

Molekül	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S
Linienzahl	98	34	34	54
(A+C)/2 [GHz]	5,627 637 ± 25 · 10 <sup>-6</sup>	5,627 631 ± 8 · 10 <sup>-6</sup>	4,754 968 ± 4 · 10 <sup>-6</sup>	11,763 748 ± 2 · 10 <sup>-6</sup>
(A-C)/2 [GHz]	1,408 853 ± 6 · 10 <sup>-6</sup>	1,408 857 ± 2 · 10 <sup>-6</sup>	1,272 905 ± 1 · 10 <sup>-6</sup>	6,045 980 ± 1 · 10 <sup>-6</sup>
κ	0,910 876 ± 1 · 10 <sup>-6</sup>	0,910 875 ± 3 · 10 <sup>-6</sup>	0,513 018 ± 1 · 10 <sup>-6</sup>	-0,685 191 2 ± 0,2 · 10 <sup>-6</sup>
d <sub>J</sub> · 10 <sup>6</sup> [GHz]	43 ± 1	43 ± 2	1,6 ± 0,3	- 31,58 ± 0,03
d <sub>JK</sub> · 10 <sup>6</sup> [GHz]	10 550 ± 7	10 430 ± 200	243 ± 3	-150,3 ± 0,3
d <sub>K</sub> · 10 <sup>6</sup> [GHz]	- 4 172 ± 3	- 4 124 ± 70	-93 ± 1	58 ± 1
d <sub>WJ</sub> · 10 <sup>6</sup>	- 5,20 ± 0,02	- 5,17 ± 0,2	0,55 ± 0,03	5,943 ± 0,004
d <sub>WK</sub> · 10 <sup>6</sup>	- 1 517 ± 1	- 1 499 ± 26	-43,58 ± 0,05	7,280 ± 0,008
σ [kHz]	166	37	16	18
Δν <sub>z</sub> [MHz]	16	3	1	8
D	6 · 10 <sup>-9</sup>	1 · 10 <sup>-14</sup>	4 · 10 <sup>-9</sup>	6 · 10 <sup>-10</sup>
N	23	28	21	26
r <sub>i</sub>   <sub>max</sub>	4 · 10 <sup>-16</sup>	7 · 10 <sup>-16</sup>	1 · 10 <sup>-17</sup>	5 · 10 <sup>-18</sup>
X <sub>i</sub>   <sub>min</sub>	4 · 10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>	4 · 10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>

Tab. 1. Ergebnisse einer Zentrifugalaufweitungsanalyse nach WATSON. Die Linienauswahl ist wie in <sup>4</sup> und <sup>5</sup> außer bei Spalte 2. Für diese Analyse wurden zu den in Tab. 5 aus <sup>4</sup> mit \* bezeichneten Linien noch die Linien 5<sub>51</sub>-5<sub>42</sub> 9223,090 MHz, 7<sub>52</sub>-7<sub>43</sub> 13 412,655 MHz hinzugenommen.  $\bar{\sigma}$  ist der mittlere Frequenzfehler,  $\Delta\nu_z$  der mittlere Beitrag der Zentrifugalkorrektur zur Linienfrequenz,  $D$  die Determinante des normierten Normalgleichungssystems <sup>4</sup>,  $N$  seine Norm,  $|r_i|_{\max}$  der maximale Summendefekt und  $|X_i|_{\min}$  die minimale der Lösungen des Normalgleichungssystems. Die angegebenen Fehler sind nach ZURMÜHL berechnet. Nach der Fehlerabschätzung von REDHEFFER sind die Werte der Konstanten in Spalte 2 nicht zuverlässig. Bei den übrigen Spalten spielt der Fehler nach REDHEFFER keine Rolle.

Ich danke Herrn Dr. J. K. G. WATSON für die Überlassung eines Manuskripts, dem Rechenzentrum des Instituts für Angewandte Mathematik der Universität Freiburg für Rechenzeit

und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

### Zur Auswertung der Diagonalelemente der Potenzprodukte von 4. Ordnung in den Drehimpulskomponenten in der Basis des asymmetrischen starren Rotators

HEINZ DIETER RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 21 a, 1720-1721 [1966]; eingeg. am 22. September 1966)

Bei genäherter Berücksichtigung der Störung, die ein freier Rotator durch Wechselwirkung mit inneren Freiheitsgraden erfährt (z. B. bei interner Rotation von Teilen eines freien Moleküls), wird aus dem Energieoperator des ungestörten, also starren asymmetrischen Rotators <sup>1</sup>

$$E(\kappa) = P_a^2 + \kappa P_b^2 - P_c^2 \tag{1}$$

(in „reduzierter“ Form;  $P_g$  Drehimpulskomponenten bezogen auf die Hauptträgheitsachsen  $g = a, b, c$ ;

$\kappa$  Asymmetrieparameter) ein „effektiver“, d. h. für einen festen Zustand der Störung gültiger Operator <sup>2</sup>, der neben den  $P_g^2$  andere (mit Störsummen behaftete) Potenzprodukte der  $P_g$  enthält. Zur Berechnung der Energiekorrektur 1. Ordnung sind die Diagonalelemente in einer Darstellung auszuwerten, in der (1) diagonal ist mit den Eigenwerten (Rotationszustand  $J, \tau$ )

$$\langle E(\kappa) \rangle = E_{J\tau}(\kappa) = \langle P_a^2 \rangle + \kappa \langle P_b^2 \rangle - \langle P_c^2 \rangle. \tag{2}$$

In dieser Darstellung ist auch der Operator des Drehimpulsquadrats diagonal

$$\langle P^2 \rangle = J(J+1) = \langle P_a^2 \rangle + \langle P_b^2 \rangle + \langle P_c^2 \rangle. \tag{3}$$

Bis zu  $P_g$ -Produkten 4. Ordnung sind neben den leicht auswertbaren  $\langle P_g^2 \rangle$  nur die sechs Größen

$$\langle P_{g^4} \rangle, \langle P_{g^2} P_{g'^2} + P_{g'^2} P_{g^2} \rangle; \quad g, g' = a, b, c \tag{4}$$

von Null verschieden. KIVELSON und WILSON <sup>3</sup> haben statt (4) die Funktionen (von  $J, \tau$  und  $\kappa$ ) verwendet

$$\langle P_{g^4} \rangle, \quad \langle P_{g^2} \rangle J(J+1), \quad \langle P_{g^2} \rangle E, \quad J^2(J+1)^2, \quad J(J+1) E, \quad E^2 \tag{5}$$

( $E \equiv E_{J\tau}(\kappa)$ ;  $g = a, b$  oder  $c$ ). Zum Beispiel mit  $g = b$  ist

$$\begin{pmatrix} \langle P_b^4 \rangle \\ \langle P_b^2 \rangle J(J+1) \\ \langle P_b^2 \rangle E \\ J^2(J+1)^2 \\ J(J+1) E \\ E^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & \kappa & 0 & 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \kappa & -1 & (1+\kappa)/2 & -(1-\kappa)/2 & 0 \\ 1 & \kappa^2 & 1 & \kappa & -\kappa & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \langle P_a^4 \rangle \\ \langle P_b^4 \rangle \\ \langle P_c^4 \rangle \\ \langle P_a^2 P_b^2 + P_b^2 P_a^2 \rangle \\ \langle P_b^2 P_c^2 + P_c^2 P_b^2 \rangle \\ \langle P_c^2 P_a^2 + P_a^2 P_c^2 \rangle \end{pmatrix}. \tag{6}$$

Ich gebe nachstehend für den Satz (5) andere Ausdrücke an, die gewisse Vorteile haben.

<sup>1</sup> G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. **11**, 27 [1943].

<sup>2</sup> D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

<sup>3</sup> D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].



Für einen Operator  $\mathbf{F}$  in Diagonaldarstellung gilt <sup>4</sup>

$$\langle \mathbf{F}^2 \rangle = \langle \mathbf{F} \rangle^2 \quad (7) \quad \text{und} \quad \left\langle \frac{d}{d\kappa} \mathbf{F}^2(\kappa) \right\rangle = \frac{d}{d\kappa} \langle \mathbf{F}(\kappa) \rangle^2. \quad (8)$$

Man lasse in (8)  $\mathbf{F}$  der Reihe nach gleich  $\mathbf{P}^2 + \mathbf{E}(\kappa)$ ,  $\mathbf{P}^2 - \mathbf{E}(\kappa)$ ,  $\kappa \mathbf{P}^2 - \mathbf{E}(\kappa)$  (9)

und in (7) einmal  $\mathbf{F} = \mathbf{P}^2$  und einmal  $\mathbf{F}$  gleich einem der Operatoren (9) sein. Aus den resultierenden Gleichungen rechnet man aus

$$\begin{aligned} \langle P_a^4 \rangle &= \langle P_a^2 \rangle^2 + (1 + \kappa)^2 G \\ \langle P_b^4 \rangle &= \langle P_b^2 \rangle^2 + 4 G \\ \langle P_c^4 \rangle &= \langle P_c^2 \rangle^2 + (1 - \kappa)^2 G \\ \langle P_a^2 P_b^2 + P_b^2 P_a^2 \rangle &= 2 \langle P_a^2 \rangle \langle P_b^2 \rangle - 4(1 + \kappa) G \\ \langle P_b^2 P_c^2 + P_c^2 P_b^2 \rangle &= 2 \langle P_b^2 \rangle \langle P_c^2 \rangle - 4(1 - \kappa) G \\ \langle P_c^2 P_a^2 + P_a^2 P_c^2 \rangle &= 2 \langle P_c^2 \rangle \langle P_a^2 \rangle + 2(1 + \kappa)(1 - \kappa) G \end{aligned} \quad (10)$$

mit der Identität  $G \equiv G_{J\tau}(\kappa) = \frac{1}{4} (\langle P_b^4 \rangle - \langle P_b^2 \rangle^2)$ . Gleichungen der Form (10), jedoch in

$$\langle P_c^4 \rangle - \langle P_c^2 \rangle^2 = (1 - \kappa)^2 G_{J\tau}(\kappa)$$

statt in  $G$  geschrieben, wurden bereits in <sup>5</sup> zitiert.  $G$  läßt sich nun noch als Funktion der  $\langle P_g^2 \rangle$  ausdrücken, so daß die auszuwertenden Matrixelemente (10) lediglich Funktionen der leicht zugänglichen  $\langle P_g^2 \rangle$  sind. WATSON <sup>6</sup> hat nämlich nachgewiesen, daß es eine Linearkombination der Funktionen (5) bzw. (4) gibt, die eine lineare Funktion allein der  $\langle P_g^2 \rangle$  ist. Diese Beziehung nützen wir zum gewünschten Zwecke aus. Es ist (z. B.)

$$3(1 - \kappa^2) \langle P_b^4 \rangle - 4 \langle P_b^2 \rangle J(J+1) + 4 \kappa \langle P_b^2 \rangle E + J^2(J+1)^2 - E^2 = 2[(1 + \kappa) \langle P_a^2 \rangle - 2 \langle P_b^2 \rangle + (1 - \kappa) \langle P_c^2 \rangle]. \quad (11)$$

Diese Gl. (11) ist der Gl. (4) der Anm. <sup>6</sup> äquivalent. Mit (2) und (3) ist dies

$$\langle P_b^4 \rangle - \langle P_b^2 \rangle^2 = 4 \left[ \frac{\langle P_a^2 \rangle + \langle P_b^2 \rangle \langle P_c^2 \rangle}{6(1 - \kappa)} - \frac{\langle P_b^2 \rangle + \langle P_c^2 \rangle \langle P_a^2 \rangle}{3(1 - \kappa)(1 + \kappa)} + \frac{\langle P_c^2 \rangle + \langle P_a^2 \rangle \langle P_b^2 \rangle}{6(1 + \kappa)} \right] = 4 G_{J\tau}(\kappa). \quad (12)$$

Mit (10) und (12) stehen die auszuwertenden Matrixelemente (4) in numerisch leicht berechenbarer Form zur Verfügung. Es gilt  $G_{J\tau}(\kappa) = G_{J-\tau}(-\kappa)$ . Evident ist  $G_{J\tau}(\kappa)$  (bis auf Faktoren) gleich dem Schwankungsquadrat der Operatoren  $P_g^2$

$$(\delta(P_g^2))^2 = \langle (P_g^2 - \langle P_g^2 \rangle)^2 \rangle = \langle P_g^4 \rangle - \langle P_g^2 \rangle^2.$$

Die linke Seite von (11) wird mit (6)

$$-(1 + \kappa) \langle P_b^2 P_c^2 + P_c^2 P_b^2 \rangle + 2 \langle P_c^2 P_a^2 + P_a^2 P_c^2 \rangle - (1 - \kappa) \langle P_a^2 P_b^2 + P_b^2 P_a^2 \rangle.$$

Diese drei gemischten Matrixelemente und die drei  $\langle P_g^2 \rangle$  bilden also zusammen ein abhängiges Funktionensystem <sup>6</sup>.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung.

<sup>4</sup> L. D. LANDAU u. E. M. LIFSCHITZ, Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory, Pergamon Press, London 1959, p. 249.

<sup>6</sup> J. K. G. WATSON, Preprint: Centrifugal Corrections for Asymmetric Top Molecules [1966].

<sup>5</sup> H. DREIZLER, R. PETER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. im Druck.