

Mikrowellen-Spektrum und rotationsspektroskopische Konstanten des 1,3-Dichlorpropins [$\text{CH}_2\text{ClC} \equiv \text{CCl}$]

H. Günther und W. Zeil

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. 34a, 1243–1248 (1979); eingegangen am 5. September 1979

The microwave spectra of three isotopic species of $\text{CH}_2\text{ClC} \equiv \text{CCl}$ were investigated and assigned. We report the rotational constants, centrifugal distortion constants and the nuclear quadrupole coupling constants.

Vor einiger Zeit berichtete Costain [1] über mikrowellenspektroskopische Untersuchungen zur Struktur des Propynals. Er beobachtete eine Abweichung von der Linearität der Azetylengruppierung.

Die Ergebnisse von Costain wurden später von Kuchitsu [2] bestätigt. Ausgehend von gruppentheoretischen Überlegungen vermuteten wir, daß auch bei 1,3-Dihalogenpropinen ein ähnlicher eventuell verstärkter Effekt zu erwarten sei. Als Untersuchungsobjekt wählten wir das 1,3-Dichlorpropin, das mit den Methoden der Elektronenbeugung und der Mikrowellenspektroskopie untersucht wurde.

Über die Elektronenbeugungsuntersuchungen haben wir bereits berichtet [3]; ebenso wurden die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen bereits mitgeteilt [4].

In dieser Arbeit soll über die mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen berichtet werden, wobei wir zunächst auf die Auswertung der durch die beiden Chlorkerne bedingten Quadrupoleinstruktur und die dabei bestimmten Kernquadrupolkopplungskonstanten eingehen werden.

Theorie zur Spektrenauswertung

Für die Beschreibung der Rotationsübergänge bis ca. $J = 50$ reicht die von Rudolph [5] angegebene 7parametrische Formel (1) aus.

$$\begin{aligned} W = & W_0 - J^2(J+1)^2 \Delta_J - J(J+1) \langle P_Z^2 \rangle \Delta_{JK} \\ & - \langle P_Z^4 \rangle \Delta_K - 2J(J+1)(\langle P_X^2 \rangle - \langle P_Y^2 \rangle) \delta_J \\ & + 2(\langle P_Z^2 \rangle (\langle P_X^2 \rangle - \langle P_Y^2 \rangle) \\ & + (1 \pm \chi)(\chi \mp 3) G) \delta_K. \end{aligned} \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen.

Dabei sind die $\langle P_i \rangle$ die Erwartungswerte der entsprechenden Drehimpulsoperatoren in der Energiebasis des „starren Kreisels“.

Für Drehimpulsquantenzahlen größer 50 versagt diese Näherungsformel. Dies wurde von uns bereits bei der Interpretation des Rotationsspektrums von CSFCl diskutiert [6].

Die exakte Diagonalisierung der Energiematrix des Hamiltonoperators, welcher der Formel (1) zugrunde liegt, reicht nach unserer Erfahrung nur zur Berechnung von Übergängen bis $J = 60$ aus [6]. Daher ist es für größere Drehimpulsquantenzahlen unumgänglich, die Näherung des „schwingenden Rotators“ zu erweitern.

Unter Mitnahme der 6. Potenzen der Drehimpulsoperatoren erhält Watson [7] folgenden Operator für die Rotationsenergie.

$$\begin{aligned} \bar{H} = & A \bar{P}_Z^2 + B \bar{P}_X^2 + C \bar{P}_Y^2 - \Delta_J \bar{P}^4 - \Delta_{JK} \bar{P}^2 \bar{P}_Z^2 \\ & - \Delta_K \bar{P}_Z^4 - 2 \delta_J (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) \\ & - \delta_K (\bar{P}_Z^2 (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) + (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) \bar{P}_Z^2) \\ & + H_J \bar{P}^6 + H_{JK} \bar{P}^4 \bar{P}_Z^6 + H_K \bar{P}_Z^2 \\ & + 2 h_J \bar{P}^4 (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) + h_{KJ} \bar{P}^2 (\bar{P}_Z^2 (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) \\ & + (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) \bar{P}_Z^2) + h_K (\bar{P}_Z^4 (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) \\ & + (\bar{P}_X^2 - \bar{P}_Y^2) \bar{P}_Z^4). \end{aligned} \quad (2)$$

Dieser Operator hat gegenüber anderen Formen [8] den Vorteil, daß in der Darstellung der Wangbasis nur Dreibandmatrizen auftreten, die sich numerisch leicht diagonalisieren lassen.

Aus den von uns angegebenen Normalschwingungsfrequenzen des Moleküls [4] kann man über die Zustandssumme berechnen, daß sich bei 200 K nur etwa 25% der Gasmoleküle einer Spezies im Schwingungsgrundzustand befinden. Zusammen mit der Häufigkeit der Chlorisotope im natürlichen Vorkommen führt das zu einer verwirrenden Vielzahl

0340-4811 / 79 / 1000-1243 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

von Molekülspezies im Rotationsspektrum von 1,3-Dichlorpropin.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Spektren folgender 4 Spezies berichtet. Spezies S 1 enthält zwei ^{35}Cl -Atome. Bei S 2 und S 3 ist jeweils ein ^{37}Cl -Atom an C 1 bzw. C 3 gebunden.

Bei diesen drei Isotopenspezies ist keine Schwingung angeregt. Der Zustand der Spezies S 1, bei der die energetisch niederste Fundamentalschwingung (89 cm^{-1}) angeregt ist, sei mit S 4 bezeichnet.

Die Quadrupolhyperfeinstruktur der Rotationslinien, bedingt durch die beiden Chlorkerne im Molekül, schien die Zuordnung von Linien zu den verschiedenen Spezies noch mehr zu erschweren. Es war daher notwendig, diese Aufspaltung zu berechnen.

Die Spins der beiden Quadrupolkerne werden über elektrostatische Wechselwirkung an den Drehimpuls der Gesamtrotation angekoppelt. Möglich

sind zwei Kopplungsschemata, die zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen für die Störenergie-Matrix führen [9, 10].

$$\begin{aligned} \text{B 1: } & J + I_1 = \bar{F}_1; \quad \bar{F}_1 + I_2 = \bar{F}, \\ \text{B 2: } & I_1 + I_2 = \bar{I}; \quad \bar{I} + J = \bar{F}. \end{aligned}$$

Dabei bedeutet J den Drehimpuls der Rotation und I_1 bzw. I_2 den Kernspin der Chloratome an C 1 und C 3.

Beide Sätze von Basisfunktionen lassen sich durch unitäre Transformationen ineinander überführen. Diese Schemata sollen an anderer Stelle gegenübergestellt werden. Die Darstellung B 1 kommt der Eigenbasis der Störmatrix schon recht nahe. Sie eignet sich gut für Überschlagsrechnungen, da die Diagonalelemente der Matrix — wie von uns gezeigt — die Aufspaltungen bereits mit einer Genauigkeit von etwa 10% angeben.

Daher werden hier nur Energie- und Übergangsmatrixelemente in dieser Basis wiedergegeben.

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \tilde{H}_Q | \varphi' \rangle = & \frac{1}{4} (-1)^{F_1' + J + I_1 + 1} \times \delta_{FF'} \frac{\begin{Bmatrix} F_1' & I_1 & J \\ 2 & J & I_1 \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ -I_1 & 0 & I_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix}} \times \alpha_1 \\ & + \frac{1}{4} (-1)^{F + F_1' + F_1 - J + I_1 + I_2 + 1} \times ((2F_1 + 1)(2F_1' + 1))^{1/2} \frac{\begin{Bmatrix} F & I_2 & F_1' \\ 2 & F_1 & I_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & F & F_1 \\ 2 & F_1 & J \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} I_2 & 2 & I_2 \\ -I_2 & 0 & I_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix}} \times \alpha_2, \\ \alpha_i = & \frac{2}{(J+1)(J+3)} (\chi_{aa}^{(i)} (\langle P_a^2 \rangle - \langle P_c^2 \rangle) + \chi_{bb}^{(i)} (\langle P_b^2 \rangle - \langle P_c^2 \rangle)); \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (3)$$

$$\langle \varphi \| \bar{\mu} \| \varphi' \rangle = (-1)^{J' + 2F_1 + F' + I_1 + I_2} \times \begin{Bmatrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} J & F_1 & I_1 \\ F_1' & J' & 1 \end{Bmatrix} \times ((2F_1' + 1)(2F_1 + 1)(2F + 1)(2F' + 1))^{1/2} \langle J \| \bar{\mu} \| J' \rangle \quad (4)$$

Die Ausdrücke in den runden bzw. geschweiften Klammern sind die Wignerschen $3J$ und $6J$ Symbole [11].

Die Quadrate der in die Energie-Eigenbasis transformierten Dipolmatrixelemente (4) sind den Intensitäten der Hyperfeinübergänge proportional.

Da die Quadrupolstörenergie bei Abwesenheit von Entartungen klein ist gegen die Differenz der Rotationsenergieniveaus, genügt für diese Fälle Störungsrechnung erster Ordnung; das bedeutet, Matrixelemente für $\Delta J \neq 0$ werden vernachlässigt.

Messung und Auswertung der Spektren

Die Matrixelemente gemäß Gl. (3) enthalten in dieser Näherung die Erwartungswerte der Drehimpulsoperatoren in der Eigenbasis der Rotationsenergie; sie sind also Funktionen der Rotationskonstanten. Die Spektrenauswertung kann daher nur iterativ erfolgen. Mit einem groben geometrischen Modell werden die gewünschten Erwartungswerte und die Komponenten von angenommenen χ -Tensoren im Trägheitshauptachsensystem berechnet. Die χ -Tensoren kann man von anderen

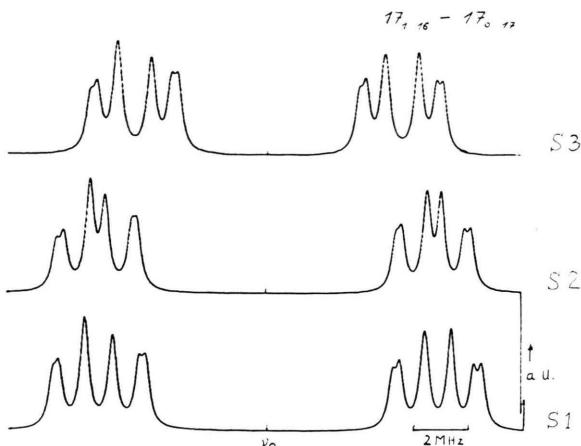


Abb. 1. Quadrupolhyperfeinstruktur für verschiedene Spezies.

Molekülen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen in der Nähe der Quadrupolkerne übernehmen.

Die Hyperfeinstrukturen, welche mit diesen Parametern aus den Formeln (3) und (4) berechnet werden, reichen aus, um die verschiedenen spektroskopischen Zweige einer Spezies, ja sogar gleiche Übergänge, die zu Spezies S 1, S 2 und S 3 gehören, anhand ihrer Aufspaltungsmuster eindeutig zu unterscheiden.

Abbildung 1, die eine Computeraufzeichnung darstellt, zeigt dies am Beispiel des Rotationsüberganges $17_{116} - 17_{017}$.

Für diese drei Spezies konnten mit Hilfe der grob berechneten Hyperfeinstrukturen die Spektren zugeordnet werden.

Die Aufspaltungsbilder entsprechender Linien von Grundzustand und schwingungsangeregtem Zustand sollten sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung kaum voneinander unterscheiden. Lediglich die Lage des χ -Tensors im Hauptträger-

achsensystem wird sich wegen der unterschiedlichen Schwingungsmittelung geringfügig ändern.

Die relative Besetzung der Spezies S 4 bezogen auf S 1 betrug etwa 53%. Es war daher relativ einfach, diese Spezies ebenfalls zuzuordnen.

Für die 4 Spezies wurden nun die spektroskopischen Konstanten für die Rotation und für die Quadrupolwechselwirkung abwechselnd iterativ so weit verbessert, wie es das Experiment zuließ. Die Quadrupolkopplungskonstanten der beiden Chlorkerne der vier zugeordneten Spezies sind über Ausgleichsrechnungen an gemessene Feinstrukturen angepaßt worden. Sie sind mit ihren Standardabweichungen, in Einheiten der letzten angegebenen Stellen, in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zahlen 1 bzw. 3 hinter dem Chlorsymbol geben an, an welche Kohlenstoffatome die Cl-Kerne gebunden sind.

Die sich entsprechenden χ_{cc} (senkrecht zur Symmetrie-Ebene), welche durch Substitution in der Ebene nicht verändert werden sollten, stimmen für die Grundzustandspezies innerhalb der 3fachen Standardfehler überein.

Ob die Unterschiede in χ_{aa} und $\chi_{bb'}$ sowie der Unterschied zu den Kopplungskonstanten von S 4 allein von der veränderten Geometrie verursacht werden, soll in einer nachfolgenden Arbeit untersucht werden.

Da die relativen Fehler der Kopplungskonstanten etwa um drei Zehnerpotenzen größer sind als die der Rotationskonstanten, empfiehlt es sich nicht, diese Konstanten in eine Strukturermittlung einzubeziehen.

Abbildung 2 zeigt am Beispiel des Übergangs $22_{022} - 21_{121}$ der Spezies S 1 wie gut die Feinstrukturen mit den angegebenen Kopplungskonstanten beschrieben werden.

Tab. 1.

Spezies	S 1	S 2	S 3	S 4	
Anzahl der Linien	53	44	50	46	
χ_{aa} [MHz]	Cl 1 Cl 3	-73.5 (6) - 7.5 (3)	-53.1 (3) - 5.4 (3)	-72.8 (7) - 5.2 (3)	-67.8 (6) - 5.6 (2)
χ_{bb} [MHz]	Cl 1 Cl 3	31.5 (3) -32.4 (2)	22.5 (2) -33.5 (1)	31.0 (4) -25.7 (1)	28.4 (3) -33.3 (1)
χ_{cc} [MHz]	Cl 1 Cl 3	42.0 (6) 39.9 (3)	30.6 (3) 38.9 (2)	41.8 (7) 30.9 (3)	39.4 (3) 38.9 (2)

Das Spektrometer wurde bei der Messung von einem Prozeßrechner gesteuert [12]. Bei der berechneten Kurve (unten) werden die Hyperfeinkomponenten durch Lorentzkurven mit 300 kHz Halbwertsbreite dargestellt.

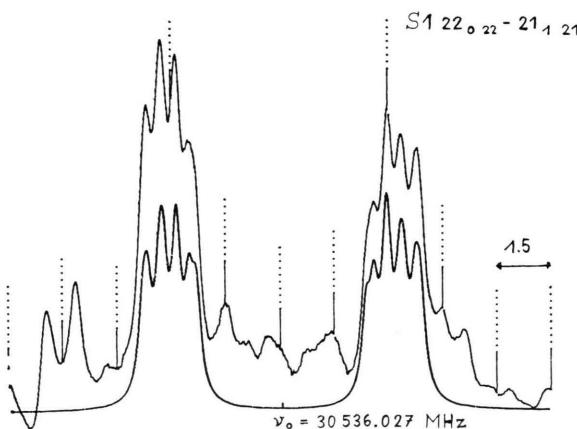


Abb. 2. Hyperfeinstruktur eines gemessenen Übergangs im Vergleich mit der berechneten Aufspaltung.

Außer den Linien mit starker Aufspaltung, welche die Zuordnung ermöglichen, gibt es für alle Spezies noch zahlreiche Linien einfacher Struktur wie Singletts, symmetrische Doublets und Quartetts, deren Linienschwerpunkte ohne größeren Rechenaufwand ermittelt werden können.

In Tab. 2 sind die spektroskopischen Konstanten der zugeordneten 4 Spezies zusammengestellt. Sie wurden durch Anpassungsrechnungen mit Hilfe von Formel (1) an gemessene Rotationsübergänge ermittelt.

Tab. 2.

	<i>N</i>	σ [kHz]	<i>A</i> [GHz]	<i>B</i> [GHz]	<i>C</i> [GHz]
S 1	56	37	16.40103 (1)	0.963843 (1)	0.914878 (1)
S 2	31	27	16.34876 (1)	0.938071 (1)	0.891469 (1)
S 3	29	24	16.19234 (1)	0.941566 (1)	0.894151 (1)
S 4	34	27	16.48784 (2)	0.966948 (2)	0.916709 (2)

N = Anzahl der zur Anpassung verwandten Absorptionslinien.

σ = Standardfehler der Anpassung.

Zentrifugalverzerrungskonstanten [kHz]

	Δ_J	Δ_{JK}	Δ_K	δ_J	δ_K
S 1	0.1635 (4)	-17.26 (2)	767.5 (6)	0.0239 (1)	1.86 (4)
S 2	0.1536 (4)	-16.80 (2)	764.5 (5)	0.0219 (1)	1.82 (4)
S 3	0.1590 (5)	-17.05 (2)	752.5 (7)	0.0225 (1)	1.88 (4)
S 4	0.1676 (7)	-17.21 (3)	786.0 (1)	0.0246 (1)	2.28 (6)

Die Linienschwerpunkte konnten dabei auf etwa 50 kHz genau bestimmt werden. Die größte Drehimpulsquantenzahl war 50.

Die Zahlen in Klammern sind auch hier wieder die Standardfehler mit dem Stellenwert der letzten angegebenen Dezimalen.

In Tab. 3 ist eine Linienauswahl der Spezies S 1 angegeben.

Für Übergänge mit *J*-Werten größer 50 versagt die Beschreibung mit Hilfe der Formel (1). Die Abweichungen von den gemessenen Werten werden so groß, daß ein Zuordnen von Linien im Spektrum unmöglich wird. Benutzt man nun die spektroskopischen Konstanten aus Tab. 2 für eine Vorwärtsrechnung über die Diagonalsierung der Energiematrix, welche Elemente bis P^4 berücksichtigt, so stimmen diese Ergebnisse mit den gemessenen Linien überein. Dabei wird eine Zuordnung von Übergängen bis *J* = 70 bei ca. 1 MHz Abweichung möglich. Höhere Übergänge wurden durch Diagonalsieren der Energiematrix gemäß Formel (2) berechnet. Der Grad der Näherung hat keinen Einfluß auf die spektroskopischen Konstanten, solange die Differenzen zwischen Messung und Rechnung in der Größenordnung der Meßgenauigkeit liegen.

In Tab. 4 sind die Ergebnisse von Anpassungsrechnungen mit Formel (1) und (2) zusammengestellt.

Die Parametersätze stimmen innerhalb des dreifachen Standardfehlers überein. Hier ist nicht berücksichtigt, daß es sich um effektive Größen handelt, die noch eine näherungsabhängige Korrektur enthalten.

Tab. 3. Ausgewählte Linien der Spezies S1.

<i>J</i>	<i>K_p</i>	<i>K₀</i>	<i>J'</i>	<i>K_{p'}</i>	<i>K_{0'}</i>	<i>v_{exp}</i> [GHz]	<i>v_{calc} - v_{exp}</i> [GHz]
17	1	16	17	0	17	19.542682	0.000001
9	1	9	8	1	8	16.684770	-0.000006
10	1	10	9	1	9	18.537560	0.000066
16	0	16	15	0	15	29.978697	-0.000051
16	5	11	15	5	10	30.074309	-0.000030
29	1	28	29	0	29	28.595365	-0.000081
24	3	22	25	2	23	28.899912	0.000055
25	3	23	26	2	24	26.794955	0.000034
30	3	28	31	2	29	15.877291	-0.000056
26	3	23	27	2	26	27.395866	0.000077
33	3	30	34	2	33	15.552165	0.000042
38	4	35	39	3	36	33.812197	-0.000016
40	4	37	41	3	38	29.761350	0.000003
41	4	38	42	3	39	27.712698	0.000025
38	4	34	39	3	37	34.703275	-0.000042
39	4	35	40	3	38	32.827312	-0.000064
41	4	37	42	3	40	29.085500	0.000024
42	4	38	43	3	41	27.220979	-0.000064
46	4	42	47	3	45	19.819430	0.000086
48	4	44	49	3	47	16.163802	-0.000005

Tab. 4. Spektroskopische Konstanten nach Formel (1) und (2) für Spezies S1.

	$\bar{P}^4(1)$	$\bar{P}^6(2)$
<i>J_{max}</i>	50	100
Anzahl der Linien	56	100
σ [kHz]	37	85
<i>A</i> [GHz]	16.40103 (1)	16.40094 (2)
<i>B</i> [GHz]	0.963843 (1)	0.963842 (1)
<i>C</i> [GHz]	0.914878 (1)	0.914876 (1)
Δ_J [kHz]	0.1635 (4)	0.1636 (1)
Δ_{JK} [kHz]	-17.26 (2)	-17.36 (2)
Δ_K [kHz]	767.5 (6)	767.3 (9)
δ_J [kHz]	0.0239 (1)	0.0240 (5)
δ_K [kHz]	1.86 (4)	2.05 (6)
<i>H_J</i> [kHz]		(6.6 ± 100) × 10 ⁻⁷
<i>H_{JK}</i> [kHz]		(1.8 ± 1.4) × 10 ⁻⁵
<i>H_{KJ}</i> [kHz]		(-2.6 ± 0.6) × 10 ⁻³
<i>H_J</i> [kHz]		(1.4 ± 0.3) × 10 ⁻²
<i>h_J</i> [kHz]		(8.8 ± 1.2) × 10 ⁻⁸
<i>h_{JK}</i> [kHz]		(-5.0 ± 1.8) × 10 ⁻⁵
<i>h_K</i> [kHz]		(1.2 ± 0.5) × 10 ⁻²

Die *H*-Konstanten sind mit Ausnahme von *H_J*, die völlig unbestimmt ist, in der gleichen Größenordnung wie ihre Standardfehler. Diese Verzerrungskonstanten scheinen also in unserem Fall reine Anpassungsparameter ohne physikalische Signifikanz zu sein. Benutzt man nun diese Konstanten, $P^6(2)$, die aus Anpassungsrechnungen mit maximaler Drehimpulsquantenzahl 100 gewonnen wurden, zu Vorwärtsrechnungen, so zeigt sich eine verblüffend gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigt Tabelle 5.

Ob das Modell zur Beschreibung von Übergängen mit höheren *J*-Werten ausreicht, kann bisher für das untersuchte Molekül noch nicht entschieden werden. Diese Übergänge lassen sich mit dem Starkspektrometer nur noch schwer finden, da die Linien nicht mehr vollständig ausmoduliert und die be-

<i>J</i>	<i>K_p</i>	<i>K₀</i>	<i>J'</i>	<i>K_{p'}</i>	<i>K_{0'}</i>	<i>v_{exp}</i> [GHz]	<i>v_{exp} - v_{calc}</i> [GHz]
122	6	117	121	7	114	32.19807	+0.000001
121	6	116	120	7	113	32.24653	+0.000022
120	6	114	119	7	113	31.53986	+0.000515
120	6	115	119	7	112	28.29109	+0.000267
116	6	110	115	7	109	22.69188	+0.000026
113	8	105	114	7	108	16.1319	+0.000211
113	6	107	112	7	106	16.22432	+0.000063
109	8	102	110	7	103	23.7984	+0.00031
106	5	102	105	6	99	31.82253	+0.000128
102	5	98	101	6	95	24.40243	-0.000007

Tab. 5.
Vorwärtsrechnung
für Spezies S1.
1,3-Dichlorpropin.
J-Übergänge > 100
berechnet
und gemessen.

teiligen Rotationsenergieniveaus thermisch kaum noch besetzt sind.

Zusammenfassung

Die Quadrupolkopplungskonstanten liefern eine gute Beschreibung der Hyperfeinstrukturen der Rotationsabsorptionslinien und ermöglichen damit eine eindeutige Zuordnung von Linien zu Molekülspiezies. Die Übereinstimmung der Konstanten für den Schwingungsgrundzustand der Spezies spricht für die Güte des Modells. Setzt man Zylindersymmetrie der Ladungsverteilungen voraus, so erhält man für die Komponenten der Kernquadrupolkopplungskonstanten in ihrem Hauptachsensystem (Kernverbindungsline C-Cl)

$$\begin{aligned} \text{Cl 1: } \chi_1 &= -79.3 \pm 2 \quad \text{und} \\ \text{Cl 3: } \chi_1 &= -74.8 \pm 2.7 \text{ [MHz]}, \\ \chi_{2,3} &= -\chi_1 \cdot 0.5. \end{aligned}$$

Um die Kopplungskonstanten der Spezies S 4 zu analysieren, müssen Struktur und Schwingungskorrekturen besser bekannt sein.

Am Beispiel der Spezies S 1 wird gezeigt, daß der Hamiltonoperator für den verzerrten Rotator, der Glieder bis zur sechsten Potenz der Drehimpulsoperatoren berücksichtigt (2), für die Beschreibung von Rotationsübergängen bis $J = 122$ ausreicht. Es zeigt sich dabei, daß sich die Parameter der niedrigeren Ordnung (1) nicht signifikant ändern.

Aus den effektiven Rotationskonstanten der Spezies S 1, S 2, S 3 läßt sich der r_s -Abstand der beiden Chlorkerne mit 52,291 (5) nm berechnen. Wir haben dafür einen r_a -Abstand von 52,255 (56) nm angegeben. Zusammen mit Rotationskonstanten anderer Isotopenspezies und mit Schwingungskorrekturen [13] sollen in einer künftigen Arbeit r_0 - und r_s -Struktur berechnet werden. Die Rotationskonstanten der Spezies S 4 zeigen, daß bei dem angeregten Schwingungszustand die Chlorkerne im Mittel dichter an die Hauptachsen heranrücken. Von Gleisberg und dem einen von uns wurde gezeigt, daß sich der Unterschied zwischen den Rotationskonstanten von S 1 und S 4 nicht durch eine harmonische Schwingungskorrektur erklären läßt [3].

- [1] C. C. Costain et al., J. Chem. Phys. **31**, 389 (1959).
- [2] K. Kuchitsu et al., J. Mol. Struct. **14**, 333 (1972).
- [3] F. Gleisberg u. W. Zeil, The Structure of 1,3-Dichloropropene as Determined by Gas Electron Diffraction and Comparison with Microwave Data, J. Mol. Struct. **39**, 115 (1977).
- [4] D. Christen, F. Gleisberg, G. Kremer u. W. Zeil, Normal Coordinate Analysis, Vibrational Spectra and Centrifugal Distortion Constants of 1,3-Dichloropropene and its Monodeuterated Species, J. Mol. Spectry **70**, 179 (1978).
- [5] H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **21a**, 1720 (1966).
- [6] R. Hamm, H. Günther u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **32a**, 754 (1977).
- [7] J. K. G. Watson, J. Chem. Phys. **48**, 4517 (1968).
- [8] B. P. van Eijck, J. Mol. Spectrosc. **53**, 246 (1974).
- [9] W. Zeil, Fortschritte der chem. Forschung, Bd. 30, Springer-Verlag, Berlin 1972, S. 113ff.
- [10] H. Günther, Dissertation Tübingen 1975.
- [11] A. R. Edmonds, Drehimpulse in der Quantenmechanik, Biobibliographisches Institut, Mannheim 1964.
- [12] W. Zeil et al., Z. Naturforsch. **28a**, 1712 (1973).
- [13] H. Günther, G. Kremer u. W. Zeil, unveröffentlicht.