

Ein Beitrag zur Analyse der Torsionsfeinstruktur in Rotationsspektren von Molekülen mit zwei Methylgruppen

H. Dreizler und H. Legell *

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie, Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1414–1421 [1973]; eingegangen am 13. November 1972)

A Contribution to the Analysis of Rotational Spectra of Two-Top Molecules

The validity of the Hamiltonian usually used for the analysis of the torsional fine structure in rotational spectra of two-top molecules with the invariance group $C_{3v}^- \otimes C_{3v}^+$ has been checked. The numerical treatment of the Hamiltonian matrix by Van Vleck transformation gives nearly the same result as the direct diagonalisation used in this work. For each torsional state a different set of rotational constants should be used to reproduce the torsional multiplet splittings. The spacing between the multiplets is not given. This fact, illustrated by dimethylsilane $(CH_3)_2SiH_2$ as an example, demonstrates the limitation in the validity of the Hamiltonian.

Mit der Mikrowellenspektroskopie bestimmt man seit geraumer Zeit Hinderungspotentiale der internen Rotation oder Torsion aus der Torsionsfeinstruktur von Rotationsspektren von Molekülen mit einer oder zwei Methylgruppen¹. Das Hinderungspotential wird durch eine Fourierreihe beschrieben. Bestimmt wird gewöhnlich nur der erste Koeffizient, da zur Bestimmung mehrerer Koeffizienten die Analyse von Rotationsspektren mehrerer Torsionszustände notwendig ist. Trinkaus et al.² haben versucht, bei Molekülen mit zwei äquivalenten Methylgruppen durch die Analyse der Rotationsspektren in den niedrigsten drei Torsionszuständen³ die ersten drei Potentialparameter, nämlich V_3 , V_{12} und V_{12}' aus dem unten angegebenen Hamilton-Operator (1) zu bestimmen.

Es zeigte sich, daß die Spektrumsanalyse nur die Aufspaltungen der Multipletts in den drei Torsionszuständen wiedergab, nicht aber die gegenseitige Frequenzlage der drei Multipletts. Da nicht sicher gesagt werden konnte, ob diese Diskrepanz auf der bei Trinkaus verwendeten Näherung bei der numerischen Behandlung des Hamilton-Operators, nämlich der Van-Vleck-Transformation, oder auf dem Näherungscharakter des Hamilton-Operators selbst beruht, wurde für das Dimethylsilan, $(CH_3)_2SiH_2$, eine erneute Analyse des Spektrums durchgeführt, die keine Van-Vleck-Transformation enthält, sondern allein eine Diagonalisierung der Matrix des Hamilton-Operators verwendet.

Es wurde also das für diese Analysen übliche Modell mit drei Freiheitsgraden der Gesamrotation und zwei der Torsion zugrunde gelegt. Mit der Spezialisierung auf äquivalente Methylgruppen, deren Achsen in einer Hauptträgheitsebene liegen, ist der für Dimethylsilan verwendbare Hamilton-Operator^{4–6}:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \tilde{A} P_a^2 + \tilde{B} P_b^2 + \tilde{C} P_c^2 & (\mathcal{H}_R) \\ & + F p_1^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3 \alpha_1) & (\mathcal{H}_{T1}) \\ & + F p_2^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3 \alpha_2) & (\mathcal{H}_{T2}) \\ & + V_{12} \cos 3 \alpha_1 \cos 3 \alpha_2 & \\ & + V_{12}' \sin 3 \alpha_1 \sin 3 \alpha_2 & (\mathcal{H}_V) \\ & + 2 F' p_1 p_2 & (\mathcal{H}_{T1 T2}) \\ & - 2 \beta (F + F') P_b (p_1 + p_2) & \\ & - 2 \alpha (F - F') P_a (p_1 - p_2) & (\mathcal{H}_{RT}) \\ & \tilde{A} = A + 2 \alpha^2 (F - F'), & \tilde{C} = C, \\ & \tilde{B} = B + 2 \beta^2 (F + F'), & \\ & \alpha = I_a \lambda_{ai} / I_a, & \\ & \beta = I_a \lambda_{bi} / I_b, & i = 1, 2 \end{aligned} \quad (1)$$

und den Bezeichnungen: $g = a, b, c$ Indices für die Hauptträgheitsachsen des Moleküls; I_g Hauptträgheitsmomente; $A = h/8 \pi^2 I_a$, $B = h/8 \pi^2 I_b$, $C = h/8 \pi^2 I_c$ Rotationskonstanten (im Frequenzmaß); I_a Trägheitsmoment eines der Teilkreisel (Methylgruppe) um seine Symmetrieachse; λ_{gi} ($i = 1, 2$)

* Aus der Diplomarbeit H. Legell, Kiel/Freiburg 1971.

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



Richtungscosinus zwischen der Achse des i -ten Teilkreisels und der g -ten Hauptträgheitsachse; P_g Komponente des Gesamtdrehimpulses; p_i Drehimpuls des i -ten Teilkreisels um seine Symmetrieachse; V_3 Amplitude des dreizähligen Hinderungspotentials (erster Fourier-Koeffizient); V_{12}, V_{12}' Potentialkopplungskoeffizienten (höhere Fourier-Koeffizienten); $s = 4 V_3 / 9 F$ reduziertes Hinderungspotential; α_i Torsionswinkel des i -ten Teilkreisels.

$$\begin{aligned} F &= [1 - \frac{1}{2} \sum_g (\lambda_{g1}^2 + \lambda_{g2}^2) I_a / I_g] / I_a M, \\ F' &= [\sum_g \lambda_{g1} \lambda_{g2} I_a / I_g] / I_a M, \\ M &= (1 - \sum_g \lambda_{g1}^2 I_a / I_g) (1 - \sum_g \lambda_{g2}^2 I_a / I_g) \\ &\quad - (\sum_g \lambda_{g1} \lambda_{g2} I_a / I_g)^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Der Hamilton-Operator (1) ist bekanntlich invariant gegenüber den 36 Symmetrioperationen der Gruppe $C_{3v}^- \otimes C_{3v}^+$ ^{7, 8}. Die neun irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe werden gewöhnlich mit den Speziesbezeichnungen $A_1 A_1, A_1 A_2, A_2 A_1, A_2 A_2$ (einfach entartet), $A_1 E, A_2 E, EA_1, EA_2$ (zweifach entartet) und EE (vierfach entartet) belegt. Entsprechend den neun Symmetriespezies erwartet man eine Separation der Matrix von (1) in neun Submatrizen. Diese Separation erwies sich für das numerische Verfahren bei der hier bestehenden Rechananlage Electrologica X8 mit einem verfügbaren Kernspeicherplatz von ca. 15 K bei einer doppelten Wortlänge von 13 Dezimalen als sehr notwendig (ein Plattenspeicher mußte zusätzlich verwendet werden). Die Separation wurde erreicht durch die Verwendung von symmetrisierten Basisfunktionen, die analog⁸ mit Projektionsoperatoren aus den Basisfunktionen

$$|J K m_1 m_2\rangle = \frac{1}{4 \pi^2} \psi_{J K M}^* e^{i m_1 \alpha_1} \cdot e^{i m_2 \alpha_2}$$

$$0 \leq |m_i| \leq \infty, 0 \leq J \leq \infty, -J \leq K, M \leq J \quad (4)$$

erzeugt wurden. Die $\psi_{J K M}^*$ sind die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels. Abweichend zu⁹ wurden andere Phasenfaktoren verwendet, um nur reelle Elemente in der Matrix von (1) zu erhalten. Die unten angegebenen Nebenbedingungen sind notwendig zur Erhaltung der Mannigfaltigkeit der Basis. Zu ihrer Wahl bestehen verschiedene Möglichkeiten. N ist Normierungsfaktor. Die Spezieszuordnungen werden jeweils den beigefügten Tabellen entnommen.

Spezies $A_1 A_1, A_1 A_2, A_2 A_1, A_2 A_2$:

$$\begin{aligned} &(-i)^K N \{|J K m_1 m_2\rangle + (-1)^{\delta + \gamma + K} |J - K m_2 m_1\rangle \\ &\quad + (-1)^\delta |J K - m_2 - m_1\rangle \\ &\quad + (-1)^{\gamma + K} |J - K - m_1 - m_2\rangle\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Nebenbedingungen: $m_i = 3 n_i$ mit $n_i = 0, \pm 1, \dots$ und $i = 1, 2$; $m_1 + m_2 \geq 0$ und $K \geq 0$, dazu $m_1 \geq m_2$ für $K = 0$. $\gamma, \delta = 0$ oder 1.

Zuordnungstabelle:

	$A_1 A_1$	$A_1 A_2$	$A_2 A_1$	$A_2 A_2$
$K + \delta$	g	u	g	u
$J + K + \gamma$	g	u	u	g

g gerade, u ungerade.

Spezies $A_1 E, A_2 E$:

$$\begin{aligned} &(-i)^K N \{|J K m_1 m_2\rangle + (-1)^{\varepsilon + K} |J - K m_2 m_1\rangle\}; \\ &(i)^K N \{|J - K - m_1 - m_2\rangle \\ &\quad + (-1)^{\varepsilon + K} |J K - m_2 m_1\rangle\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Nebenbedingungen: $m_i = 3 n_i + 1$ mit $n_i = 0, \pm 1, \dots$ und $i = 1, 2$ und $K \geq 0$, dazu $m_1 \geq m_2$ für $K = 0$. $\varepsilon = 0$ oder 1.

Zuordnungstabelle:

	$A_1 E$	$A_2 E$
$J + \varepsilon$	g	u

Spezies EA_1, EA_2 :

$$\begin{aligned} &(-i)^K N \{|J K m_1 m_2\rangle + (-1)^\delta |J K - m_2 - m_1\rangle\}; \\ &i^K N \{|J - K - m_1 - m_2\rangle + (-1)^\delta |J - K m_2 m_1\rangle\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Nebenbedingungen: $m_1 = 3 n_1 + 1, m_2 = 3 n_2 - 1$ mit $n_i = 0, \pm 1, \dots$ und $m_1 + m_2 \geq 0$. $\delta = 0$ oder 1.

Zuordnungstabelle:

	EA_1	EA_2
$K + \delta$	g	u

Spezies EE :

$$\begin{aligned} &(-i)^K |J K m_1 m_2\rangle; \\ &(-i)^K |J K - m_2 - m_1\rangle; \\ &(-i)^K |J - K m_2 m_1\rangle; \\ &(-i)^K |J - K - m_1 - m_2\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Nebenbedingungen: $m_1 = 3 n_1 + 1, m_2 = 3 n_2$ mit $n_i = 0, \pm 1, \dots$ und $m_1 + m_2 \geq 0$.

Es wurde noch ein weiteres symmetrisiertes Basisfunktionssystem aus

$$\begin{aligned} |JK v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2\rangle &= \psi_{JKM}^* U_{v_1 \sigma_1}(a_1) U_{v_2 \sigma_2}(a_2) \quad (9) \\ 0 \leq v_i \leq \infty, \sigma_i &= 0, \pm 1, 0 \leq J \leq \infty, \\ -J \leq K, M \leq J \end{aligned}$$

gebildet, wobei die $U_{v_i \sigma_i}(a_i)$ -Eigenfunktionen des Teiloperators H_{Ti} aus (1) sind.

Spezies $A_1 A_1, A_1 A_2, A_2 A_1, A_2 A_2$:

$$\begin{aligned} (-i)^K N \{ & |JK v 0 v' 0\rangle + (-1)^{a+K} |J-K v' 0 v 0\rangle \\ & + (-1)^\beta |JK v' 0 v 0\rangle \\ & + (-1)^{a+\beta+K} |J-K v 0 v' 0\rangle \}. \end{aligned} \quad (10)$$

Nebenbedingungen: $v' \geq v$ und $K \geq 0$. $a, \beta = 0$ oder 1.

Zuordnungstabelle:

	$A_1 A_1$	$A_1 A_2$	$A_2 A_1$	$A_2 A_2$
$J + \alpha$	g	g	u	u
$K + v + v' + \beta$	g	u	g	u

Spezies $A_1 E, A_2 E$:

$$\begin{aligned} (-i)^K N \{ & |JK v 1 v' 1\rangle \\ & + (-1)^{\varepsilon+K} |J-K v' 1 v 1\rangle \}; \\ (-i)^K N \{ & |JK v -1 v' -1\rangle \\ & + (-1)^{\varepsilon+K} |J-K v' -1 v -1\rangle \}. \end{aligned} \quad (11)$$

Nebenbedingungen: $K \geq 0$ dazu $v' \geq v$ für $K = 0$. $\varepsilon = 0$ oder 1.

Zuordnungstabelle:

	$A_1 E$	$A_2 E$
$J + \varepsilon$	g	u

Spezies EA_1, EA_2 :

$$\begin{aligned} (-i)^K N \{ & |JK v 1 v' -1\rangle + (-1)^\varepsilon |JK v' 1 v -1\rangle \}; \\ (-i)^K N \{ & |J-K v -1 v' 1\rangle \\ & + (-1)^\varepsilon |J-K v' -1 v 1\rangle \}. \end{aligned} \quad (12)$$

Nebenbedingung: $v' \geq v$. $\varepsilon = 0$ oder 1.

Zuordnungstabelle:

	EA_1	EA_2
$K + \varepsilon$	g	u

Spezies EE :

$$\begin{aligned} (-i)^K & |JK v 1 v' 0\rangle; \\ (-i)^K & |J-K v' 0 v 1\rangle; \\ (-i)^K & |J-K v -1 v' 0\rangle; \\ (-i)^K & |JK v' 0 v -1\rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Das Funktionensystem (10) – (13) ist ebenso wie (5) – (8) ein problemorientiertes System. Für höhere Werte des Potentialentwicklungskoeffizienten V_3 ist (10) – (13) eine günstigere Basis, erfordert aber beim Eigenwertproblem von (1) eine kompliziertere Programmierung. In dieser Arbeit gibt diese Basis mit dem Spezialfall für $J=0$ und $K=0$, also einer Basis allein gebildet aus Torsionsfunktionen $U_{v_{ioi}}(a_i)$ den Bezug auf die übliche von Pierce⁵ gegebene Funktionenbasis. Für das Eigenwertproblem von (1) wurde die Basis (5) – (8) vorgezogen.

Die durch Symmetrisierung separierten und auf einen endlichen Rang durch die Wahl eines maximalen $|n_i|$ beschnittenen Submatrizen des Hamilton-Operators (1) wurden nach Householder¹⁰ tridiagonalisiert und mit dem QL-Algorithmus¹¹ diagonalisiert. Der Vergleich von schrittweise vergrößerten Submatrizen führte zu einem ausreichenden Satz von Basisfunktionen mit $|m_i| \leq 16$.

Die Veränderung der höchsten benötigten Eigenwerte von der Größenordnung 9000 GHz lag bei dem Schritt von einer Matrix mit $\max n_i = n_{\max} = 4$ (z. B. 126 Basisfunktionen für $J=1$ und EA_2 -Spezies) auf eine Matrix mit $n_{\max} = 5$ (z. B. 187 Basisfunktionen für $J=1$ und EA_2 -Spezies) unter 0,8 GHz. Die für diese Analyse der Rotationsspektren wesentlichen Eigenwertdifferenzen von der Größenordnung 20 GHz veränderten sich im schlechtesten Fall, für die EA_1 - und EA_2 -Spezies, nicht mehr als 0,033 GHz, bei den anderen Spezies nicht mehr als 0,006 GHz. Beim nächsten Schritt auf $n_{\max} = 6$ (z. B. 260 Basisfunktionen für $J=1$ und EA_2 -Spezies) betrug die Veränderung des Eigenwertes für den schlechtesten Fall der EA_1 - und EA_2 -Spezies weniger als 0,007 GHz, die der Eigenwertdifferenzen etwa 0,0005 GHz. Da man stets einen Kompromiß zwischen Rechengenauigkeit und Rechenzeit eingehen muß, wurde die Wahl von $n_{\max} = 5$ als ausreichend erachtet.

Mit einem anderen Rechenprogramm wurde durch Vergleich festgestellt, daß Rundungsfehler vernachlässigbar sind. Erneute Vergleichsrechnungen mit einem Rechenprogramm von Trinkaus, das von Rudolph und Tan¹² modifiziert wurde, ergaben keine größeren Abweichungen der beiden Rechenverfahren als 0,005 GHz, wie Tab. 4 zeigt.

Für die Ränge R der durch $\max n_1 = \max n_2 = n_{\max}$ beschnittenen Submatrizen gelten folgende Formeln:

Nicht entartete Spezies:

$$R \approx n_{\max}^2 (2J+1) + 2(n_{\max}+1)(J+1),$$

Tab. 1. Rotationslinien des $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ in drei Torsionszuständen. Die zweite und dritte Spalte sind aus ^{2, 5} übernommen. Die vierte und fünfte Spalte geben die in dieser Arbeit berechneten Multiplettfrequenzen und Aufspaltungen wieder, welchen die in Tab. 2 angegebenen Molekülparameter zugrunde liegen. Die sechste Spalte nach ² verwendet ebenfalls dieselben Parameter. a: Wegen Überlappung war eine Zuordnung nicht möglich. b: Außerhalb der Rechenkapazität (vgl. Text). $\tilde{\nu}_n$ ist eine Bezeichnung der Torsionsniveaus (vgl. Abbildung 1).

Übergang Torsionszustand Spezies	Gemessene Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{exp} [MHz]	Gemessene Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{exp}}$ [MHz]*	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{ber} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*
$0_{00} - 1_{11}$					
$v_1 v_2 = 00, \tilde{\nu}_i = 0_1$					
E A ₁	21649,82	— 2,53	21650,342	— 2,617	
A ₁ E	21649,82	— 2,53	21650,571	— 2,388	
E E	21651,08	— 1,27	b	b	
A ₁ A ₁	21652,35	—	21652,959	—	
$v_1 v_2 = 01, 10 \tilde{\nu}_i = 1_1$					
E A ₂	21552,675	— 34,808	21555,630	— 34,433	— 35,317
A ₁ A ₂	21587,483	—	21590,063	—	—
E E	21589,433	1,950	b	b	1,781
A ₁ E	21635,446	47,963	21637,791	47,727	48,039
$v_1 v_2 = 01, 10 \tilde{\nu}_i = 1_2$					
E A ₁	a	a	21477,500	— 42,015	— 42,430
A ₂ A ₁	21514,109	—	21519,515	—	—
E E	21515,099	0,990	b	b	0,884
A ₂ E	21565,750	51,641	21570,461	50,946	51,684
$1_{01} - 1_{10}$					
$v_1 v_2 = 00, \tilde{\nu}_i = 0_1$					
A ₁ E	11857,06	— 2,27	11855,570	— 2,390	
E A ₁	11857,06	— 2,27	11855,795	— 2,165	
E E	11858,19	— 1,14	b	b	
A ₁ A ₁	11859,33	—	11857,960	—	
$v_1 v_2 = 01, 10 \tilde{\nu}_i = 1_1$					
A ₁ A ₂	11805,160	—	11802,854	—	—
E E	11851,863	46,703	b	b	46,947
A ₁ E	11854,125	48,965	11851,580	48,725	49,010
E A ₂	11936,415	131,255	11933,243	130,389	131,804
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{\nu}_i = 1_2$					
A ₂ A ₁	11728,411	—	11725,453	—	—
E E	11778,998	50,587	b	b	50,580
A ₂ E	11781,325	52,914	11777,527	52,074	52,785
E A ₁	11873,592	145,181	11868,997	143,544	145,425

* Die Aufspaltungen sind jeweils auf die $A_n A_m$ Spezies bezogen.

Tab. 2. Molekülparameter des $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ nach ², die für die in Tab. 1 angegebenen Rechnungen benutzt wurden. Es war für jeden Torsionszustand ein Satz von Rotationskonstanten notwendig. ^a V_{12} wurde wegen hoher Korrelation zu V_3 Null gesetzt.

$\tilde{\nu}_i = 0_1$			
A	16754,24 MHz	I_x	3,164 AMUÅ ²
B	5945,44	I_{a1}	0,608
C	4896,55	F	175,1 GHz
$\tilde{\nu}_i = 1_1$			
		F'	— 11,1 GHz
A	16729,58 MHz	α	0,0846
B	5936,22	β	0,0211
C	4892,50	V_3	17268 GHz
$\tilde{\nu}_i = 1_2$			
A	16656,71 MHz	V_3	1646 cal/mol
B	5931,76	V_{12}	0 ^a
C	4893,93	V_{12}'	— 399,7 GHz
		V_{12}	— 38 cal/mol

zweifach entartete Spezies:

$$R \approx 2 n_{\text{max}}^2 (2J + 1) + n_{\text{max}} (4J + 3) + J,$$

vierfach entartete Spezies:

$$R = (2 n_{\text{max}} + 1)^2 (2J + 1).$$

Für $J = 1$, $n_{\text{max}} = 5$ und EA₂-Spezies ergibt sich ein Rang von $R = 187$ und eine typische Rechenzeit von ca. 27 min. Die Rechenzeiten vergrößern sich etwa mit R^3 . Bei der hiesigen Rechenkapazität war damit eine Beschränkung auf Linien mit $J \leq 1$ und der Ausschluß der EE-Spezies notwendig.

Die von Trinkaus ^{2b} übernommenen Meßergebnisse sind in Tab. 1 mit den Ergebnissen dieser Ana-

Tab. 3. Es sind die berechneten Frequenzen ν_{ber} und die Aufspaltungen $\Delta\nu_{\text{ber}}$ für alle drei Torsionszustände mit jeweils einem Satz von Rotationskonstanten aus Tab. 2 berechnet. Alle Frequenzen und Aufspaltungen, die mit einem einheitlichen Satz von Rotationskonstanten berechnet wurden, sind jeweils in einem Block von drei Zeilen zusammengefaßt. Durch Fettdruck sind diejenigen Frequenzwerte hervorgehoben, die jeweils die gemessenen Werte am besten wiedergeben, ν_{ber} ist im Gegensatz zu $\Delta\nu_{\text{ber}}$ stärker von der Wahl der Rotationskonstanten abhängig. Es gibt keinen Satz von Rotationskonstanten, der die Multiplettfrequenzen aller drei Torsionszustände wiedergibt.

Übergang Torsions- zustand Spezies	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{ber} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{ber} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{ber} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*
$0_{00}-1_{11}$						
$v_1 v_2 = 00, \tilde{\nu}_i = 0_1$						
E A ₁	21650,342	— 2,617	21621,679	— 2,611	21550,238	— 2,589
A ₁ E	21650,571	— 2,388	21621,909	— 2,381	21550,468	— 2,360
A ₁ A ₁	21652,959	—	21624,290	—	21552,828	—
$v_1 v_2 = 01,10, \tilde{\nu}_i = 1_1$						
E A ₂	21584,454	— 34,173	21555,630	— 34,433	21484,344	— 34,560
A ₁ A ₂	21618,627	—	21590,063	—	21518,904	—
A ₁ E	21666,499	47,872	21637,791	47,727	21566,205	47,301
$v_1 v_2 = 01,10, \tilde{\nu}_i = 1_2$						
E A ₁	21577,654	— 41,609	21548,794	— 41,894	21477,500	— 42,015
A ₂ A ₁	21619,263	—	21590,688	—	21519,515	—
A ₂ E	21670,817	51,554	21642,086	51,398	21570,461	50,946
$1_{01}-1_{10}$						
$v_1 v_2 = 00, \tilde{\nu}_i = 0_1$						
A ₁ E	11855,570	— 2,390	11834,923	— 2,381	11760,641	— 2,362
E A ₁	11855,795	— 2,165	11835,146	— 2,158	11760,868	— 2,135
A ₁ A ₁	11857,960	—	11837,304	—	11763,004	—
$v_1 v_2 = 01,10, \tilde{\nu}_i = 1_1$						
A ₁ A ₂	11823,404	—	11802,854	—	11728,862	—
A ₁ E	11872,276	48,873	11851,580	48,725	11777,163	48,301
E A ₂	11953,824	130,421	11933,243	130,389	11858,518	129,656
$v_1 v_2 = 01,10, \tilde{\nu}_i = 1_2$						
A ₂ A ₁	11819,944	—	11799,412	—	11725,453	—
A ₂ E	11872,626	52,682	11851,936	52,524	11777,527	52,074
E A ₂	11964,301	144,357	11943,739	144,327	11868,997	143,544

* Die Aufspaltungen sind jeweils auf die A_nA_m-Spezies bezogen.

fassenderen Hamilton-Operator zu verwenden hätte, was für Moleküle mit nur einem Freiheitsgrad der internen Rotation in einem ersten Schritt inzwischen durchgeführt wurde¹⁴.

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

Tab. 4 a, b. Es werden die gemessenen Frequenzen ν_{exp} und Aufspaltungen $\Delta\nu_{\text{exp}}$ mit Rechnungen verglichen, bei denen in Abweichung zu den Parametern aus Tab. 2 $V_{12}=398,7$ GHz (4 a) bzw. $V_{12}=-398,7$ GHz (4 b) gesetzt wurde. Diese Wahl folgt Überlegungen von Hoyland¹⁵. Einfacherweise wurde nur mit dem Satz von Rotationskonstanten für $\tilde{\nu}_n=0_1$ gerechnet. Die vierte und fünfte Spalte basieren auf dem Rechenprogramm dieser Arbeit, die sechste und siebte auf dem Rechenprogramm von Trinkaus^{2, 12}. Bei beiden Rechnungen sind die numerischen Unterschiede in den Frequenzen kleiner als 5 MHz, in den Aufspaltungen kleiner als 2 MHz. Der Vergleich der Tab. 4 a und 4 b zeigt eine Abhängigkeit der Aufspaltungen von V_{12} . Sie erwies sich jedoch zu V_3 korreliert. a) und b) siehe Tabelle 1.

Übergang Torsions- zustand Spezies	Gemessene Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{exp} [MHz]	Gemessene Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{exp}}$ [MHz]*	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{exp} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{ber} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*
$0_{00}-1_{11}$						
$v_1 v_2 = 00, \tilde{\nu}_i = 0_1$						
E A ₁	21649,82	— 2,53	21650,014	— 3,373	21649,368	— 3,394
A ₁ E	21649,82	— 2,53	21650,375	— 3,012	21649,728	— 3,034
E E	21651,08	— 1,27	b	b	b	b
A ₁ A ₁	21652,35	—	21653,387	—	21652,762	—

$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_1$						
E A ₂	21552,675	— 34,808	21550,437	— 60,925	21548,167	— 62,345
A ₁ A ₂	21587,483	—	21611,362	—	21610,512	—
E E	21589,433	1,950	b	b	b	b
A ₁ E	21635,446	47,963	21670,017	58,655	21669,386	58,874
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_2$						
E A ₁	a	a	21538,321	— 72,973	21534,935	— 74,332
A ₂ A ₁	21514,109	—	21611,294	—	21609,267	—
E E	21515,099	0,990	b	b	b	b
A ₂ E	21565,750	51,641	21674,956	63,662	21673,182	63,915
$1_{01}-1_{10}$						
$v_1 v_2 = 00, \tilde{v}_i = 0_1$						
A ₁ E	11857,06	— 2,27	11855,331	— 3,014	11855,944	— 3,033
E A ₁	11857,06	— 2,27	11855,687	— 2,657	11856,301	— 2,676
E E	11858,19	— 1,14	b	b	b	b
A ₁ A ₁	11859,33	—	11858,344	—	11858,977	—
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_1$						
A ₁ A ₂	11805,160	—	11816,051	—	11819,176	—
E E	11851,863	46,703	b	b	b	b
A ₁ E	11854,125	48,965	11876,197	60,146	11879,494	60,318
E A ₂	11936,415	131,255	11995,031	178,980	11999,959	180,783
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_2$						
A ₂ A ₁	11728,411	—	11811,860	—	11814,604	—
E E	11778,998	50,587	b	b	b	b
A ₂ E	11781,325	52,914	11877,222	65,362	11880,167	65,563
E A ₁	11873,592	145,181	12011,578	199,718	12016,094	201,490

* Die Aufspaltungen sind jeweils auf die $A_n A_m$ -Spezies bezogen.

Übergang Torsions- zustand Spezies	Gemessene Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{exp} [MHz]	Gemessene Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{exp}}$ [MHz]*	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{ber} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*	Berechnete Fre- quenzen der Multiplett- komponenten ν_{ber} [MHz]	Berechnete Auf- spaltungen der Multiplett- komponenten $\Delta\nu_{\text{ber}}$ [MHz]*
$0_{00}-1_{11}$						
$v_1 v_2 = 00, \tilde{v}_i = 0_1$						
E A ₁	21649,82	— 2,53	21650,577	— 2,046	21649,959	— 2,063
A ₁ E	21649,82	— 2,53	21650,724	— 1,899	21650,103	— 1,919
E E	21651,08	— 1,27	b	b	b	b
A ₁ A ₁	21652,35	—	21652,623	—	21652,022	—
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_1$						
E A ₂	21552,675	— 34,808	21607,714	— 16,770	21605,858	— 17,877
A ₁ A ₂	21587,483	—	21624,485	—	21623,735	—
E E	21589,433	1,950	b	b	b	b
A ₁ E	21635,446	47,963	21663,653	39,168	21662,991	39,256
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_2$						
E A ₁	a	a	21604,428	— 21,209	21601,603	— 22,183
A ₂ A ₁	21514,109	—	21625,637	—	21623,786	—
E E	21515,099	0,990	b	b	b	b
A ₂ E	21565,750	51,641	21667,521	41,883	21665,784	41,998
$1_{01}-1_{10}$						
$v_1 v_2 = 00, \tilde{v}_i = 0_1$						
A ₁ E	11857,06	— 2,27	11855,766	— 1,900	11856,352	— 1,919
E A ₁	11857,06	— 2,27	11855,906	— 1,760	11856,494	— 1,777
E E	11858,19	— 1,14	b	b	b	b
A ₁ A ₁	11859,33	—	11857,666	—	11858,271	—
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_1$						
A ₁ A ₂	11805,160	—	11829,343	—	11832,381	—
E E	11851,863	46,703	b	b	b	b
A ₁ E	11854,125	48,965	11869,185	39,842	11872,283	39,902
E A ₂	11936,415	131,255	11924,789	95,446	11929,073	96,692
$v_1 v_2 = 01, 10, \tilde{v}_i = 1_2$						
A ₂ A ₁	11728,411	—	11826,432	—	11829,140	—
E E	11778,998	50,587	b	b	b	b
A ₂ E	11781,325	52,914	11869,065	42,633	11871,855	42,715
E A ₁	11873,592	145,181	11931,181	104,749	11935,056	105,916

* Die Aufspaltungen sind jeweils auf die $A_n A_m$ -Spezies bezogen.

- ¹ Zusammenfassung der Ergebnisse in: B. Starck, Landolt Börnstein, Neue Serie II/4, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- ² A. Trinkaus, H. Dreizler u. H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **23 a**, 2133 [1968]; A. Trinkaus, Dissertation, Freiburg 1969.
- ³ Zur Abzählung der Zustände vgl. Abbildung 1.
- ⁴ D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].
- ⁵ L. Pierce, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961].
- ⁶ Zusammenfassung in: H. Dreizler, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 59 [1968].
- ⁷ R. M. Myers and E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].
- ⁸ H. Dreizler, Z. Naturforsch. **16 a**, 1354 [1961].
- ⁹ H. Mäder, H. Legell, D. Sutter u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **24 a**, 1834 [1969].
- ¹⁰ R. Zurmühl, Matrizen, Springer-Verlag, Berlin 1964.
- ¹¹ H. Bowder, R. S. Martin, C. Reinsch u. J. H. Wilkinson, Numerische Math. **11**, 293 [1968].
- ¹² Wir danken Herrn B. Tan, Physikalisches Institut der Universität Freiburg, für die Ausführung der Rechnungen.
- ¹³ H. Dreizler, Z. Naturforsch. **20 a**, 297 [1965].
- ¹⁴ H. Dreizler u. A. M. Mirri, Z. Naturforsch. **23 a**, 1313 [1968]; H. Mäder, Dissertation Kiel 1972; U. Andresen, Dissertation Kiel 1972; H. Mäder, U. Andresen u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **28 a**, 1163 [1973].
- ¹⁵ J. R. Hoyland, J. Chem. Phys. **49**, 1908 [1968].