

Sextische Zentrifugalverzerrungskonstanten und Mikrowellenspektren bis 130 GHz von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$

R. Hamm, H. Günther und W. Zeil

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **32a**, 754–760 [1977]; eingegangen am 12. Mai 1977)

The Sextic Centrifugal Distortion Constants and Microwave Spectra of $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$

It has been demonstrated that Watson's energy formula for the centrifugal distorted rotor is no longer sufficient for highly excited states. For the CSFCl molecule, the formula can only be used up to a limit of about $J=30$. Beyond this rotational quantumnumber Watson's sextic Rotational Hamiltonian should be used for fitting the rotational energy parameters. Good results were obtained up to $J=70$ using the sextic Hamiltonian and diagonalizing numerically the energy matrix set up in the rigid symmetric rotor basis. The sextic centrifugal distortion constants could be determined to a sufficient degree of exactness, i. e. the absolute value of the constants is considerably greater than the errors.

Grenzen der Anwendbarkeit der Energieformel von Watson für den zentrifugalverzerrten Rotator

Die Energieformel für den starren Rotator versagt, wenn zur Anpassung der Rotationskonstanten an gemessene Frequenzen Rotationsübergänge mit höheren Drehimpulsquantenzahlen benutzt werden. Üblicherweise wird deshalb zur Berechnung der Energie des zentrifugalverzerrten Rotators die von Watson¹ angegebene achtparametrische Formel verwendet. Man gewinnt sie, wenn man den exakten Hamilton-Operator für das Rotations-Schwingungs-Problem aufstellt und dann über eine van Vleck-Transformation den Rotations-Hamilton-Operator von der Schwingung absepariert. Als Zwischenergebnis erhält man zunächst den von Kivelson und Wilson² angegebenen quartischen Energie-Operator

$$H = H_0 + \frac{\hbar^4}{4} \sum \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z) \quad (1)$$

H_0 ist der Hamilton-Operator des starren Kreisels. Die im Störoperator auftretenden τ -Konstanten sind Funktionen des Kraftfeldes.

Weil die Drehimpulskomponenten nicht kommutieren, existieren 81 verschieden indizierte τ -Konstanten. Da etliche hiervon gleich sind und viele in erster Näherung nicht zur Energie beitragen, erniedrigt sich die Anzahl relevanter τ -Konstanten erheblich. In erster Näherung tragen nur neun verschiedene τ -Konstanten zur Energie bei.

Durch Anwendung gewisser Kommutatorregeln lassen sich aus den quartischen Termen des Störanteils des Operators (1) quadratische Terme abspalten, die zum ungestörten Hamilton H_0 zuge-

schlagen werden können. Dadurch werden die Rotationskonstanten affiziert. Die neun τ -Konstanten reduzieren sich auf sechs τ -Konstanten, und der Hamilton-Operator nimmt folgende Form an:

$$H = H_r + \frac{1}{4} \sum \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} P_\alpha^2 P_\beta^2 \quad (2)$$

Nach Watson¹ besteht nun zwischen den verbleibenden sechs τ -Konstanten noch eine lineare Abhängigkeit, so daß man letztlich mit nur fünf quartischen Zentrifugalverzerrungsparametern auskommt. Bei der Reduktion der Zentrifugalverzerrungskonstanten von sechs auf fünf werden allerdings die Rotationskonstanten wiederum affiziert, und die im quartischen Watson-Operator in den „ungestörten Teiloperator“ eingehenden, über die Schwingung gemittelten Rotationskonstanten werden als effektive Rotationskonstanten bezeichnet.

$$H = H_r - d_J P^4 - d_{JK} P_z^2 P_z^2 - d_K P_z^4 - d_{EJ} H_r P_z^2 - \frac{1}{2} d_{EK} (H_r P_z^2 - P_z^2 H_r) \quad (3)$$

(Quartischer Watson-Operator).

Der von Watson angegebene Operator geht in die Energieformel über, wenn man von den Drehimpulsoperatoren die Erwartungswerte in der Energieeigenbasis bildet. Die achtparametrische Energieformel ist in zwei Varianten bekannt; zur Anpassung des Spektrums von CSFCl benutzten wir aus früher dargelegten Gründen³ jene Form mit den Δ -Konstanten.

Unter einem „quartischen Watson-Modell“ soll folgendes Vorgehen verstanden werden: Unter Verwendung des von Watson angegebenen Hamilton-Operators, der Drehimpulsterme bis zur vierten Potenz enthält, sollen zur Energieberechnung Erwartungswerte mit Hilfe der Energie-Eigenfunktionen



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.

des starren Kreisels gebildet werden, d. h. die Energie soll in Störungsrechnung erster Ordnung berechnet werden. Dieses Modell liegt unserem Anpassungsprogramm VT 21⁵ und unserem Frequenz-Vorausrechnungsprogramm VT 16⁵ zugrunde.

Wir haben in einer früheren Arbeit⁴ gezeigt, daß dieses „quartische Watson-Modell“ ausreicht, wenn man bei CSFCl mit J nicht über dreißig hinausgeht. Wir zeigten, daß keine signifikanten Unterschiede in Anpaß- und Strukturparametern auftreten, wenn man sich einmal auf Übergänge mit $J \leq 20$ und ein andermal auf Übergänge mit $J \leq 30$ beschränkt.

Nun haben wir aber festgestellt, daß das genannte Modell für $J > 30$ immer mehr versagt. Um dieses Versagen aufzuzeigen, haben wir die Diagramme 1 bis 3 aufgestellt. Darin sind die Standardabweichung σ , eine der Rotationskonstanten und eine der Δ -Zentrifugalverzerrungskonstanten für verschiedene Stichprobenrealisationen in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J aufgetragen.

Wie man sieht, ändern sich bis $J \approx 30$ die χ -quadrat-verteilte Standardabweichung und die student-verteilten Anpaßparameter relativ wenig. Sie stimmen innerhalb der Fehlerschranken überein, die 95%igen Konfidenzintervallen entsprechen. Es wurde darauf geachtet, daß jede Stichprobenrealisation alle Linien der vorangehenden enthält.

Nimmt man aber Übergänge mit $J > 30$ hinzu, dann wächst σ vom vorher fast konstanten Wert $\sigma \approx 30$ kHz stark an und eine Überlappung der Fehlerbalken ist nicht mehr gegeben. Man kann also für $J > 30$ auf ein zunehmendes Versagen des Modells schließen. Die gleiche Schlußfolgerung kann man aus den Diagrammen 2 und 3 ziehen.

Nun fragt es sich, wie man das Modell erweitern und verbessern kann: Liegt das Versagen daran, daß man nur Störungsrechnung erster Ordnung durchführt oder ist ein Hamilton-Operator ungenügend, der Drehimpulsterme nur bis zur vierten Potenz enthält?

Modell-Verbesserung durch Anwendung des sextischen Watson-Operators und numerische Diagonalisierung der in der starren symmetrischen Basis aufgestellten Hamilton-Matrix

Watson¹ hat einen Hamilton-Operator angegeben, der Drehimpulse bis zur sechsten Potenz erhält. Hierdurch werden weitere Zentrifugalverzerrungsparameter eingeführt. Der sextische Hamilton-

Operator von Watson kommt mit sieben zusätzlichen H -Konstanten aus, so daß die Zahl der Anpaßparameter auf insgesamt fünfzehn ansteigt.

$$\begin{aligned}
 H = & A_{\text{eff}} P_z^2 + B_{\text{eff}} P_x^2 + C_{\text{eff}} P_y^2 - \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 \\
 & - \Delta_K P_z^4 - 2 \delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) \\
 & - \delta_K \{ [P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2] \} \\
 & + H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 \\
 & + 2 h_J P^4 (P_x^2 - P_y^2) \\
 & + h_{JK} P^2 \{ [P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2] \} \\
 & + h_K \{ [P_z^4 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^4] \} \quad (4)
 \end{aligned}$$

(sextischer Watson-Operator).

Dieses „sextische Watson-Modell“ liegt unserem Anpaßprogramm VT 28⁵ zugrunde, und auch unserem Frequenz-Vorausrechnungsprogramm P⁶ (siehe⁵). Während in unserem Programm VT 21 die Erwartungswerte der Drehimpulsoperatoren in der starren Kreiselsbasis berechnet werden, also in Störungsrechnung erster Ordnung, wird im Programm VT 28 die Hamilton-Matrix des zentrifugalverzerrten Rotators in der starren symmetrischen Kreiselsbasis aufgestellt und numerisch diagonalisiert. Da man die Energiematrix diagonalisiert, ist die Rechnung im Rahmen der Näherung des Operators exakt. Setzt man im Programm VT 28 alle sextischen Konstanten gleich Null, dann geht der sextische Watson-Operator in den quartischen über. Durch Vergleich zweier Anpassungen derselben Stichprobenrealisation mit unserem Programm VT 21 und dem so modifizierten Programm VT 28 erhält man Aufschluß darüber, inwieweit das Versagen des ursprünglichen Modells auf die Anwendung der Störungsrechnung zurückzuführen ist.

Messung der Rotationsübergänge für hohe Drehimpulzzahlen

Zur Bestimmung der sextischen Konstanten haben wir Übergänge mit immer höheren J -Werten in die Stichprobenrealisation hereingenommen. Nach jeweiliger Zwischenanpassung mit dem Programm VT 28 wurden mit dem Programm P⁶ neue Frequenz-Vorausrechnungen durchgeführt.

Die Messungen der Übergänge im Frequenzbereich 10–40 GHz sind mit einem herkömmlichen Stark-Spektrometer bei einem Druck von 10^{-2} Torr und einer Temperatur von -50°C vorgenommen worden.

DIAGRAMM 1 STANDARDABWEICHUNG σ

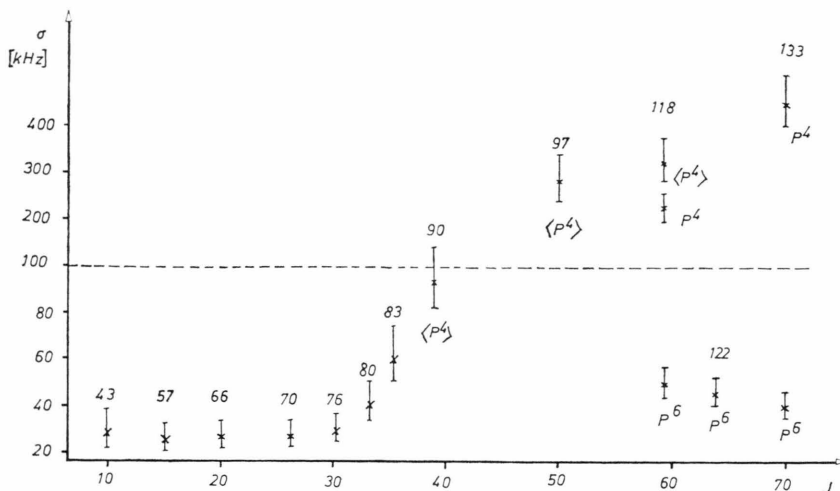


Diagramm 1. Standardabweichung σ mit 95proz. Konfidenzintervallen in Abhängigkeit von der oberen J -Grenze für verschiedene Stichprobenrealisationen mit angegebener Linienzahl.

DIAGRAMM 2 ROTATIONS KONSTANTE C

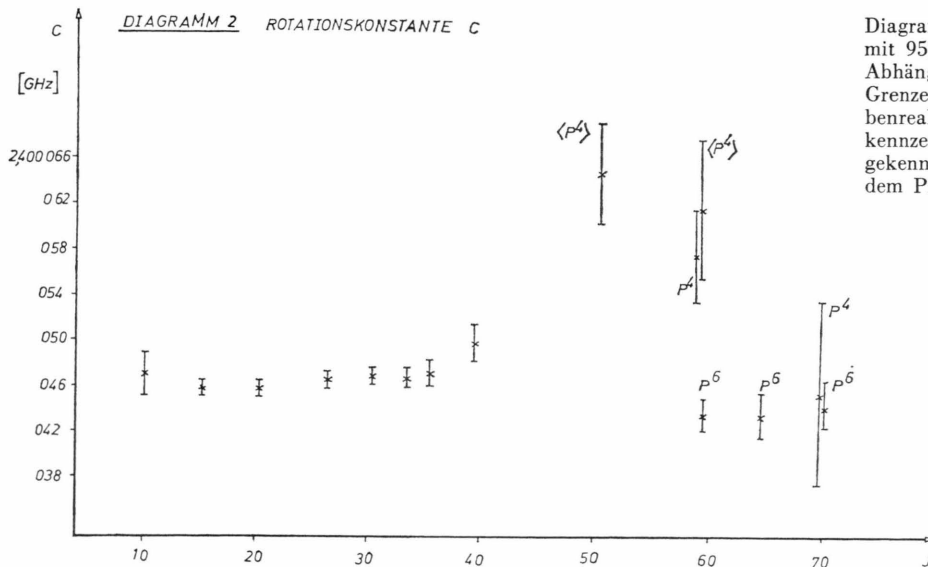


Diagramm 2. Rotationskonstante C mit 95proz. Konfidenzintervallen in Abhängigkeit von der oberen J -Grenze für verschiedene Stichprobenrealisationen. Die mit $\langle P^4 \rangle$ gekennzeichneten Werte und alle nicht gekennzeichneten Werte wurden mit dem Programm VT 21 berechnet.

DIAGRAMM 3 ZENTRIFUGALVERZERRUNGSKONSTANTE Δ_K

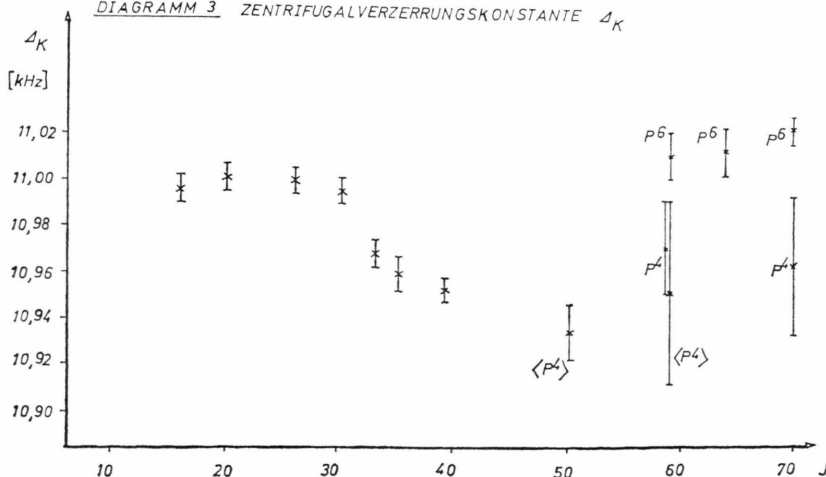


Diagramm 3. Zentrifugalverzerrungskonstante Δ_K mit 95proz. Konfidenzintervallen in Abhängigkeit von der oberen J -Grenze für verschiedene Stichprobenrealisationen. Die mit P^6 gekennzeichneten Werte sind mit dem Programm VT 28 berechnet; bei den mit P^4 gekennzeichneten Werten sind im Programm VT 28 alle H -Konstanten gleich Null gesetzt worden.

Tab. 1. Gemessene und mit dem im Programm VT 28 angepassten Satz von Parametern berechnete Frequenzen von CSFCl in GHz.

N	J'	K'_-	K'_+	J	K_-	K_+	$\nu_{\text{ber.}} [\text{GHz}]$	$\nu_{\text{exp.}} [\text{GHz}]$	$\nu_{\text{ber.}} - \text{exp.} [\text{GHz}]$
1	0	0	0	1	1	1	10,384499	10,384517	-0,000018
2	1	0	1	2	0	2	11,516718	11,516729	-0,000011
3	1	0	1	2	1	2	15,184588	15,184621	-0,000033
4	1	1	0	2	1	1	12,712091	12,712095	-0,000004
5	1	1	0	2	2	1	26,353262	26,353278	-0,000016
6	1	1	1	2	1	2	10,637491	10,637505	-0,000014
7	1	1	1	2	2	0	27,548638	27,548614	0,000024
8	2	0	2	3	0	3	16,902771	16,902750	0,000021
9	2	0	2	3	1	3	19,531813	19,531807	0,000006
10	2	1	1	3	1	2	18,960548	18,960512	0,000036
11	2	2	0	3	2	1	18,121526	18,121534	-0,000008
12	2	2	1	3	2	2	17,512156	17,512116	0,000040
13	3	0	3	4	0	4	21,949544	21,949550	-0,000006
14	3	1	2	4	1	3	25,058353	25,058364	-0,000011
15	3	1	3	4	1	4	20,999415	20,999455	-0,000040
16	3	2	2	4	2	3	23,225825	23,225840	-0,000015
17	3	3	1	4	3	2	23,624969	23,624921	0,000048
18	4	0	4	5	0	5	26,748414	26,748423	-0,000009
19	4	1	3	5	1	4	30,922833	30,922852	-0,000019
20	4	1	4	5	1	5	26,041568	26,041575	-0,000007
21	4	2	3	5	2	4	28,836189	28,836227	-0,000038
22	4	2	3	5	1	4	20,562582	20,562619	-0,000037
23	4	3	1	5	3	2	29,893960	29,893952	0,000008
24	4	3	2	5	3	3	29,589018	29,589041	-0,000023
25	5	0	5	6	0	6	31,451081	31,451113	-0,000032
26	5	1	5	6	1	6	31,002010	31,002008	0,000002
27	5	3	2	6	3	3	36,296562	36,296583	-0,000021
28	6	0	6	7	0	7	36,155810	36,155789	0,000021
29	9	5	5	10	4	6	18,030173	18,030207	-0,000034
30	11	6	6	12	5	7	19,220915	19,220905	0,000010
31	13	0	13	14	1	14	69,610249	69,610207	0,000042
32	13	0	13	14	1	14	69,611495	69,611465	0,000030
33	13	1	13	14	0	14	69,607455	69,607475	-0,000020
34	13	1	13	14	1	14	69,608701	69,608689	0,000012
35	13	7	7	14	6	8	20,799558	20,799574	-0,000016
36	15	8	8	16	7	9	22,622743	22,622748	-0,000005
37	21	7	15	22	7	16	133,469015	133,469034	-0,000019
38	21	8	14	22	8	15	133,439443	133,439497	-0,000054
39	22	4	18	23	5	19	133,497567	133,497563	0,000004
40	35	19	17	36	18	18	31,874133	31,874120	0,000013
41	37	25	18	38	19	19	33,960747	33,960745	0,000002
42	58	24	34	59	23	37	132,692546	132,692502	0,000046
43	58	24	35	59	23	36	132,693112	132,693149	-0,000037
44	59	34	26	60	33	27	24,533469	24,533559	-0,000084
45	59	34	25	60	33	28	24,533475	24,533559	-0,000084
46	60	35	26	61	34	27	20,262531	20,262447	0,000084
47	60	35	25	61	34	28	20,262533	20,262447	0,000086
48	70	40	30	71	39	33	30,958787	30,958793	-0,000006
49	70	40	31	71	39	32	30,958788	30,958793	-0,000005
50	18	12	6	17	13	5	18,786327	18,786340	-0,000013
51	19	13	6	18	14	5	23,001867	23,001895	-0,000028
52	26	17	9	25	18	8	21,269092	21,269126	-0,000034
53	28	18	10	27	19	9	19,264884	19,264942	-0,000058
54	29	19	10	28	20	9	23,479497	23,479551	-0,000054
55	30	19	11	29	20	10	17,250069	17,250087	-0,000018
56	31	21	10	30	22	9	31,872762	31,872720	0,000042
57	32	21	11	31	22	10	25,674321	25,674269	0,000052
58	33	22	11	32	23	10	29,867832	29,867760	0,000072
59	34	23	11	33	24	10	34,050162	34,050143	0,000019
60	35	23	12	34	24	11	27,852156	27,852201	-0,000045
61	36	24	12	35	25	11	32,036047	32,036049	-0,000002
62	38	25	13	37	26	12	30,011571	30,011585	-0,000014
63	43	28	15	42	29	14	30,107618	30,107603	0,000015
64	47	30	17	46	31	16	25,993163	25,993205	-0,000042
65	50	32	18	49	33	17	28,082041	28,082010	0,000031

Tab. 1 (Fortsetzung)

N	J'	K'_-	K'_+	J	K_-	K_+	$\nu_{\text{ber.}} [\text{GHz}]$	$\nu_{\text{exp.}} [\text{GHz}]$	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{exp.}} [\text{GHz}]$
66	2	1	2	2	2	1	16,753077	16,753099	-0,000022
67	3	1	3	3	2	2	18,401289	18,401269	0,000020
68	3	2	2	3	3	1	25,420383	25,420378	0,000005
69	4	1	4	4	2	3	20,627699	20,627653	0,000046
70	4	2	3	4	3	2	25,819527	25,819484	0,000043
71	5	2	3	5	3	2	22,388009	22,388021	-0,000012
72	5	2	4	5	3	3	26,572357	26,572303	0,000054
73	6	2	5	6	3	4	27,783367	27,783430	-0,000063
74	7	2	5	7	3	4	19,541210	19,541231	-0,000021
75	8	1	7	8	2	6	20,773427	20,773386	0,000041
76	9	2	7	9	3	6	19,585233	19,585247	-0,000014
77	9	3	6	9	4	5	28,929589	28,929626	-0,000037
78	10	1	9	10	2	8	31,466797	31,466825	-0,000028
79	10	3	7	10	4	6	26,875461	26,875492	-0,000031
80	11	1	10	11	2	9	37,441024	37,441014	0,000010
81	11	2	9	11	3	8	24,958566	24,958584	-0,000018
82	11	3	7	11	4	7	25,440710	25,440706	0,000004
83	11	3	9	11	3	8	19,914135	19,914167	-0,000032
84	12	2	10	12	3	9	29,729702	29,729722	-0,000020
85	12	3	9	12	4	8	25,115015	25,115045	-0,000030
86	13	3	10	13	4	9	26,239705	26,239732	-0,000027
87	13	4	9	13	5	8	34,601763	34,601806	-0,000043
88	14	3	11	14	4	10	28,984469	28,984493	-0,000024
89	14	4	10	14	5	9	32,317608	32,317627	-0,000019
90	15	3	12	15	4	11	33,319650	33,319665	-0,000015
91	15	4	11	15	5	10	31,028469	31,028509	-0,000040
92	16	4	12	16	5	11	31,193480	31,193513	-0,000033
93	17	4	13	17	5	12	33,084975	33,084983	-0,000008
94	18	4	14	18	5	13	36,767713	36,767673	0,000040
95	19	5	14	19	6	13	36,560886	36,560876	0,000010
96	20	5	15	20	6	14	37,450183	37,450203	-0,000020
97	20	6	15	20	6	14	20,143879	20,143890	-0,000011
98	21	6	16	21	6	15	27,926420	27,926419	0,000001
99	21	6	16	21	7	15	64,456138	64,456100	0,000038
100	22	4	18	22	5	17	62,819929	62,819856	0,000073
101	22	6	17	22	6	16	36,644639	36,644642	-0,000003
102	22	6	17	22	7	16	66,429013	66,428972	0,000041
103	22	7	15	22	8	14	59,943511	59,943382	0,000129
104	24	7	18	24	7	17	26,921284	26,921286	-0,000002
105	25	5	20	25	6	19	66,017996	66,017890	0,000106
106	25	7	19	25	7	18	35,940858	35,940835	0,000023
107	27	8	10	27	8	19	25,422446	25,411461	-0,000015
108	28	8	21	28	8	20	34,570720	34,570710	0,000010
109	31	7	24	31	8	23	70,713096	70,713188	-0,000092
110	31	9	23	31	9	22	32,655991	32,655978	0,000013
111	34	10	25	34	10	24	30,324631	30,324639	-0,000008
112	37	10	27	37	11	26	63,349291	63,349193	0,000098
113	37	11	27	37	11	26	27,706841	27,706835	0,000006
114	39	10	29	39	11	28	69,012086	69,012086	0,0
115	40	12	29	40	12	28	24,929429	24,929439	-0,000010
116	42	11	31	42	12	30	71,680190	71,680226	-0,000036
117	44	13	32	44	13	31	31,605178	31,605201	-0,000023
118	47	14	34	47	14	33	28,210950	28,210955	-0,000005
119	50	15	36	50	15	35	24,847041	24,847043	0,000002
120	51	15	37	51	15	36	35,224575	35,224535	0,000040
121	51	16	35	51	17	34	134,206542	134,206628	-0,000086
122	53	15	39	53	16	38	132,845233	132,845249	-0,000016
123	53	16	38	53	16	37	21,611760	21,611782	-0,000022
124	54	16	39	54	16	38	31,245522	31,245535	-0,000013
125	56	17	40	56	17	39	18,581349	18,581370	-0,000021
126	56	17	39	56	18	38	132,183067	132,183006	0,000061
127	58	17	42	58	17	41	38,556007	38,555980	-0,000027
128	60	18	43	60	18	42	23,684571	23,684578	-0,000007
129	61	18	44	61	18	43	34,020849	34,020811	0,000038
130	63	19	45	63	19	44	20,271477	20,271473	0,000004
131	64	19	46	64	19	45	29,654619	29,654627	-0,000008
132	67	20	48	67	20	47	25,551670	25,551692	-0,000022
133	70	21	50	70	21	49	21,780688	21,780683	0,000005

Tab. 2. Anpaßparameter von CSFCl; Rotationskonstanten in GHz, Δ -Zentrifugalverzerrungskonstanten in kHz, H -Konstanten in 10^{-6} kHz.

	P^6	σ_K	P^4	σ_K	$\langle P^4 \rangle$	σ_K
A	7,984462	0,000001	7,984456	0,000011	7,984462	0,000002
B	3,437360	0,000001	3,437368	0,000005	3,437361	0,000001
C	2,400045	0,000001	2,400046	0,000004	2,400047	0,000001
Δ_J	0,6930	0,0007	0,6978	0,0029	0,6924	0,0015
Δ_{JK}	-0,6026	0,0047	-0,5783	0,0214	-0,5933	0,0058
Δ_K	11,0249	0,0032	10,9558	0,0163	10,9911	0,0055
δ_J	0,2452	0,0004	0,2450	0,0020	0,2461	0,0003
δ_K	1,7165	0,0091	1,6758	0,0425	1,6758	0,0039
H_J	-3,98	0,86	=0			
H_{JK}	52,92	17,8	=0			
H_{KK}	-196,6	47,6	=0			
H_K	185,03	31,7	=0			
h_J	1,306	0,465	=0			
h_{JK}	-30,45	13,5	=0			
h_K	238,1	85,1	=0			
σ	40		462		30	
Linien	133		133		76	
J_{\max}	70		70		30	

Die zur Anpassung mitverwendeten Übergänge aus den Frequenzbändern 50–70 GHz und 130 bis 140 GHz sind mit einem Spektrometer gemessen worden, bei dem der Mikrowellensender über einen Hilfsoszillator mit Hilfe einer zweistufigen Synchronisation phasenstarr an eine Frequenzdekade gekoppelt wurde⁶.

Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt alle bisher von uns gemessenen und zugeordneten Linien des CSFCl (Normalspezies). Sie enthält weiterhin die mit dem ermittelten Rotations- und 12 Zentrifugalverzerrungskonstanten berechneten Frequenzen sowie die Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten.

Die mit ν_{exp} bezeichneten Frequenzen wurden aus den Quadrupoleinstrukturen mit Hilfe der früher von uns errechneten Quadrupolkopplungskonstanten⁴ ermittelt.

In die Diagramme 1 bis 3 sind die Ergebnisse mit eingetragen, die wir für Stichprobenrealisationen mit $J_{\max}=59$, $J_{\max}=64$ und $J_{\max}=70$ mit Hilfe des Programms VT 28 berechnet haben. Die Ergebnisse, die wir mit unserem Programm VT 21 erhielten, sind mit $\langle P^4 \rangle$ gekennzeichnet; jene, die wir mit unserem Programm VT 28 berechneten, sind mit P^6 signiert bzw. mit P^4 , falls die H -Konstanten gleich Null gesetzt sind.

Man erkennt, daß die genauere Rechnung mit dem Programm VT 28 und quartischem Operator eine Verbesserung bringt. Aber erst die Hinzunahme sextischer Terme bringt die Werte von σ , C und Δ_K für Stichprobenrealisationen mit hoher oberer J -Grenze sowohl absolut als auch bezüglich der Fehlerschranke an die Werte für Stichprobenrealisationen mit niedriger oberer J -Grenze heran, die mit dem Programm VT 21 berechnet sind. Dies bedeutet, daß das Watson-Modell mit quartischem Hamilton-Operator auf das Watson-Modell mit sextischem Operator zu erweitern ist. Dieses erweiterte Modell bewährt sich für CSFCl zumindest bis $J=70$.

Tabelle 2 zeigt das Endergebnis: Angegeben sind alle fünfzehn Anpaßparameter mit ihren Standardfehlern und zum Vergleich jene Anpaßparameter, die man mit gleich Null gesetzten H -Konstanten erhält, sowie jene, die wir früher mit dem Programm VT 21 für eine weniger umfangreiche Stichprobenrealisation mit J -Werten bis $J_{\max}=30$ erhielten.

Zusammenfassung

Die von Watson¹ angegebene Energieformel für den zentrifugalverzerrten Rotator versagt erwartungsgemäß ab einer gewissen Drehimpulshöhe. Beim CSFCl-Molekül liegt diese Grenze bei etwa $J=30$. Für höhere Übergänge muß zur Energie-

berechnung der sextische Watson-Operator herangezogen werden. Wenn man im Rahmen dieser Näherung exakt rechnet, also die Energie-Matrix des gestörten Problems in einer beliebigen Basis aufstellt und sie dann numerisch diagonalisiert, bewährt sich das derart erweiterte Modell für CSFCl zumindest bis $J=70$. Es gelang uns, die sextischen Konstanten von CSFCl anzupassen, so daß der Feh-

ler dieser H -Konstanten deutlich kleiner als ihr Absolutwert blieb. Die A -Konstanten wurden durch die Hinzunahme höherer Übergänge etwas genauer, während sich die Rotationskonstanten kaum veränderten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **45**, 1360 [1966]; **46**, 1935 [1965]; **48**, 4517 [1968].

² D. Kivelson u. E. B. Wilson, J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

³ R. Hamm, H. J. Kohrman, H. Günther u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **31 a**, 594 [1976].

⁴ H. J. Kohrman u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **30 a**, 183 [1975].

⁵ Autor V. Typke.

⁶ R. Wagner, W. Dürrschmidt, Diplomarbeiten bei W. Zeil, Inst. f. Physikalische und Theoretische Chemie, Tübingen 1975.