. Phys. **57**, 2857 [1972].

Zur Analyse der Rotationsspektren in torsionsangeregten Zuständen von Molekülen mit zwei Methylgruppen

A. Trinkaus *, H. Dreizler ** und H. D. Rudolph

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **28 a**, 750–758 [1973]; eingegangen am 5. Januar 1973)

A Contribution to the Analysis of Rotational Spectra in Torsional Excited States of Molecules with two Methyl Tops

An analysis of the rotational spectra in torsional excited states is given for propane, dimethylsilane and dimethylsulfide. The analysis is based on the Hamiltonian for the quasi-rigid model. The potential barrier V_3 and one additional potential coefficient V'_{12} were determined. The splitting within the multiplets could be reproduced, but not the spacing between them.

Seit geraumer Zeit ist die Analyse der Torsionsfeinstruktur in Rotationsspektren eine gute Methode zur Bestimmung von Hinderungspotentialen der internen Rotation oder Torsion bei Molekülen mit einer oder zwei Methylgruppen. Meist wird jedoch nur der erste Koeffizient in der Fourier-Entwicklung ermittelt, da die Bestimmung höherer Koeffizienten zusätzliche Informationen aus den Rotationsspektren angeregter Torsionszustände benötigt.

Hier berichten wir über die Bestimmung eines solchen Koeffizienten aus den Rotationsspektren von Propan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, Dimethylsilan $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$, und Dimethylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Dreizler, Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, Abt. Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60.

Die verwendeten Übergänge sind in den Tab. 1 bis 3 aufgeführt. Die Linienfrequenzen von Propan sind von Hirota et al.¹, die von Dimethylsulfid von Hayashi². Die Spektren der torsionsangeregten Zustände von Dimethylsilan wurden im Laufe dieser Arbeit gemessen und zugeordnet.

Der Analyse liegt ein Modell zugrunde, bei dem der Molekülumpf und die Methylgruppen als starr angenommen werden. Die einzigen beiden inneren Freiheitsgrade sind die der Torsion. Die äußeren Freiheitsgrade sind die der Rotation.

Der Hamilton-Operator für dieses Molekülmodell lautet³:

* Teil der Dissertation A. Trinkaus, Freiburg 1969.

** Neue Anschrift: Institut für Physikalische Chemie, Abt. Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60.



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 digitalized 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.

Tab. 1. Propan

J_{KK+} $-J_{K'-K'}+\bar{\nu}_n\bar{\sigma}$	exp. ¹ Frequenz (GHz)	ber. Aufsp. (MHz)	gemittelt EA u. AE Spezies (MHz)	Fehler $\Delta\nu^{\text{exp}}-\Delta\nu^{\text{ber}}$ (MHz)	J_{K-K+} $-J_{K'-K'}+\bar{\nu}_n\bar{\sigma}$	exp. ¹ Frequenz (GHz)	exp. ¹ Aufsp. $\nu_{J'J''}-\nu_{AA}^*$ (MHz)	ber. Aufsp. (MHz)	gemittelt EA u. AE Spezies (MHz)	Fehler $\Delta\nu^{\text{exp}}-\Delta\nu^{\text{ber}}$ (MHz)
$0_{00}-1_{11}$	$1_1A_1A_2$ EE 36,616 05 A_1E 36,617 73 EA_2 36,619 24	1,68 1,52 3,25 3,09	3,17	0,16 0,02	$2_{02}-2_{11}$	$1_1A_1A_2$ EE 22,733 90 A_1E 22,735 68 EA_2 22,737 35	1,78 3,45	1,62 3,36 3,40	3,38	0,16 0,07
$1_2A_2A_1$ 36,534 10 EE 36,535 95 A_2E 36,537 80 EA_1	1,85 1,70 3,81 3,63	3,72	0,15 -0,02	$1_2A_2A_1$ 22,645 06 EE 22,647 00 A_2E 22,648 99 EA_1	1,94 3,93	1,82 3,94 4,02	3,98	0,12 -0,05		
$1_{01}-2_{12}$	$1_1A_1A_2$ EE 51,514 95 A_1E 51,516 55 EA_2 51,518 15	1,60 1,53 3,24 3,18	3,21	0,07 -0,01	$3_{03}-3_{12}$	$1_1A_1A_2$ EE 24,322 78 A_1E 24,324 54 EA_2 24,326 37	1,76 3,59	1,70 3,55 3,55	3,55	0,06 0,04
$1_2A_2A_1$ 51,425 55 EE 51,427 45 A_2E 51,429 25 EA_1	1,90 1,72 3,81 3,76	3,78	0,18 -0,08	$1_2A_2A_1$ 24,210 73 EE 24,212 82 A_2E 24,214 99 EA_1	2,09 4,26	1,93 4,16 4,20	4,18	0,16 0,08		
$1_{01}-1_{10}$	$1_1A_1A_2$ EE 21,717 05 A_1E 21,718 67 EA_2 21,720 33	1,62 1,59 3,25 3,37	3,31	0,03 -0,03	$4_{04}-4_{13}$	$1_1A_1A_2$ EE 26,556 51 A_1E 26,558 40 EA_2 26,560 30	1,89 3,79	1,80 3,79 3,80	3,80	0,09 -0,01
$1_2A_2A_1$ 21,642 31 EE 21,644 27 A_2E 21,646 21 EA_1	1,96 1,80 3,81 4,01	3,91	0,16 -0,01	$1_2A_2A_1$ 26,411 06 EE 26,413 30 A_2E 26,415 55 EA_1	2,24 4,49	2,06 4,46 4,48	4,46	0,18 0,03		

* $11'$ bezeichnet die in der Spalte $\bar{\nu}_n$ angegebene Torsionsspezies. AA steht für $A_1 A_2$ bzw. $A_2 A_1$. Standardfehler der Anpassungsrechnung für die Torsionsaufspaltung (die EE-Spezies wurde nicht in die Anpassungsrechnung einbezogen): 0,05 MHz. Standardfehler aller berechneten Linien: 0,12 MHz.

Tab. 2. Dimethylsilan.

$J_{K-K+} J'_{K'-K'} \tilde{\nu}_n \bar{\sigma}$	exp. Frequen- zen (GHz)	exp. Aufsp. $\nu_{IT'} - \nu_{AA}^*$ (MHz)	ber. Aufsp. (MHz)	Fehler $\Delta\nu_{\text{exp}} - \Delta\nu_{\text{ber}}$ (MHz)	$J_{K-K+} J'_{K'-K'} \tilde{\nu}_n \bar{\sigma}$	exp. Frequen- zen (GHz)	exp. Aufsp. $\nu_{IT'} - \nu_{AA}^*$ (MHz)	ber. Aufsp. (MHz)	Fehler $\Delta\nu_{\text{exp}} - \Delta\nu_{\text{ber}}$ (MHz)
$1_{10} - 1_{01} \ 1_1 \ A_1 A_2$	11,805 160				$0_{00} - 1_{11} \ 1_1 \ A_1 A_2$	21,587 483			
EE	11,851 863	46,703	46,947	-0,244	EE	21,589 433	1,950	1,781	0,169
$A_1 E$	11,854 125	48,965	49,010	-0,045	$A_1 E$	21,635 446	47,963	48,039	-0,076
EA_2	11,936 415	131,255	131,804	-0,549	EA_2	21,552 675	-34,808	-35,317	-0,491
$1_2 \ A_2 A_1$	11,728 411				$1_2 \ A_2 A_1$	21,514 109			
EE	11,778 998	50,587	50,580	0,007	EE	21,515 099	0,990	0,884	0,106
$A_2 E$	11,781 325	52,914	52,785	0,129	$A_2 E$	21,565 750	51,641	51,684	-0,043
EA_1	11,873 592	145,181	145,425	-0,244	EA_1	**		-42,430	
$2_{11} - 2_{02} \ 1_1 \ A_1 A_2$	12,921 080				$1_{01} - 2_{12} \ 1_1 \ A_1 A_2$	31,370 038			
EE	12,955 013	33,933	33,978	-0,045	EE	31,386 704	16,666	16,695	-0,029
$A_1 E$	12,974 543	53,463	53,410	0,053	$A_1 E$	31,418 342	48,304	48,357	-0,053
EA_2	13,001 908	80,828	81,064	-0,236	EA_2	31,388 534	18,496	18,391	0,105
$1_2 \ A_2 A_1$	12,837 714				$1_2 \ A_2 A_1$	31,299 856			
EE	12,874 157	36,443	36,238	0,205	EE	**		17,298	
$A_2 E$	12,895 444	57,730	57,563	0,167	$A_2 E$	**		52,047	
EA_1	12,926 150	88,436	88,490	-0,054	EA_1	**		17,666	
$3_{12} - 3_{03} \ 1_1 \ A_1 A_2$	14,726 635				$2_{13} - 3_{03} \ 1_1 \ A_1 A_2$	22,400 750			
EE	14,759 452	32,817	32,875	-0,058	EE	22,390 515	-10,235	-10,044	-0,191
$A_1 E$	14,786 020	59,385	59,384	0,001	$A_1 E$	22,364 698	-36,052	-35,829	-0,223
EA_2	14,797 555	70,920	71,086	-0,166	EA_2	22,395 759	-4,991	-4,454	-0,537
$1_2 \ A_2 A_1$	14,632 840				$1_2 \ A_2 A_1$	22,457 848			
EE	14,667 708	34,868	34,917	-0,049	EE	22,447 383	-10,465	-10,298	-0,167
$A_2 E$	14,696 632	63,792	64,019	-0,227	$A_2 E$	22,418 782	-39,066	-38,787	-0,279
EA_1	14,709 442	76,602	76,941	-0,339	EA_1	22,454 570	-3,278	-2,724	-0,554

* IT' bezeichnet die in der Spalte σ angegebene Torsionsspezies. AA steht für $A_1 A_2$ bzw. $A_2 A_1$. ** Wegen Überlappung durch Störlinien war eine Zuordnung nicht möglich. Standardfehler der Anpassungsrechnung für die Torsionsaufspaltung [nur die (Torsions)-Spezies $A_1 A_2$, $A_2 A_1$, $A_1 E$ und $A_2 E$]: 0,15 MHz. Standardfehler aller zugeordneten Linien: 0,25 MHz.

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

$$+ F_1 p_1^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3 \alpha_1) + F_2 p_2^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3 \alpha_2) \quad (1b)$$

$$+ F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 \quad (1c)$$

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

Es bedeuten:

- $g = a, b, c$ Die Indizes bezeichnen körperfeste Hauptträgheitsachsen des Moleküls;
 I_g Hauptträgheitsmomente des Moleküls;
 I_{ai} ($i = 1, 2$) Trägheitsmomente der Teilkreisel um ihre Symmetrieachse;
 λ_{gi} Richtungskosinus zwischen der Achse des i -ten Teilkreisels und der g -ten Hauptträgheitsachse;
 P_g g -Komponente des Gesamtdrehimpulses;
 p_i Komponente des Gesamtdrehimpulses des i -ten Teilkreisels entlang seiner Drehachse;
 $P_i = \sum_g \lambda_{gi} I_{ai} P_g / I_g$;
 v_i Torsionsquantenzahl des i -ten Teilkreisels;
 $\bar{\sigma}_i$ Symmetrieindex der Torsionseigenfunktionen des i -ten Teilkreisels;
 α_i Torsionswinkel des i -ten Teilkreisels;
 σ_i Symmetrieindex der Gesamteigenfunktion.

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

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

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

„reduzierte Rotationskonstanten“ für die interne Rotation.

Die Potentialkoeffizienten $s = 4 V_3 / 9 F$ und V_{12}' haben sich als bestimmbar erwiesen.

Der Hamilton-Operator (1) besitzt bekanntlich die Invarianzgruppe $C_{3v}^- \otimes C_{3v}^{+4,5}$. Wir verwenden deren Speziesbezeichnungen: $A_1 A_1$, $A_1 A_2$, $A_2 A_1$, $A_2 A_2$, $A_1 E$, $E A_1$, $A_2 E$, $E A_2$, $E E$ zur Kennzeichnung der Energiezustände. In den Tab. 1–3 richtet sich die Spezies nach dem Torsionszustand, in dem der Rotationsübergang stattfindet.

Nach der üblichen gruppentheoretischen Methode (vgl. l. c. ^{4,6}) berechnen sich die Spingewichte der Multipllettkomponenten, gekennzeichnet durch die Torsionsspezies $\bar{\sigma}$.

Die Auswertung der Spektren erfolgt mit Rechenprogrammen, die den Hamilton-Operator in folgender Weise behandeln. In der Basis der Eigenfunktionen von (1b), einem Produkt von Mathieu-Funktionen $U_{v_1 \sigma_1}(\alpha_1) U_{v_2 \sigma_2}(\alpha_2)$ zweier unabhängiger Teilkreisel wurde die Matrix des Teiloperators (1b)

+ (1c) aufgestellt und diagonalisiert. Dieser Operator beschreibt ein System aus zwei behindert drehbaren, gekoppelten Teilkreiseln mit fester Achse. Diese Matrix faktorisiert, wenn man entsprechend Pierce³ bezüglich $C_{3v}^- \otimes C_{3v}^{+}$ symmetrisierte Basisfunktionen verwendet. Wegen der Wechselwirkung durch den Teiloperator (1c) ist die Entartung des Niveaus $v_1 v_2 = 10$ und $v_1 v_2 = 01$ aufgehoben.

Die Eigenbasis $\Phi_{(v_1 v_2) \bar{\sigma}}$ des Operators zweier gekoppelter Teilkreisel (1b) + (1c) [$(v_1 v_2)$ kennzeichnet ein Niveau mit den nicht mehr „guten“ Quantenzahlen v_1 und v_2 , $\bar{\sigma}$ die Torsionsspezies] bildet zusammen mit der Wang-Funktion $S_{J|K|\gamma M}$ eine Produktbasis für den Gesamtoperator (1). Der in dieser Basis $\Phi_{(v_1 v_2) \bar{\sigma}} S_{J|K|\gamma M}$ in $(v_1 v_2)$ nicht dia-

* In den Tab. 1–3 ist die Niveausbezeichnung $v_1 v_2$ ersetzt durch \bar{v} mit der Bedingung $E \bar{v}_n \leq E \bar{v}_{n+1}$ $1 \leq n \leq \bar{v} + 1$, also

$\bar{v} = 0, n = 1$ entsprechend $v_1 v_2 = 00$,
 $\bar{v} = 1, n = 1, 2$ entsprechend $v_1 v_2 = 01, 10$.

Tab. 3. Dimethylsulfid.

$J_{K-K+} J'_{K'-K'} + \tilde{\nu}_n \sigma$	exp. ² Frequen- zen (GHz)	exp. ² Aufsp. $\nu_{\Gamma\Gamma'} - \nu_{AA^*}$ (MHz)	ber. Aufsp. (MHz)	$\Delta\nu_{\text{ber}}$ (MHz) Fehler $\Delta\nu_{\text{exp}} -$
$1_{01} - 1_{10} \ 1_1 \ A_1 A_2$	12,116 97			
EE	12,123 65	6,68	6,74	-0,06
$A_1 E$	12,128 88	11,91	11,91	0,01
$E A_2$	12,131 58	14,61	14,86	-0,15
$1_2 \ A_2 A_1$	12,121 05			
EE	12,127 30	6,25	6,17	0,08
$A_2 E$	12,132 22	11,17	11,22	-0,04
$E A_1$	12,134 74	13,69	13,78	-0,09
$2_{02} - 2_{11} \ 1_1 \ A_1 A_2$	14,244 66			
EE	14,251 62	6,96	6,95	0,01
$A_1 E$	14,258 08	13,42	13,42	0,00
$E A_2$	14,258 77	14,11	14,26	-0,15
$1_2 \ A_2 A_1$	14,215 95			
EE	14,222 40	6,45	6,39	0,06
$A_2 E$	14,228 55	12,60	12,59	0,01
$E A_1$	14,229 17	13,22	13,26	-0,04
$3_{03} - 3_{12} \ 1_1 \ A_1 A_2$	17,848 18			
EE	17,856 16	7,98	7,96	0,02
$A_1 E$	17,863 85	15,67	15,74	-0,07
$E A_2$	17,864 28	16,10	16,04	0,06
$1_2 \ A_2 A_1$	17,759 07			
EE	17,766 48	7,41	7,37	0,04
$A_2 E$	17,773 67	14,60	14,71	-0,11
$E A_1$	17,774 00	14,93	14,94	-0,01
$1_{11} - 2_{02} \ 1_1 \ A_1 A_2$	16,115 98			
EE	16,112 61	-3,37	-3,34	-0,03
$A_1 E$	16,107 98	-8,00	-8,09	0,09
$E A_2$	16,110 74	-5,24	-5,00	-0,24
$1_2 \ A_2 A_1$	16,080 83			
EE	16,077 60	-3,23	-3,10	-0,13
$A_2 E$	16,073 01	-7,82	-7,67	-0,15
$E A_1$	16,075 63	-5,20	-4,83	-0,37

* Siehe Anm. Tab. 2. Standardfehler der Anpassungsrechnung für die Torsionsaufspaltung [nur die (Torsions)-Spezies $A_1 A_2$, $A_2 A_1$, $A_1 E$ und $A_2 E$]: 0,08 MHz. Standardfehler aller zugeordneten Linien: 0,12 MHz.

gonale Anteil (1 d) wird mit einer auf das Niveau ($v_1 v_2$) abzielenden van Vleck-Transformation (entsprechend einer Störungsrechnung zweiter Ordnung) in die betreffende Submatrix ($(v_1 v_2) | (v_1 v_2)$) hineingefaltet. Die Funktionen der Produktbasis haben eine wohldefinierte Spezieszugehörigkeit, und die mit ihrer Hilfe aufgestellte Energiematrix faktorisiert entsprechend. Jedoch wird die Spezieszugehörigkeit des Produkts vom Torsions- und Rotationsfaktor bestimmt. Unter Beachtung der Spezieszugehörigkeit der Rotationsfunktionen (ARR)⁷ und der bekannten Speziesmultiplikation der Gruppe zeigt es

Tab. 4.

$\bar{\sigma}$	Parität von $K - K +$			
	6H-Atome		8H-Atome	
	ee-oo	eo-oe	ee-oo	eo-oe
$A_1 A_1$	6	10	36	28
EE	16	16	64	64
$A_1 E$	2	6	20	12
$E A_1$	4	4	16	16
$A_1 A_2$	6	10	36	28
EE	16	16	64	64
$A_1 E$	2	6	20	12
$E A_2$	4	4	16	16
$A_2 A_1$	10	6	28	36
EE	16	16	64	64
$A_2 E$	6	2	12	20
$E A_1$	4	4	16	16

Tab. 5.

$K - K +$	Spezies unter Gruppe V		Spezies unter Gruppe ⁵
	Repr. I ¹		$C_{3v} \otimes C_{3v}$
ee	A	A	$A_1 A_1$
oo	B _b	B _y	$A_1 A_2$
eo	B _a	B _z	$A_2 A_1$
oe	B _c	B _x	$A_2 A_2$

sich, daß mehrere Torsionsspezies (mit entsprechend gewählten Spezies des Rotationsfaktors) in jeweils einer Submatrix der ausfaktorisierten Energiematrix auftreten können und zusammen behandelt werden müssen. Es sind dies:

$$A_1 A_1, A_1 A_2, A_2 A_1, A_2 A_2 \\ A_1 E, A_2 E \\ E A_1, E A_2 \\ EE.$$

Tabelle 6 zeigt den Aufbau dieser Energiesubmatrizen nach der Zusammensetzung der in ihnen vorkommenden Torsionsspezies $\Gamma_{\text{tors}} \equiv \bar{\sigma}$ und Rotationspezies Γ_{rot} .

Die geschilderte van Vleck-Transformation hat zur Voraussetzung, daß der Abstand der beteiligten Rotationsniveaus klein gegen die Abstände der Torsionsniveaus ist. Diese Voraussetzung ist möglicherweise, insbesondere bei den Niveaus $v_1 v_2 = 01$ und $v_1 v_2 = 10$, nicht erfüllt. Dann muß man eine van Vleck-Transformation anwenden, die auf die ganze Submatrix abzielt, die beide Niveaus enthält. Sie ist in Tab. 7 dargestellt und ist in Tab. 6 durch Trennstiche hervorgehoben.

Nach der van Vleck-Transformation kann die $(\tilde{\nu}_n | \tilde{\nu}_n)$ -Submatrix oder — falls die van Vleck-Transformation auf die doppelt-große Matrix abzielte — die $(\tilde{\nu}_n, \tilde{\nu}_n' | \tilde{\nu}_n, \tilde{\nu}_n')$ -Matrix in zweiter Ordnung von

Tab. 6. Ausschnitt aus der Rotations-Torsions-Energiematrix, aufgestellt in der Basis der $\Phi_{(vv')\sigma} S_{J/K/\gamma} M$ für die Spezies $A_1 A_1$ (a) bei festem J und M . Von den möglichen Werten $K: 0 \dots J$ und $\gamma: 0, 1$ sind nur diejenigen genommen, die der geforderten Spezies Γ_{rot} angehören. Γ_{rot} bezeichnet die Spezies der $S_{J/K/\gamma} M$ bezüglich der Vierer-Gruppe. Für die übrigen Spezies ist in (b) – (h) jeweils nur der sich verändernde Teil der Kopfleiste angegeben. Eine Faktorisierung der Energiematrix der EE-Spezies ist nicht möglich, da zu jedem Torsionsniveau ($v v'$) alle 4 Spezies des Rotationsanteils gehören. Die bei verschwindender Kopplung zu entarteten Lösungen des Torsionsproblems gehörigen Matrizenteile sind hier nicht voneinander getrennt. Bei nicht allzu starker Kopplung darf man annehmen, daß sie in ihrer Torsionsenergie nicht allzu verschieden sind. Da nicht von vornherein die Abfolge der Energieniveaus feststeht, die sich aus einem ohne Kopplung entarteten Energieniveau ergeben, ist in der Kopfleiste $1_n, 1_{n'}$ etc. geschrieben.

Tab. Nr.	Spezies der Gesamtwellenfunktion	Energetische Entsprechung bei verschwindender Kopplung				00	10, 01		20, 02		11
			\tilde{v}_n	$\bar{\sigma}$	Γ_{rot}	0	1_n	$1_{n'}$	2_n	$2_{n'}$	$2_{n''}$
						$A_1 A_1$	$A_1 A_2$	$A_2 A_1$	$A_1 A_1$	$A_2 A_2$	$A_1 A_1$
			\tilde{v}_n	$\bar{\sigma}$	Γ_{rot}	A	B_y	B_z	A	B_x	A
a	$A_1 A_1$	00	0	$A_1 A_1$	A						
		10,	1_n	$A_1 A_2$	B_y						
		01	$1_{n'}$	$A_2 A_1$	B_z						
		20,	2_n	$A_1 A_1$	A						
		02	$2_{n'}$	$A_2 A_2$	B_x						
		11	$2_{n''}$	$A_1 A_1$	A						
b	$A_1 A_2$				Γ_{rot}	B_y	A	B_x	B_y	B_z	B_y
c	$A_2 A_1$				Γ_{rot}	B_z	B_x	A	B_z	B_y	B_z
d	$A_2 A_2$				Γ_{rot}	B_x	B_z	B_y	B_x	A	B_x
e	$A_1 E$			$\bar{\sigma}$		$A_1 E$	$A_1 E$	$A_2 E$	$A_1 E$	$A_2 E$	$A_1 E$
				Γ_{rot}		A, B_y	A, B_y	B_x, B_z	A, B_y	B_x, B_z	A, B_y
f	$A_2 E$				Γ_{rot}	B_x, B_z	B_x, B_z	A, B_y	B_x, B_z	A, B_y	B_x, B_z
g	$E A_1$			$\bar{\sigma}$		$E A_1$	$E A_1$	$E A_2$	$E A_1$	$E A_2$	$E A_1$
				Γ_{rot}		A, B_z	A, B_z	B_x, B_y	A, B_z	B_x, B_y	A, B_z
h	$E A_2$				Γ_{rot}	B_x, B_y	B_x, B_y	A, B_z	B_x, B_y	A, B_z	B_x, B_y

der übrigen Matrix separiert werden. Sie ist die Matrix des effektiven Rotationsoperators. Für Spezies σ der Rotationstorsionsfunktionen existiert je eine solche Submatrix, wie in den Tab. 6 a–6 h demonstriert ist. Diese Submatrizen werden diagonalisiert und geben im Rahmen der Näherungen in den geschilderten drei Schritten die Eigenwerte des Operators (1).

Um die Voraussetzungen für die Anwendung der van Vleck-Transformation abzuschwächen, wurde die Rennerkorrektur nach Herschbach³ und Stelman⁸ in einer Programmversion berücksichtigt. Wenn ein Operator die Form $H = H^{(0)} + H'$ hat, gibt eine auf die Submatrix $(v|v)$ abzielende van Vleck-Transformation einen Beitrag zum $(j|j')$ -Element der $(v|v)$ -Submatrix in zweiter Ordnung.

$$G_{vj,vj'}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{v'',j''} H_{vj,v''j''}^{(')} H_{v''j'',vj'}^{(')} \left\{ \frac{1}{E_{vj}^0 - E_{v'',j''}^0} + \frac{1}{E_{vj'}^0 - E_{v'',j''}^0} \right\} \quad (2a)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{v'',j''} H_{vj,v''j''}^{(')} H_{v''j'',vj'}^{(')} \left\{ \frac{1}{\Delta_{vv''} + \Delta_{jj''}} + \frac{1}{\Delta_{vv''} + \Delta_{j'j''}} \right\} \quad (2b)$$

mit $\Delta_{vv'} = E_v^0 - E_{v'}^0$, $\Delta_{jj'} = E_j^0 - E_{j'}^0$, E_v^0 und E_j^0 reine Torsions- bzw. Rotationsenergien mit dem Störoperator H' , der in unserem Falle die Form hat:

$$H' = -(2F_1 p_1 + 2F' p_2) P_1 - (2F_2 p_2 + 2F' p_1) P_2, \quad (3a)$$

abgekürzt:

$$H' = -L P_1 - N P_2. \quad (3b)$$

Mit einer Entwicklung der Nenner aus (2b) erhält man mit $\Delta_{jj'} \ll \Delta_{vv'}$

$$\frac{1}{\Delta_{vv''} + \Delta_{jj''}} + \frac{1}{\Delta_{vv''} + \Delta_{j'j''}} = \frac{2}{\Delta_{vv''}} - \frac{\Delta_{jj''} + \Delta_{j'j''}}{(\Delta_{vv''})^2}. \quad (4)$$

Mit (4) ergibt sich ein Beitrag der Rennerkorrektur zweiter Ordnung:

$$G_{vj,vj'}^{(2)NK2} = -\frac{1}{2} \sum_{v'',j''} \frac{H_{vj,v''j''}^{(')} H_{v''j'',vj'}^{(')}}{(\Delta_{vv''})^2} (E_j - 2E_{j''} + E_{j'}). \quad (5)$$

Umgeformt mit der Vertauschungsrelation $[p, P_i] = 0$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} G_{vj,vj'}^{(2)NK2} = & -\frac{1}{2} \sum_{v''} \frac{L_{vv''} L_{v''v}}{(\Delta_{vv''})^2} (j|H^{(0)} P_1^2 - 2P_1 H^{(0)} P_1 + P_1^2 H^{(0)}|j') \\ & -\frac{1}{2} \sum_{v''} \frac{L_{vv''} N_{v''v}}{(\Delta_{vv''})^2} (j|H^{(0)} P_1 P_2 - 2P_1 H^{(0)} P_2 + P_1 P_2 H^{(0)}|j') \\ & -\frac{1}{2} \sum_{v''} \frac{N_{vv''} L_{v''v}}{(\Delta_{vv''})^2} (j|H^{(0)} P_2 P_1 - 2P_2 H^{(0)} P_1 + P_2 P_1 H^{(0)}|j') \\ & -\frac{1}{2} \sum_{v''} \frac{N_{vv''} N_{v''v}}{(\Delta_{vv''})^2} (j|H^{(0)} P_2^2 - 2P_2 H^{(0)} P_2 + P_2^2 H^{(0)}|j'). \end{aligned} \quad (6)$$

$H^{(0)}$ ist der in der Ausgangsbasis diagonale Rotationsanteil des Problems.

Über die Konvergenz des Rechenverfahrens, das im ersten und zweiten Schritt endliche Matrizen an Stelle von unendlichen verwendet, ist bisher noch keine allgemeine Aussage möglich gewesen. Es wurde deshalb „experimentell“ nachgeprüft, wie sich die Energieeigenwerte mit dem Rang der Matrix in der ungekoppelten Basis $U_{v_1 \sigma_1}(\alpha_1) U_{v_2 \sigma_2}(\alpha_2)$ ändern.

Gewöhnlich wurden für die Rechnungen alle Funktionen mit $v_1 + v_2 = v_{\max} \leq 9$ herangezogen. In der Abb. 1 ist repräsentativ für das Rotationsniveau $E_{J_\tau} = E_{11}$ die Abhängigkeit von v_{\max} für Propan und

ein fiktives Molekül mit $s = 40$ (sonst wie Propan) angegeben. Bei den Rechnungen wurde im Torsionsanteil einfache, im Rotationsanteil doppelte Wortlänge benutzt (einfache Wortlänge 7–8 Dezimalstellen). Im Vergleich mit der Meßgenauigkeit ist bei dem fiktiven Molekül die Veränderung von $E_{J_\tau} = E_{11}$ von $v_{\max} = 8$ auf $v_{\max} = 9$ noch erheblich, bei Propan vernachlässigbar. Obwohl diese Abschätzungen keinen Beweis darstellen, geben sie ein gewisses Vertrauen in das Näherungsverfahren.

Tab. 7. Submatrix aus der Matrix des Hamilton-Operators (1) für den Fall, daß die von Vleck-Transformation auf die beiden Torsionsniveaus abzielt. E_{tors, \tilde{v}_n} Energieeigenwert des Torsionsanteils im Zustand \tilde{v}_n . H' Wechselwirkungsoperator, Gesamttrotation — interne Rotation, H_{rot} Operator der Gesamttrotation (1 a). \sum_m Summe über die Zustände \tilde{v}_n .

$v_1 v_2$		$v_1 v_2$		01, 10	
$v_1 v_2$		v_n	k	l	
\tilde{v}_n					
01, 10	k		$E_{tors, k} + H'_{kk} + H_{rot}$ $+ \sum_{m \neq k, l} \frac{H'_{km} H'_{mk}}{E_{tors, k} - E_{tors, m}}$		$H'_{kl} + \sum_{m \neq k, l} \frac{H'_{km} H'_{ml}}{E_{tors, k} - E_{tors, m}}$ $- \frac{1}{2} \sum_{m \neq k, l} \frac{H'_{km} H'_{ml} (E_{tors, k} - E_{tors, l})}{(E_{tors, k} - E_{tors, m}) (E_{tors, l} - E_{tors, m})}$
	l		c. c.		$E_{tors, l} + H'_{ll} + H_{rot}$ $+ \sum_{m \neq k, l} \frac{H'_{lm} H'_{ml}}{E_{tors, l} - E_{tors, m}}$

Meßergebnisse

Bei Propan ergaben sich die in Tab. 8 angegebenen Zahlenwerte der Analyse. Da die Energieniveaus der reinen Torsion im Vergleich zu den eingehenden Rotationsniveaus einen genügend großen Abstand haben, war eine Nennerkorrektur nicht notwendig.

Tab. 8. Abstände der Torsionsenergieniveaus bei Propan.

\tilde{v}_n	0 ₁	1 ₁	1 ₂	2 ₁
E_{tors} [GHz]	7378	13736	15306	19918

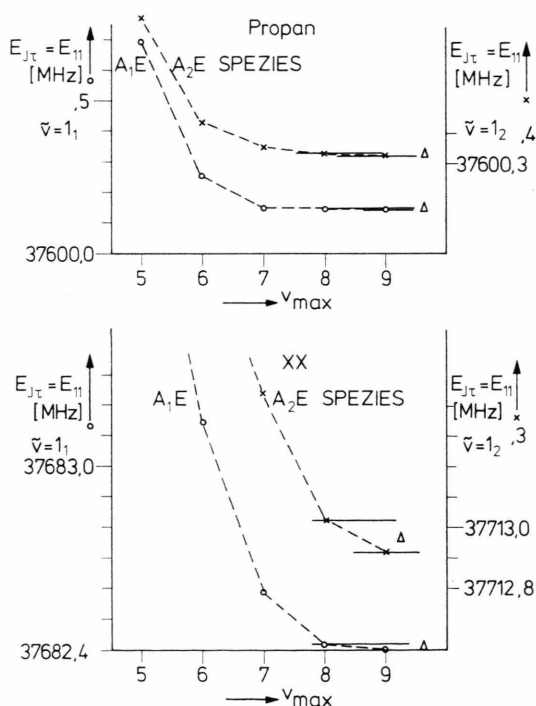
Tab. 9. Rotationskonstanten nach dem Modell des starren Kreisels für die Rotationsübergänge der (Torsions)-Spezies $A_1 A_2$ und $A_2 A_1$ im Torsionszustand $\tilde{v}=1$.

(Torsions)-Spezies	$\tilde{v}_n=1_1$ $A_1 A_2$	$\tilde{v}_n=1_2$ $A_2 A_1$
Rotationskonstanten A	29,166 55	29,088 18 GHz
B	8,432 45	8,415 31 GHz
C	7,449 47	7,445 81 GHz

Als Winkel zwischen der b -Achse und der Symmetrieachse eines der beiden internen Kreisels wurde nach ¹ zu $\vartheta = 57,07^\circ$ angenommen.

Aus unserer Torsionsanalyse sind folgende Daten entnommen:

$$\begin{aligned}
 s &= 80,1 \pm 0,25, \\
 V_3 &= 3294 \pm 10 \text{ cal/mol für } I_a = 3,13 \text{ amu } \text{\AA}^2 \\
 &\quad \text{(angenommener Wert),} \\
 V_{12}' &= -158 + 15 \text{ cal/mol } (V_{12} = 0 \text{ angenommen),} \\
 F &= 191,64 \text{ GHz, } F' = -24,99 \text{ GHz.}
 \end{aligned}$$



Bei der Analyse aller drei Moleküle hat sich herausgestellt, daß sich im Rahmen des Operators (1) und der beschriebenen Näherung nur die Multiplett-aufspaltungen, nicht dagegen noch zusätzlich die Frequenzen der Multiplikts in die Auswertung einbeziehen lassen. Deshalb ist für jedes Multiplett $\tilde{v}_n=1_1$ und $\tilde{v}_n=1_2$ ein gesonderter Satz von Rotationskonstanten gewählt worden. Der Potentialkoeffizient V_{12} erwies sich im Gegensatz zu V_{12}' bei allen Molekülen als hoch korreliert zu V_3 .

Ergebnisse der Autoren nach ¹:

$$V_3 = 3325 \pm 20 \text{ cal/mol für } I_a = 3,13 \text{ amu } \text{\AA}^2, \\ V_{12}' = -170 \pm 30 \text{ cal/mol.}$$

Beim Dimethylsilan sind die Abstände der Torsionsenergieniveaus geringer als beim Propan (Tabelle 10).

Tab. 10. Abstände der Torsionsenergieniveaus beim Dimethylsilan.

$\tilde{\nu}_n$	0 ₁	1 ₁	1 ₂	2 ₁
E_{tors} [GHz]	5011	9552	10040	13809

Es erschien die Anwendung der Nennerkorrektur notwendig. Die Ergebnisse waren jedoch unabhängig davon. Sie sind in Tab. 11 angegeben.

Tab. 11. Rotationskonstanten nach dem Modell des starren Kreisels für die Rotationsübergänge der (Torsions)-Spezies A_1A_2 und A_2A_1 im Torsionszustand $\tilde{\nu}=1$.

	$\tilde{\nu}_n=1_1$	$\tilde{\nu}_n=1_2$
(Torsions)-Spezies	A_1A_2	A_2A_1
Rotationskonstanten <i>A</i>	16,696 408	16,621 371 GHz
<i>B</i>	5,934 794	5,930 181 GHz
<i>C</i>	4,891 172	4,892 781 GHz

Als Winkel zwischen der *b*-Achse und der Symmetrieachse eines der beiden internen Kreisel wurde $\vartheta = 55,22 \pm 0,04^\circ$ verwendet.

Daten aus der Torsionsanalyse:

$$s = 43,83 \pm 0,08, \\ V_3 = 1646 \pm 3 \text{ cal/mol für } I_a = 3,16 \text{ amu } \text{\AA}^2 \text{ }^{3b} \\ \text{(angenommener Wert)}, \\ V_{12}' = -38 \pm 2 \text{ cal/mol } (V_{12} = 0 \text{ angenommen}), \\ F = 175,12 \text{ GHz, } F' = 11,18 \text{ GHz.}$$

Beim Dimethylsulfid sind die Torsionsenergien der $\tilde{\nu}_n = 1_1$ - und 1_2 -Zustände so benachbart, daß die van Vleck-Transformation auf beide Niveaus gleichzeitig angewendet wurde. Die Nennerkorrektur erwies sich dann als unnötig.

Die Ergebnisse sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Tab. 12. Abstände der Torsionsenergieniveaus beim Dimethylsulfid.

$\tilde{\nu}_n$	0 ₁	1 ₁	1 ₂	2 ₁
E_{tors} [GHz]	5855	11416	11554	16589

Tab. 13. Rotationskonstanten ² nach dem Modell des starren Kreisels für die Rotationsübergänge der (Torsions)-Spezies A_1A_2 und A_2A_1 im Torsionszustand $\tilde{\nu}=1$.

	$\tilde{\nu}_n=1_1$	$\tilde{\nu}_n=1_2$
(Torsions)-Spezies	A_1A_2	A_2A_1
Rotationskonstanten <i>A</i>	17,817 77	17,831 76 GHz
<i>B</i>	7,590 16	7,574 20 GHz
<i>C</i>	5,700 81	5,710 71 GHz

Als Winkel zwischen der *b*-Achse und der Symmetrieachse eines der beiden internen Kreisel wurde nach ⁹ zu $\vartheta = 51,59^\circ$ angenommen; Daten aus der Torsionsanalyse:

$$s = 56,87 \pm 0,15, \\ V_3 = 2182 \pm 7 \text{ cal/mol für } I_a = 3,0985 \text{ amu } \text{\AA}^2 \\ \text{(angenommener Wert)} \text{ }^9, \\ V_{12}' = 36 \pm 9 \text{ cal/mol } (V_{12} = 0 \text{ angenommen}), \\ F = 178,83 \text{ GHz, } F' = -9,58 \text{ GHz.}$$

Umrechnungsfaktor

$$1 \text{ GHz} = 0,09536 \text{ cal/mol.}$$

Es ist damit gezeigt, daß die Analyse von Rotationsspektren torsionsangeregter Zustände weitere Informationen geben kann. Weitergehende Aussagen erfordern allerdings die Messung und Analyse von Rotationsspektren noch höherer Zustände. Dann wird allerdings die Wahrscheinlichkeit von Kopplungen mit anderen, in diesem Modell vernachlässigten Schwingungen immer größer. Es dürfte dann die Grenze des quasistarren Modells, die sich in einem Punkte schon andeutete (richtige Voraussage der Multipletts für 1_1 und 1_2 , jedoch nicht des Abstands zwischen beiden), erreicht werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Personal- und Sachmittel. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Freiburg ausgeführt.

¹ E. Hirota, C. Matsumura, and Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 1124 [1967].

² M. Hayashi, private Mitteilung 1964.

³ D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959]; L. Pierce, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961]; H. Dreizler, Fortsch. Chem. Forsch. **10**, 59 [1968], Kapitel 10.

⁴ a) R. J. Myers and E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960]. b) H. Dreizler, Z. Naturforsch. **16a**, 1354

[1961]. c) H. Dreizler, Fortsch. Chem. Forsch. **10**, 59 [1968], Kapitel 5.

⁵ Hier wird bei der Definition der Gruppe gegenüber 4c eine Vertauschung der Achsen *x* und *y* vorgenommen.

⁶ E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. **3**, 276 [1935].

⁷ Asymmetric Rigid Rotor.

⁸ D. Stelman, J. Chem. Phys. **41**, 2111 [1964].

⁹ H. Dreizler u. H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **17a**, 712 [1962].