Kapitel 3

Anmerkungen zur Theorie der Molekülspektren

Indem sich quasilineares Verhalten auf experimenteller Ebene nur in rotationsaufgelösten Spektren wirklich erschließt, und da im Rahmen der vorliegenden Dissertation ausschließlich rotationsaufgelöste Spektren aufgenommen und analysiert wurden, erscheint es angebracht, in diesem Kapitel einige grundlegende, im Zusammenhang mit quasilinearem Verhalten wesentliche Aspekte der Theorie rotationsaufgelöster Molekülspektren herauszuarbeiten. Besonderes Gewicht wird hierbei gewinkelten Kettenmolekülen vom Typ des fast prolaten Kreisels mit Spiegelebene auf der einen und linearen Kettenmolekülen auf der anderen Seite zukommen, da diese gleichsam die harmonischen Grenzfälle eines quasilinearen Kettenmoleküls darstellen.

Nicht vergessen werden soll schließlich die Theorie der Kernhyperfeinaufspaltung, die eine überaus entscheidende Rolle bei der Analyse der a-Typ-Rotationsspektren der Halogenfulminate BrCNO und ClCNO gespielt hat.

3.1 Quantenmechanische Beschreibung des starren Rotators

In diesem Abschnitt soll zunächst in groben Zügen auf die quantenmechanische Beschreibung der Rotation, auf die Quantisierung des Drehimpulses eingegangen werden, wobei neben der betraglichen Quantelung insbesondere auch die räumliche Quantelung zu berücksichtigen sein wird. Davon ausgehend sollen die Matrixelemente der Hamilton-Operatoren verschiedener Typen von starren Rotatoren abgeleitet und interpretiert werden. Als Grundlage hierfür dienten im wesentlichen die Bücher von Atkins [1], Papoušek und Aliev [2] sowie Gordy und Cook [3].

3.1.1 Quantisierung des Drehimpulses

In einem beliebigen kartesischen Koordinatensystem u, v, w besteht zwischen den Komponenten der Vektoren $\boldsymbol{l}$ des Drehimpulses und $\boldsymbol{p}$ des linearen Impulses einer rotierenden Punktmasse die einfache Beziehung:

$$\begin{aligned} l_u &= vp_w - wp_v \\ l_v &= wp_u - up_w \\ l_w &= up_v - vp_u \ , \end{aligned} \tag{3.1}$$

und beim Übergang zur Quantenmechanik läßt sich hieraus für die korrespondierenden Operatoren unmittelbar ableiten:

$$\begin{aligned}\hat{l}_u &= v\hat{p}_w - w\hat{p}_v \\ \hat{l}_v &= w\hat{p}_u - u\hat{p}_w \\ \hat{l}_w &= u\hat{p}_v - v\hat{p}_u \ .\end{aligned} \tag{3.2}$$

Als eines der grundlegenden Postulate der Quantenmechanik gelten für die Impulsoperatoren $\hat{p}_u$, $\hat{p}_v$ und $\hat{p}_w$ ferner die erstmals von HEISENBERG aufgestellten *Kommutations-Beziehungen*:

$$\begin{aligned}u\hat{p}_u - \hat{p}_u u &\equiv [u, \hat{p}_u] = i\hbar \\ v\hat{p}_v - \hat{p}_v v &\equiv [v, \hat{p}_v] = i\hbar \\ w\hat{p}_w - \hat{p}_w w &\equiv [w, \hat{p}_w] = i\hbar \ ,\end{aligned} \tag{3.3}$$

wobei $\hbar$ den Quotienten des PLANCKschen Wirkungsquantums h durch 2π bezeichnet. Für den Kommutator der Operatoren $\hat{l}_u$ und $\hat{l}_v$ folgt hieraus durch einfache algebraische Umformungen:

$$\begin{aligned}\left[\hat{l}_u, \hat{l}_v\right] &= [(v\hat{p}_w - w\hat{p}_v), (w\hat{p}_u - u\hat{p}_w)] \\ &= [v\hat{p}_w, w\hat{p}_u] - [v\hat{p}_w, u\hat{p}_w] - [w\hat{p}_v, w\hat{p}_u] + [w\hat{p}_v, u\hat{p}_w] \\ &= v\,[\hat{p}_w, w]\,\hat{p}_u + u\hat{p}_v\,[\hat{p}_w, w] \\ &= i\hbar\,(-v\hat{p}_u + u\hat{p}_v) \\ &= i\hbar\hat{l}_w \ ,\end{aligned} \tag{3.4}$$

und analog erhält man:

$$\begin{aligned}\left[\hat{l}_v, \hat{l}_w\right] &= i\hbar\hat{l}_u \\ \left[\hat{l}_w, \hat{l}_u\right] &= i\hbar\hat{l}_v \ .\end{aligned} \tag{3.5}$$

Indem die drei Operatoren $\hat{l}_u$, $\hat{l}_v$ und $\hat{l}_w$ nicht miteinander kommutieren, können sie keinen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen haben. Letzten Endes bedeutet das, daß nur die Komponente des Drehimpulses in einer Achsenrichtung festgelegt werden kann, wohingegen die Komponenten des Drehimpulses in den beiden anderen Achsenrichtungen unbestimmt bleiben. Wie sich einfach zeigen läßt, kommutieren hingegen alle drei Operatoren mit dem Operator $\hat{l}^2$ des Quadrates des Drehimpulses, also einer skalaren Größe:

$$\begin{aligned}\left[\hat{l}_u, \hat{l}^2\right] &= 0 \\ \left[\hat{l}_v, \hat{l}^2\right] &= 0 \\ \left[\hat{l}_w, \hat{l}^2\right] &= 0 \ .\end{aligned} \tag{3.6}$$

Gleichzeitig mit einer Komponente des Drehimpulses läßt sich somit auch sein Betrag festlegen.

In der Matrix-Darstellung ergibt sich nunmehr folgende Konsequenz: Wählt man die Eigenfunktionen eines der drei Operatoren $\hat{l}_u$, $\hat{l}_v$ oder $\hat{l}_w$ als Basisfunktionen, so können in der Matrix des betreffenden Operators ebenso wie in der Matrix des Operators $\hat{l}^2$ nur Diagonalelemente von Null verschieden sein; beide Matrizen sind diagonal. Demhingegen müssen in den Matrizen der beiden anderen Operatoren von Null verschiedene Außerdiagonalelemente auftreten. Wählt man die w-Achse als ausgezeichnete Achse, so kann man in der DIRACschen Notation zunächst ganz allgemein als Eigenwertgleichung für die betreffende Komponente des Drehimpulses formulieren:

$$\hat{l}_w \left| J, q \right\rangle \;=\; q\hbar \left| J, q \right\rangle \;, \tag{3.7}$$

und unter Verwendung der nach

$$\begin{aligned} \hat{l}^+ &= \hat{l}_u + i\hat{l}_v \\ \hat{l}^- &= \hat{l}_u - i\hat{l}_v \end{aligned} \tag{3.8}$$

definierten *Schrittoperatoren* $\hat{l}^+$ und $\hat{l}^-$ läßt sich für die nichtverschwindenden Matrixelemente der oben eingeführten Operatoren ableiten:

$$\begin{aligned} \left\langle J, q \right| \hat{l}^2 \left| J, q \right\rangle &= J\,(J+1)\,\hbar^2 \\ \left\langle J, q \right| \hat{l}_u \left| J, q \pm 1 \right\rangle &= \pm i \tfrac{\hbar}{2} \sqrt{J\,(J+1) - q\,(q \pm 1)} \\ \left\langle J, q \right| \hat{l}_v \left| J, q \pm 1 \right\rangle &= \tfrac{\hbar}{2} \sqrt{J\,(J+1) - q\,(q \pm 1)} \\ \left\langle J, q \right| \hat{l}_w \left| J, q \right\rangle &= q\hbar \,. \end{aligned} \tag{3.9}$$

Für die Quantenzahl q gilt hierbei:

$$q \;=\; -J, -J+1, -J+2, \ldots, +J-1, +J \;, \tag{3.10}$$

und für die Quantenzahl J findet man:

$$J \;= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots, \infty \,. \tag{3.11}$$

Die Bezeichnung *Schrittoperatoren* rührt daher, daß die Anwendung der Operatoren $\hat{l}^+$ und $\hat{l}^-$ die Quantenzahl q um eins erhöht bzw. erniedrigt:

$$\begin{aligned} \hat{l}^+ \left| J, q \right\rangle &= +i\hbar \sqrt{J\,(J+1) - q\,(q+1)} \left| J, q+1 \right\rangle \\ \hat{l}^- \left| J, q \right\rangle &= -i\hbar \sqrt{J\,(J+1) - q\,(q-1)} \left| J, q-1 \right\rangle \;. \end{aligned} \tag{3.12}$$

Anzumerken ist in diesem Zusammenhang noch, daß die Vorfaktoren in diesen Beziehungen wie auch in den in Gleichung (3.9) angegebenen Außerdiagonalelementen von der Phasenwahl für die Wellenfunktionen abhängen.

Für die folgenden Betrachtungen soll nun vom hypothetischen Fall eines um den eigenen Schwerpunkt rotierenden Systems aus einzelnen Punktmassen ausgegangen werden, die in ihrer relativen Lage zueinander fixiert sind. Zur umfassenden Beschreibung eines solchen *starren Rotators* sind zwei Koordinatensysteme erforderlich: ein nicht mitrotierendes, raumfestes Koordinatensystem X, Y, Z und ein mitrotierendes, systemfestes Koordinatensystem x, y, z. Wählt man in der üblichen Weise die raumfeste Z-Achse und die systemfeste z-Achse als ausgezeichnete Achsen, so resultieren aus Gleichung (3.9) für den starren Rotator unmittelbar folgende Matrixelemente:

$$\begin{aligned}
\langle J,k,m|\,\hat{l}^2\,|J,k,m\rangle &= J\,(J+1)\,\hbar^2 \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_X\,|J,k,m\pm 1\rangle &= \tfrac{\hbar}{2}\sqrt{J\,(J+1)-m\,(m\pm 1)} \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_Y\,|J,k,m\pm 1\rangle &= \mp i\tfrac{\hbar}{2}\sqrt{J\,(J+1)-m\,(m\pm 1)} \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_Z\,|J,k,m\rangle &= m\hbar \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_x\,|J,k\pm 1,m\rangle &= \pm i\tfrac{\hbar}{2}\sqrt{J\,(J+1)-k\,(k\pm 1)} \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_y\,|J,k\pm 1,m\rangle &= \tfrac{\hbar}{2}\sqrt{J\,(J+1)-k\,(k\pm 1)} \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_z\,|J,k,m\rangle &= k\hbar\ .
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Für die Quantenzahlen m und k gilt analog zur Quantenzahl q:

$$\begin{aligned}
m &= -J,-J+1,-J+2,\dots,+J-1,+J \\
k &= -J,-J+1,-J+2,\dots,+J-1,+J\ ,
\end{aligned} \tag{3.14}$$

wohingegen die Rotationsquantenzahl J jetzt symmetriebedingt ausschließlich auf ganzzahlige Werte beschränkt bleibt:

$$J\ = 0,1,2,\dots,\infty\ . \tag{3.15}$$

Durch einfache Matrizenmultiplikation kann man weiterhin folgende Matrixelemente für die Operatoren $\hat{l}_x^2$, $\hat{l}_y^2$ und $\hat{l}_z^2$ ableiten:

$$\begin{aligned}
\langle J,k,m|\,\hat{l}_x^2\,|J,k,m\rangle &= \tfrac{\hbar^2}{2}\left[J\,(J+1)-k^2\right] \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_x^2\,|J,k\pm 2,m\rangle &= -\tfrac{\hbar^2}{4}\sqrt{[J\,(J+1)-k\,(k\pm 1)]\cdot[J\,(J+1)-(k\pm 1)\,(k\pm 2)]} \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_y^2\,|J,k,m\rangle &= \tfrac{\hbar^2}{2}\left[J\,(J+1)-k^2\right] \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_y^2\,|J,k\pm 2,m\rangle &= +\tfrac{\hbar^2}{4}\sqrt{[J\,(J+1)-k\,(k\pm 1)]\cdot[J\,(J+1)-(k\pm 1)\,(k\pm 2)]} \\
\langle J,k,m|\,\hat{l}_z^2\,|J,k,m\rangle &= k^2\hbar^2\ .
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Identifiziert man die mitrotierenden Koordinatenachsen x, y, z mit den Hauptträgheitsachsen a, b, c des starren Rotators, so ist seine klassische kinetische Energie E_{kin} unter Verwendung der Hauptträgheitsmomente I_a, I_b und I_c gegeben durch die einfache Beziehung:

$$E_{\text{kin}}\ =\ \frac{1}{2}\left(\frac{l_a^2}{I_a}+\frac{l_b^2}{I_b}+\frac{l_c^2}{I_c}\right)\ . \tag{3.17}$$

Auch hier läßt sich der Übergang zur Quantenmechanik unmittelbar vollziehen und man erhält für den Hamilton-Operator $\hat{H}$:

$$\hat{H}\ =\ \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{l}_a^2}{I_a}+\frac{\hat{l}_b^2}{I_b}+\frac{\hat{l}_c^2}{I_c}\right)\ , \tag{3.18}$$

oder unter Verwendung der Rotationskonstanten A, B und C:

$$\hat{H}\ =\ \frac{2\pi}{\hbar}\left(A\hat{l}_a^2+B\hat{l}_b^2+C\hat{l}_c^2\right)\ . \tag{3.19}$$

Tabelle 3.1 Identifikation der mitrotierenden Koordinatenachsen x, y, z mit den Hauptträgheitsachsen a, b, c.

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Insgesamt gibt es sechs Möglichkeiten, die Achsen x, y und z mit den Achsen a, b und c zu identifizieren. Die hierfür gebräuchlichen Bezeichnungen können Tabelle 3.1 entnommen werden. In den beiden folgenden Abschnitten sollen nun die aus Gleichung (3.18) bzw. (3.19) resultierenden Matrixelemente für verschiedene Typen von starren Rotatoren abgeleitet werden.

3.1.2 Der symmetrische Rotator

Ein einfacher Spezialfall des starren Rotators ist der *symmetrische Kreisel*, bei dem zwei der drei Hauptträgheitsmomente identisch sind. Man unterscheidet *prolate Kreisel* mit $I_a < I_b = I_c$ oder $A > B = C$ und *oblate Kreisel* mit $I_a = I_b < I_c$ oder $A = B > C$. Von besonderem Interesse sind hier *axialsymmetrische Kreisel*, die eine mindestens dreizählige Drehachse aufweisen. Für gewöhnlich wählt man diese als z-Achse, so daß im prolaten Fall die a-Achse, im oblaten Fall die c-Achse mit der z-Achse zusammenfällt. Für den Hamilton-Operator eines prolaten Kreisels gilt damit:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi} \cdot \hat{H} &= A\hat{l}_a^2 + B\left(\hat{l}_b^2 + \hat{l}_c^2\right) \\ &= B\hat{l}^2 + (A-B)\,\hat{l}_a^2 \end{aligned} \tag{3.20}$$

und entsprechend für den Hamilton-Operator eines oblaten Kreisels:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi} \cdot \hat{H} &= B\left(\hat{l}_a^2 + \hat{l}_b^2\right) + C\hat{l}_c^2 \\ &= B\hat{l}^2 + (C-B)\,\hat{l}_c^2 \,. \end{aligned} \tag{3.21}$$

Durch Vergleich mit Gleichung (3.13) und (3.16) ergeben sich für einen prolaten Kreisel mit den Eigenfunktionen des Operators $\hat{l}_z = \hat{l}_a$ als Basis folgende nichtverschwindende Matrixelemente:

$$\langle J,k,m|\,\hat{H}\,|J,k,m\rangle\,/h \;=\; BJ\,(J+1) + (A-B)\,k^2 \,, \tag{3.22}$$

und für einen oblaten Kreisel erhält man mit den Eigenfunktionen des Operators $\hat{l}_z = \hat{l}_c$ als Basis:

$$\langle J,k,m|\,\hat{H}\,|J,k,m\rangle\,/h \;=\; BJ\,(J+1) + (C-B)\,k^2 \,. \tag{3.23}$$

Indem keine nichtverschwindenden Außerdiagonalelemente auftreten, sind die Eigenfunktionen des Operators $\hat{l}_z$ also gleichzeitig auch Eigenfunktionen des Hamilton-Operators $\hat{H}$ des symmetrischen Kreisels. Man bezeichnet diese Funktionen daher auch einfach als Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels. Ferner geht aus den Gleichungen (3.22) und (3.23) unmittelbar hervor, daß die Matrixelemente nur vom Betrag der Quantenzahl k abhängen, und mithin sind alle Energieniveaus mit $|k| > 0$ zweifach entartet.

Ein *linearer Kreisel* läßt sich als Spezialfall eines prolaten Kreisels auffassen, in dem das Trägheitsmoment I_a gegen Null, die Rotationskonstante A also gegen unendlich geht. Die Quantenzahl k muß folglich den Wert Null annehmen, und mithin erhält man:

$$\langle J,m|\,\hat{H}\,|J,m\rangle\;/h \;=\; BJ\,(J+1)\;. \tag{3.24}$$

3.1.3 Der asymmetrische Rotator

Im allgemeinen Fall werden sich die Hauptträgheitsmomente I_a, I_b und I_c eines starren Rotators voneinander unterscheiden; man spricht dann von einem *asymmetrischen Kreisel*. Zur Quantifizierung der Asymmetrie wurde 1932 von RAY ein Asymmetrie-Parameter κ definiert nach [4]:

$$\kappa \;=\; \frac{2B-A-C}{A-C}\;. \tag{3.25}$$

In einem prolaten Kreisel nimmt κ den Wert -1 an, in einem oblaten Kreisel den Wert $+1$. Unter Verwendung dieses Parameters kann man für den Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreisels schreiben:

$$\tfrac{\hbar}{\pi}\cdot\hat{H} = (A+C)\,\hat{l}^2 + (A-C)\,\hat{H}_\kappa\;, \tag{3.26}$$

wobei für den reduzierten Hamilton-Operator $\hat{H}_\kappa$ gilt:

$$\hat{H}_\kappa \;=\; \hat{l}_a^2 + \kappa\hat{l}_b^2 - \hat{l}_c^2\;. \tag{3.27}$$

Wählt man die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels als Basisfunktionen, so erzeugt der erste Summand in Gleichung (3.26) nur diagonale Matrixelemente der Form:

$$\langle J,k,m|\,(A+C)\,\hat{l}^2\,|J,k,m\rangle \;=\; (A+C)\,J\,(J+1)\,\hbar^2 \tag{3.28}$$

und bedarf daher keiner näheren Erläuterung. Für den reduzierten Hamilton-Operator $\hat{H}_\kappa$ findet man hingegen neben diagonalen Matrixelementen der Form:

$$\langle J,k,m|\,\hat{H}_\kappa\,|J,k,m\rangle \;=\; F\left[J\,(J+1)-k^2\right]+Gk^2 \tag{3.29}$$

auch außerdiagonale Matrixelemente der Form:

$$\langle J,k,m|\,\hat{H}_\kappa\,|J,k\pm 2,m\rangle = \tfrac{1}{2}H\sqrt{[J\,(J+1)-k\,(k\pm 1)]\cdot[J\,(J+1)-(k\pm 1)\,(k\pm 2)]}\;. \tag{3.30}$$

Die explizite Form der Koeffizienten F, G und H hängt davon ab, in welcher Weise die Achsen x, y und z mit den Achsen a, b und c identifiziert werden, sprich ob man die Eigenfunktionen eines prolaten Kreisels oder diejenigen eines oblaten Kreisels als Basisfunktionen wählt. Eine Zusammenfassung kann Tabelle 3.2 entnommen werden. Zweckmäßigerweise wird man für einen fast prolaten Kreisel mit einem RAYschen Asymmetrie-Parameter nahe -1 die Eigenfunktionen eines prolaten Kreisels, für einen fast oblaten Kreisel mit einem RAYschen Asymmetrie-Parameter nahe $+1$ die Eigenfunktionen eines oblaten Kreisels als Basisfunktionen verwenden, da die außerdiagonalen Matrixelemente dann jeweils möglichst klein werden.

Tabelle 3.2 Die Koeffizienten F, G und H des reduzierten Hamilton-Operators $\hat{H}_\kappa$ nach RAY in Abhängigkeit von der Achsenwahl.

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
F	$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa+1)$	$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa+1)$
G	1	κ	-1	1	κ	-1
H	$-\frac{1}{2}(\kappa+1)$	1	$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	$\frac{1}{2}(\kappa+1)$	1	$-\frac{1}{2}(\kappa-1)$

Die aus Gleichung (3.26) resultierenden Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels und ihre Korrelation mit den Energieniveaus der Grenzfälle des prolaten und des oblaten Kreisels sind in Abbildung 3.1 graphisch dargestellt. Wie man leicht sieht, ist die oben für den symmetrischen Kreisel gefundene zweifache Entartung der Energieniveaus mit $|k| > 0$ im asymmetrischen Kreisel aufgehoben; es kommt zur Asymmetrie-Aufspaltung. Die Indizierung der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels erfolgt zumeist nach KING, HAINER und CROSS in der Form $J_{k_a k_c}$, wobei k_a und k_c die Beträge der Quantenzahlen k der korrespondierenden Energieniveaus des prolaten bzw. des oblaten Grenzfalls sind [5]. In Abbildung 3.1 ist die etwas kürzere Notation J_τ verwendet, wobei die pseudo-Quantenzahl τ definiert ist nach $\tau = k_a - k_c$.

Bezeichnet man die Matrixelemente des Hamilton-Operators $\hat{H}$ bzw. $\hat{H}_\kappa$ mit den Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels als Basis symbolisch mit $E_{kk'}$, so erhält man etwa für $J = 2$ folgende Matrix $\boldsymbol{M}$:

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} E_{22} & 0 & E_{02} & 0 & 0 \\ 0 & E_{11} & 0 & E_{-11} & 0 \\ E_{02} & 0 & E_{00} & 0 & E_{02} \\ 0 & E_{-11} & 0 & E_{11} & 0 \\ 0 & 0 & E_{02} & 0 & E_{22} \end{pmatrix} . \tag{3.31}$$

Obige Matrix läßt sich erheblich vereinfachen, wenn man stattdessen symmetrieadaptierte Basisfunktionen nach WANG verwendet [6,7]. Diese sind als Linearkombinationen der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} |J,k,m\rangle^\dagger &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[(-1)^\beta\,|J,k,m\rangle + (-1)^\gamma\,|J,-k,m\rangle\right] \\ |J,0,m\rangle^\dagger &= (-1)^\beta\,|J,0,m\rangle \ , \end{aligned} \tag{3.32}$$

wobei γ den Wert 0 oder 1 annehmen kann und β das Maximum von k und m bezeichnet. Durch die WANG-Transformation wird die Matrix $\boldsymbol{M}$ in eine Blockdiagonalmatrix aus vier Submatrizen $\boldsymbol{E}^+$, $\boldsymbol{E}^-$, $\boldsymbol{O}^+$ und $\boldsymbol{O}^-$überführt. Für die einzelnen Submatrizen findet man:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}^+ &= \begin{pmatrix} E_{00} & \sqrt{2}E_{02} \\ \sqrt{2}E_{02} & E_{22} \end{pmatrix} \\ \boldsymbol{E}^- &= E_{22} \\ \boldsymbol{O}^+ &= E_{11} + E_{-11} \\ \boldsymbol{O}^- &= E_{11} - E_{-11} \ . \end{aligned} \tag{3.33}$$

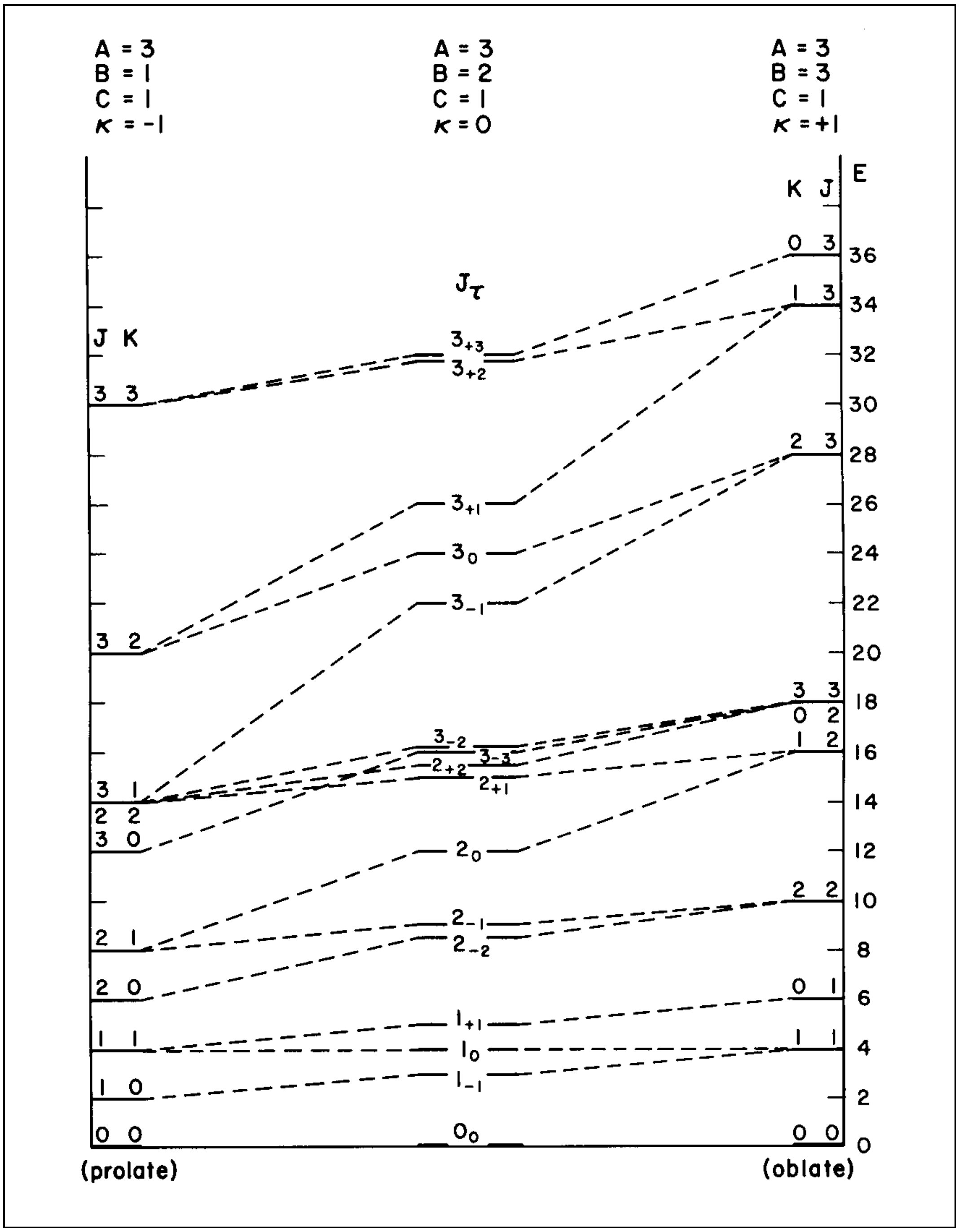

Abbildung 3.1 Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels in Korrelation mit den Energieniveaus eines prolaten und eines oblaten Kreisels. Anstelle der Notation $J_{k_a k_c}$ ist hier die Notation J_τ verwendet. Entnommen aus [3].

Geht man vom prolaten Grenzfall aus, so kann man demnach die Aufspaltung zwischen den Energieniveaus 2_{20} und 2_{21} so interpretieren, daß die Matrixelemente E_{02} zu einer notwendigen Resonanz zwischen den Energieniveaus 2_{20} und 2_{02} führen. Demhingegen wird durch die Matrixelemente E_{-11} eine notwendige Resonanz zwischen den Energieniveaus 2_{11} und 2_{12} vermittelt, die unmittelbar in einer symmetrischen Aufspaltung der beiden Energieniveaus resultiert.

Eine Alternative zur Reduktion nach RAY stellt für fast prolate oder fast oblate Kreisel die Reduktion nach WANG dar [6]. Für einen fast prolaten Kreisel ist der WANGsche Asymmetrie-

Parameter b_p definiert nach:

$$b_p = \frac{C-B}{2A-B-C} , \tag{3.34}$$

und mithin besteht zum RAYschen Asymmetrie-Parameter κ die Beziehung:

$$b_p = \frac{\kappa+1}{\kappa-3} . \tag{3.35}$$

Der Parameter b_p bewegt sich zwischen 0 für einen prolaten Kreisel und -1 für einen oblaten Kreisel. Definiert man nun einen reduzierten Hamilton-Operator $\hat{H}_{b_p}$ nach:

$$\hat{H}_{b_p} = \hat{l}_a^2 + b_p \left(\hat{l}_c^2 - \hat{l}_b^2 \right) , \tag{3.36}$$

so läßt sich für den Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreisels formulieren:

$$\frac{\hbar}{2\pi} \cdot \hat{H} = \frac{1}{2}(B+C)\,\hat{l}^2 + \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right] \hat{H}_{b_p} . \tag{3.37}$$

Mit den Eigenfunktionen eines prolaten Kreisels als Basisfunktionen ergeben sich daraus als diagonale Matrixelemente:

$$\langle J,k,m|\,\hat{H}\,|J,k,m\rangle\ /h = \frac{1}{2}(B+C)\,J\,(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right] k^2 \tag{3.38}$$

und zusätzlich als außerdiagonale Matrixelemente:

$$\begin{aligned}\langle J,k,m|\,\hat{H}\,|J,k\pm 2,m\rangle\ /h = {} & \frac{1}{4}(C-B) \\ & \cdot \sqrt{[J\,(J+1) - k\,(k\pm 1)] \cdot [J\,(J+1) - (k\pm 1)\,(k\pm 2)]} .\end{aligned} \tag{3.39}$$

Wie man leicht sieht, sind die diagonalen Matrixelemente im Prinzip identisch mit den in Gleichung (3.22) für einen prolaten Kreisel angegebenen, und mithin beschreiben die außerdiagonalen Matrixelemente die Asymmetrie-Aufspaltung. Eine quantitative Behandlung ergibt für die Aufspaltung Δ_A näherungsweise:

$$\Delta_\mathrm{A} = \frac{(C-B)\,b_p^{|k|-1}}{2 \cdot 8^{|k|-1}\,[(|k|-1)!]^2} \cdot \frac{(J+|k|)!}{(J-|k|)!} , \tag{3.40}$$

und für die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus insbesondere folgt unmittelbar:

$$\Delta_\mathrm{A}^{(|k|=1)} = \frac{1}{2}(C-B)\,J\,(J+1) . \tag{3.41}$$

Anzumerken ist an dieser Stelle noch, daß die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus etwa proportional zu J^2 ist, die der $|k| = 2$ -Niveaus hingegen bereits proportional zu J^4, wobei allerdings die Proportionalitätskonstante erheblich kleiner ist.

Für strahlungsinduzierte Übergänge zwischen den Energieniveaus eines polaren asymmetrischen Kreisel gilt hinsichtlich der Rotationsquantenzahl J grundsätzlich:

$$\Delta J = 0, \pm 1 , \tag{3.42}$$

wohingegen die Auswahlregeln für die pseudo-Quantenzahlen k_a und k_c von der Orientierung des Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ abhängen. Bezeichnet man die Komponenten des Dipolmomentes in Richtung der Hauptträgheitsachsen mit μ_a, μ_b und μ_c, so gilt:

$$\begin{array}{lll} \mu_a \neq 0 : & \Delta k_a = 0, \pm 2, \ldots & \Delta k_c = \pm 1, \pm 3, \ldots \\ \mu_b \neq 0 : & \Delta k_a = \pm 1, \pm 3, \ldots & \Delta k_c = \pm 1, \pm 3, \ldots \\ \mu_c \neq 0 : & \Delta k_a = \pm 1, \pm 3, \ldots & \Delta k_c = 0, \pm 2, \ldots , \end{array} \tag{3.43}$$

wobei Änderungen von mehr als ± 1 allerdings nur in stark asymmetrischen Kreiseln relevant sind. Im Fall eines fast prolaten Kreisel faßt man diejenigen Übergänge, die in der Änderung der Rotationsquantenzahl J, in der Änderung der pseudo-Quantenzahl k_a und in deren Wert im Ausgangsniveau übereinstimmen, zu *Zweigen* zusammen, die in der Form ${}^{\Delta k_a}\Delta J_{k_a''}$ indiziert werden. Hierbei werden für die Änderung der Rotationsquantenzahl statt der Zahlen -1 bis $+1$ die Großbuchstaben P bis R verwendet, für die Änderung der pseudo-Quantenzahl die Kleinbuchstaben p bis r. Entsprechendes gilt im Fall eines fast oblaten Kreisels hinsichtlich der pseudo-Quantenzahl k_c.

3.2 Gewinkelte Kettenmoleküle als rotierende Systeme

Auf der Grundlage des Buches von PAPOUŠEK und ALIEV [2] soll in diesem Abschnitt zunächst allgemein die Ableitung des Hamilton-Operators eines nichtlinearen Moleküls zusammengefaßt werden. Aufbauend auf dem vorangegangenen Abschnitt soll danach insbesondere auf die resultierenden Matrixelemente der Rotation eingegangen werden. Abschließend soll am Beispiel der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 das a-Typ-Rotationsspektrum eines gewinkelten Kettenmoleküls vom Typ des fast prolaten Kreisels mit Spiegelebene diskutiert werden.

3.2.1 Der Hamilton-Operator eines nichtlinearen Moleküls

Wählt man eine Kernkonfiguration eines nichtlinearen Moleküls als Referenzkonfiguration und definiert über diese ein molekülfestes Koordinatensystem x, y, z, so kann man für die klassische kinetische Energie des vibrierenden und rotierenden Moleküls schreiben:

$$2T = \sum_{\alpha,\beta} I_{\alpha\beta}\omega_\alpha\omega_\beta + 2\boldsymbol{\omega}\sum_{i=1}^{N} m_i(\mathbf{d}_i \times \dot{\mathbf{d}}_i) + 2m_e\boldsymbol{\omega}\sum_{j=1}^{N_e}(\mathbf{r}_j \times \dot{\mathbf{r}}_j) + \sum_{i=1}^{N} m_i\dot{\mathbf{d}}_i^2 + m_e\sum_{j=1}^{N_e}\dot{\mathbf{r}}_j^2 \,. \quad (3.44)$$

Der erste Term, in dem die Parameter α und β jeweils von x bis z laufen, beschreibt mit $I_{\alpha\alpha}$ als momentanen Trägheitsmomenten, $I_{\alpha\beta}$ als momentanen Trägheitsprodukten und ω_α als Komponenten der Winkelgeschwindigkeit die Rotationsenergie des Moleküls. Der zweite Term erfaßt die Wechselwirkung zwischen der Rotation und der Vibration der N Kerne, die sich mit Massen m_i in Positionen $\mathbf{d}_i$ relativ zu ihrer Referenzposition befinden, und entsprechend erfaßt der dritte Term die Wechselwirkung zwischen der Rotation und der Bewegung der N_e Elektronen, die sich mit einer Masse m_e in Positionen $\mathbf{r}_j$ befinden. Der vorletzte Term beschreibt die kinetische Energie der Kernvibration, und der letzte die kinetische Energie der Elektronenbewegung.

Drückt man die kinetische Energie des Moleküls nicht als Funktion von Orten und Geschwindigkeiten, sondern als Funktion von Impulsen aus, so gelangt man letztlich zu:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + \frac{1}{m_e}\sum_{j=1}^{N_e}\sum_{\alpha} p_{j\alpha}^2 + \sum_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha\beta}\left(J_\alpha - p_\alpha - \Pi_\alpha\right)\left(J_\beta - p_\beta - \Pi_\beta\right) \,. \quad (3.45)$$

Hierin bezeichnet P_k den mit der $k$ten Normalschwingung der Kerne verbundenen linearen Impuls, und p_{jx}, p_{jy} und p_{jz} sind die Komponenten des linearen Impulses des $j$ten Elektrons. Analog sind J_x, J_y und J_z die Komponenten des Gesamtdrehimpulses, p_x, p_y und p_z die Komponenten des schwingungsinduzierten Drehimpulses und Π_x, Π_y und Π_z die Komponenten des elektronischen Drehimpulses. Die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ ergeben sich durch Inversion aus den Matrixelementen $I'_{\alpha\beta}$, und diese reduzierten Trägheitsmomente und -produkte errechnen sich aus den momentanen Trägheitsmomenten und -produkten nach:

$$\begin{aligned} I'_{\alpha\alpha} &= I_{\alpha\alpha} - \sum_{k,l,m} \zeta^{\alpha}_{km}\zeta^{\alpha}_{lm} Q_k Q_l - m_e \sum_{j=1}^{N_e} (r^2_{j\beta} + r^2_{j\gamma}) \\ I'_{\alpha\beta} &= I_{\alpha\alpha} - \sum_{k,l,m} \zeta^{\alpha}_{km}\zeta^{\beta}_{lm} Q_k Q_l + m_e \sum_{j=1}^{N_e} r_{j\alpha} r_{j\beta} \; . \end{aligned} \tag{3.46}$$

Die Variablen ζ bezeichnen hierin die Coriolis-Kopplungsfaktoren, die Variablen Q die Normalkoordinaten.

Nach Podolsky [8] kann man aus Gleichung (3.45) folgende Operatorengleichung ableiten:

$$\begin{aligned} 2\hat{T} = & \sum_{k=1}^{3N-6} \mu^{1/4}\hat{P}_k\mu^{-1/2}\hat{P}_k\mu^{1/4} + \tfrac{1}{m_e}\sum_{j=1}^{N_e}\sum_{\alpha}\hat{p}^2_{j\alpha} \\ & + \sum_{\alpha,\beta}\mu^{1/4}(\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha - \hat{\Pi}_\alpha)\mu_{\alpha\beta}\mu^{-1/2}(\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta - \hat{\Pi}_\beta)\mu^{1/4} \; , \end{aligned} \tag{3.47}$$

wobei μ für die Determinante der Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ steht. Für den quantenmechanischen Hamilton-Operator ergibt sich daraus nach weiteren Umformungen schließlich:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \tfrac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha\beta}(\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha)(\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) + \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6}\hat{P}^2_k - \tfrac{\hbar^2}{8}\sum_{\alpha}\mu_{\alpha\alpha} \\ & + \sum_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha\beta}\hat{\Pi}_\alpha\hat{p}_\beta - \tfrac{1}{2}\prod_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha\beta}\hat{\Pi}_\alpha(2\hat{J}_\beta - \hat{\Pi}_\beta) \\ & + \tfrac{1}{2m_e}\sum_{j,\alpha}\hat{p}^2_{j\alpha} + V(r,Q) \; , \end{aligned} \tag{3.48}$$

wobei die potentielle Energie $V(r,Q)$ sowohl von den Koordinaten der Elektronen als auch von den Normalkoordinaten der Kerne abhängt. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Separation läßt sich dieser Hamilton-Operator näherungsweise in einen Hamilton-Operator der Elektronenbewegung und einen Hamilton-Operator der Kernbewegung aufspalten, und für letzteren erhält man:

$$\hat{H}_{(\mathrm{Kern})} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\mu_{\alpha\beta}(\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha)(\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6}\hat{P}^2_k - \frac{\hbar^2}{8}\sum_{\alpha}\mu_{\alpha\alpha} + V(Q) \; . \tag{3.49}$$

Üblicherweise wird man die Referenzkonfiguration so wählen, daß sie mit der Gleichgewichtskonfiguration übereinstimmt, also mit derjenigen Kernkonfiguration, in der die potentielle Energie $V(Q)$ ein Minimum annimmt.

3.2.2 Entwicklung und Reduktion des Hamilton-Operators

Entwickelt man die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ und die potentielle Energie $V(Q)$ um die Gleichgewichtskonfiguration in eine Taylor-Reihe der Normalkoordinaten Q_k, so geht der Hamilton-Operator der Kernbewegung über in eine Summe aus Operatoren $\hat{H}_{mn}$ $m$ter Potenz in den Vibrationsoperatoren und $n$ter Potenz in den Rotationsoperatoren:

$$\hat{H} = h\sum_{m,n}\hat{H}_{mn} \; . \tag{3.50}$$

Für die ersten Summanden erhält man explizit:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{20} &= \tfrac{1}{2}\sum_k \nu_k(\hat{p}_k^2 + q_k^2) \\
\hat{H}_{30} &= \tfrac{1}{6}\sum_{l,m,n} k_{lmn} q_l q_m q_n \\
\hat{H}_{40} &= \tfrac{1}{24}\sum_{k,l,m,n} k_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \sum_\alpha B_\alpha \hat{p}_\alpha^2 \\
\hat{H}_{21} &= -2\sum_{k,l} (\nu_l/\nu_k)^{1/2} q_k \hat{p}_l \sum_\alpha B_\alpha \zeta_{kl}^\alpha \hat{l}_\alpha \\
\hat{H}_{02} &= \sum_\alpha B_\alpha \hat{l}_\alpha^2 \\
\hat{H}_{12} &= \sum_{\alpha,\beta}\sum_k B_k^{\alpha,\beta} q_k \hat{l}_\alpha \hat{l}_\beta \\
\hat{H}_{22} &= \tfrac{3}{8}\sum_{\alpha,\beta,\gamma}\sum_{k,l} B_\gamma^{-1}(B_k^{\alpha\gamma}B_l^{\gamma\beta} + B_l^{\alpha\gamma}B_k^{\gamma\beta}) q_k q_l \hat{l}_\alpha \hat{l}_\beta \ .
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Hierin sind die Normalkoordinaten Q_k und ihre konjugierten Impulsoperatoren $\hat{P}_k$ durch dimensionslose Normalkoordinaten q_k und deren konjugierte Impulsoperatoren $\hat{p}_k$ ersetzt. Die kubischen und quartischen Kraftkonstanten k_{lmn} und k_{klmn} sind folglich definiert nach:

$$\begin{aligned}
k_{lmn} &= \frac{1}{h}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_l \partial q_m \partial q_n}\right)_0 \\
k_{klmn} &= \frac{1}{h}\left(\frac{\partial^4 V}{\partial q_k \partial q_l \partial q_m \partial q_n}\right)_0 \ ,
\end{aligned} \tag{3.52}$$

und für die Ableitungen $B_k^{\alpha,\beta}$ gilt:

$$B_k^{\alpha,\beta} = \frac{\hbar^2}{2h}\left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k}\right)_0 \ . \tag{3.53}$$

Schließlich bezeichnet ν_k die harmonische Frequenz der $k$ten Normalschwingung, und B_x, B_y und B_z sind die Rotationskonstanten der Gleichgewichtskonfiguration. Damit lassen sich die einzelnen Summanden wie folgt interpretieren: $\hat{H}_{20}$ beschreibt einen harmonischen Oszillator, $\hat{H}_{30}$ und $\hat{H}_{40}$ erfassen die Anharmonizität der Normalschwingungen. $\hat{H}_{02}$ beschreibt einen starren Rotator, $\hat{H}_{12}$ und $\hat{H}_{22}$ erfassen die Zentrifugalverzerrung und $\hat{H}_{21}$ erfaßt die Coriolis-Kopplung zwischen Vibration und Rotation. Für typische gewinkelte Moleküle konvergieren die Reihenentwicklungen von $\mu_{\alpha\beta}$ und $V(Q)$ sehr schnell, und bereits dieser minimale Satz von Summanden ist ausreichend, um zu einer zufriedenstellenden Beschreibung der Energieniveaus zu gelangen.

Nach Kontakttransformation ergibt sich aus den Operatoren $\hat{H}_{20}$, $\hat{H}_{30}$ und $\hat{H}_{40}$ als effektiver Hamilton-Operator für die Vibration eines nichtlinearen Moleküls:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{vib}} = {} & \tfrac{1}{2}\sum_k \nu_k(\hat{p}_k^2 + q_k^2) + \tfrac{1}{24}\sum_{k,l,m,n} k_{klmn} q_k q_l q_m q_n \\
& - \tfrac{1}{8}\sum_{k,l,m,n,r} k_{knr}k_{klm}\frac{2\nu_k\nu_l\nu_m q_n q_r \hat{p}_l \hat{p}_m + \nu_k\left(\nu_l^2+\nu_m^2-\nu_k^2\right) q_l q_m q_n q_r}{(\nu_k+\nu_l+\nu_m)(-\nu_k+\nu_l+\nu_m)(\nu_k-\nu_l+\nu_n)(\nu_k+\nu_l-\nu_m)} + \sum_\alpha B_\alpha \hat{p}_\alpha^2 \ .
\end{aligned} \tag{3.54}$$

In Frequenzeinheiten folgt für die Vibrationsenergie eines Moleküls vom Typ des asymmetrischen Kreisels, in dem nur nichtentartete Normalschwingungen auftreten:

$$E_{\text{vib}} = \sum_s \nu_s\left(v_s + \tfrac{1}{2}\right) + \sum_{s\geq s'} x_{ss'}\left(v_s + \tfrac{1}{2}\right)\left(v_{s'} + \tfrac{1}{2}\right) \ , \tag{3.55}$$

Die Konstanten $x_{ss'}$ sind komplizierte Funktionen der Kraftkonstanten und der harmonischen Frequenzen ν_s, deren explizite Form jedoch für die weiteren Betrachtungen nicht weiter relevant ist. Etwas komplexer sind die Verhältnisse im Fall eines Moleküls vom Typ des axialsymmetrischen Kreisels, in dem neben nichtentarteten auch zweifach entartete Normalschwingungen auftreten, da hier die in der Quantenzahl k erfaßte Komponente des Drehimpulses in Richtung der z-Achse nicht mehr rein rotatorisch ist, sondern auch Beiträge durch schwingungsinduzierte Drehimpulse beinhaltet, die in zusätzlichen Quantenzahlen l_t erfaßt sind. Zu den zugehörigen Vibrationsquantenzahlen v_t besteht die Beziehung:

$$l_t \;=\; -v_t, -v_t+2, \ldots, v_t-2, v_t \;, \tag{3.56}$$

und für die Vibrationsenergie erhält man:

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{vib}} = & \sum_s \nu_s (v_s + \tfrac{1}{2}) + \sum_{s \geq s'} x_{ss'} (v_s + \tfrac{1}{2})(v_{s'} + \tfrac{1}{2}) \\ & + \sum_t \nu_t (v_t + 1) \;+ \sum_{t \geq t'} x_{tt'} (v_t + 1)(v_{t'} + 1) \\ & + \sum_{s,t} x_{st} (v_s + \tfrac{1}{2})(v_t + 1) + \sum_{t \geq t'} g_{tt'} l_t l_{t'} \;. \end{aligned} \tag{3.57}$$

Sind insbesondere zwei zweifach entartete Normalschwingungen gleichzeitig angeregt, so sind zusätzlich noch Außerdiagonalelemente der Form:

$$\begin{aligned} & \langle l_t, l_{t'} |\, \hat{H}_{\mathrm{vib}} \,| l_t \pm 2, l_{t'} \mp 2 \rangle \\ & \quad = r_{tt'} \sqrt{(v_t + l_t + 1 \pm 1)\,(v_t - l_t + 1 \mp 1)\,(v_{t'} + l_{t'} + 1 \pm 1)\,(v_{t'} - l_{t'} + 1 \mp 1)} \end{aligned} \tag{3.58}$$

zu berücksichtigen. Die in diesen Matrixelementen zum Ausdruck kommende vibratorische l-Typ-Verdopplung läßt sich so interpretieren, daß etwa die Oszillation einer zweidimensionalen Knickschwingung nicht mehr in einem isotropen Kraftfeld erfolgt, sobald eine weitere zweidimensionale Knickschwingung angeregt ist.

Weiterhin erhält man nach einer Reihe aufwendiger Transformationen und Umformungen, die hier nicht im Detail nachvollzogen werden können, aus den Operatoren in Gleichung (3.51) in der Schreibweise eines zylindrischen Tensors schließlich folgenden effektiven Hamilton-Operator für die Rotation eines nichtlinearen Moleküls:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathrm{rot}} = & \Big\{ \tilde{B}_{200} \hat{l}^2 + \tilde{B}_{020} \hat{l}_z^2 + \tilde{T}_{400} (\hat{l}^2)^2 + \tilde{T}_{220} \hat{l}^2 \hat{l}_z^2 + \tilde{T}_{040} \hat{l}_z^4 \\ & \quad + \tilde{\Phi}_{600} (\hat{l}^2)^3 + \tilde{\Phi}_{420} (\hat{l}^2)^2 \hat{l}_z^2 + \tilde{\Phi}_{240} \hat{l}^2 \hat{l}_z^4 + \tilde{\Phi}_{060} \hat{l}_z^6 \Big\} \\ & + \tfrac{1}{2} \Big[\Big(\tilde{B}_{002} + \tilde{T}_{202} \hat{l}^2 + \tilde{T}_{022} \hat{l}_z^2 + \tilde{\Phi}_{402} (\hat{l}^2)^2 + \tilde{\Phi}_{222} \hat{l}^2 \hat{l}_z^2 + \tilde{\Phi}_{042} \hat{l}_z^4 \Big) , \Big(\hat{l}_+^2 + \hat{l}_-^2 \Big) \Big]_+ \\ & + \tfrac{1}{2} \Big[\Big(\tilde{T}_{004} + \tilde{\Phi}_{204} \hat{l}^2 + \tilde{\Phi}_{024} \hat{l}_z^2 \Big) , \Big(\hat{l}_+^4 + \hat{l}_-^4 \Big) \Big]_+ \\ & + \tilde{\Phi}_{006} \Big(\hat{l}_+^6 + \hat{l}_-^6 \Big) \;, \end{aligned} \tag{3.59}$$

wobei $[\hat{A}, \hat{B}]_+$ den Antikommutator $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ bezeichnet. Eine Besonderheit dieses Hamilton-Operators ist, daß grundsätzlich vier der Parameter nicht definiert sind. Für stark asymmetrische Moleküle setzt man in der *A-Reduktion* nach Watson [9–11]:

$$\tilde{T}_{004} = \tilde{\Phi}_{204} = \tilde{\Phi}_{024} = \tilde{\Phi}_{006} = 0 \;, \tag{3.60}$$

wodurch die letzten beiden Terme des Operators eliminiert werden. Demhingegen setzt man für fast symmetrische Moleküle in der *S-Reduktion* nach G. WINNEWISSER [12] und VAN EIJCK [13]:

$$\tilde{T}_{022} = \tilde{\Phi}_{222} = \tilde{\Phi}_{042} = \tilde{\Phi}_{024} = 0 \, . \tag{3.61}$$

3.2.3 Eigenwerte der Rotation eines nichtlinearen Moleküls

In der Basis eines symmetrischen Kreisels ergeben sich in A-Reduktion folgende Matrixelemente für die Rotation eines nichtlinearen Moleküls vom Typ des asymmetrischen Kreisels:

$$\begin{aligned}
&\langle J,k|\,\hat{H}^{(A)}\,|J,k\rangle \\
&\quad = \tfrac{1}{2}\left(B_x + B_y\right) J\left(J+1\right) + \left[B_z - \tfrac{1}{2}\left(B_x+B_y\right)\right] k^2 \\
&\quad - \Delta_J J^2 \left(J+1\right)^2 - \Delta_{Jk} J\left(J+1\right) k^2 - \Delta_k k^4 \\
&\quad + \Phi_J J^3 \left(J+1\right)^3 + \Phi_{Jk} J^2 \left(J+1\right)^2 k^2 + \Phi_{kj} J\left(J+1\right) k^4 + \Phi_k k^6
\end{aligned} \tag{3.62}$$

$$\begin{aligned}
&\langle J,k\pm 2|\,\hat{H}^{(A)}\,|J,k\rangle \\
&\quad = \Big\{ \tfrac{1}{4}\left(B_x - B_y\right) - \delta_J J\left(J+1\right) - \tfrac{1}{2}\delta_k \left[\,(k\pm 2)^2 + k^2\right] \\
&\quad + \tfrac{1}{2}\phi_J J^2 \left(J+1\right)^2 + \tfrac{1}{2}\phi_{Jk} J\left(J+1\right)\left[\,(k\pm 2)^2 + k^2\right] + \tfrac{1}{2}\phi_k \left[\,(k\pm 2)^4 + k^4\right] \Big\} \\
&\quad \cdot \sqrt{\left[J\left(J+1\right) - k\left(k\pm 1\right)\right] \cdot \left[J\left(J+1\right) - \left(k\pm 1\right)\left(k\pm 2\right)\right]} \, .
\end{aligned} \tag{3.63}$$

Wie im Fall des starren asymmetrischen Kreisels treten in A-Reduktion nur Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ auf und es liegt eine tridiagonale Matrix vor. Gleichzeitig hat die A-Reduktion jedoch den Nachteil, daß sie für fast symmetrische Moleküle, in denen die Rotationskonstante B_x nur wenig verschieden von der Rotationskonstante B_y ist, nur sehr bedingt geeignet ist.

In S-Reduktion ergeben sich hingegen wieder in der Basis eines symmetrischen Kreisels Diagonalelemente der Form:

$$\begin{aligned}
&\langle J,k|\,\hat{H}^{(S)}\,|J,k\rangle \\
&\quad = \tfrac{1}{2}\left(B_x + B_y\right) J\left(J+1\right) + \left[B_z - \tfrac{1}{2}\left(B_x+B_y\right)\right] k^2 \\
&\quad - D_J J^2 \left(J+1\right)^2 - D_{Jk} J\left(J+1\right) k^2 - D_k k^4 \\
&\quad + H_J J^3 \left(J+1\right)^3 + H_{Jk} J^2 \left(J+1\right)^2 k^2 + H_{kJ} J\left(J+1\right) k^4 + H_k k^6 \, ,
\end{aligned} \tag{3.64}$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ der Form:

$$\begin{aligned}
&\langle J,k\pm 2|\,\hat{H}^{(S)}\,|J,k\rangle \\
&\quad = \left[\tfrac{1}{4}\left(B_x - B_y\right) + d_1 J\left(J+1\right) + h_1 J^2 \left(J+1\right)^2\right] \cdot \sqrt{f_1} \, ,
\end{aligned} \tag{3.65}$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$ der Form:

$$\begin{aligned}
&\langle J,k\pm 4|\,\hat{H}^{(S)}\,|J,k\rangle \\
&\quad = \left[d_2 + h_2 J\left(J+1\right)\right] \cdot \sqrt{f_2}
\end{aligned} \tag{3.66}$$

und Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 6$ der Form:

$$\begin{aligned}&\langle J, k \pm 6 | \hat{H}^{(S)} | J, k \rangle \\ &\quad = h_3 \cdot \sqrt{f_3}\,,\end{aligned} \tag{3.67}$$

wobei die Funktionen f_n definiert sind nach:

$$f_n = \left[J(J+1) - k(k \pm 1)\right] \cdot \ldots \cdot \left[J(J+1) - (k \pm (2n-1))(k \pm 2n)\right]\,. \tag{3.68}$$

Vergleicht man die Diagonalelemente und die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ mit denjenigen des fast prolaten Kreisels in der Wang-Reduktion, wie sie in Gleichung (3.38) und (3.39) angegeben sind, so zeigt sich, daß im Grunde genommen nur Terme höherer Ordnung in J und in k, Zentrifugalverzerrungsterme also, hinzugekommen sind. Anders als bei der A-Reduktion treten jedoch zusätzlich Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$ und $\Delta k = \pm 6$ auf. Die Vibrationsabhängigkeit der Rotationskonstanten B_x, B_y und B_z ist unabhängig von der Reduktion gegeben durch:

$$B^v_\beta = B^e_\beta - \sum_s \alpha^\beta_s \left(v_s + \tfrac{1}{2}\right)\,. \tag{3.69}$$

Für die Rotation eines nichtlinearen Moleküls vom Typ des axialsymmetrischen Kreisels erhält man neben Diagonalelementen der Form:

$$\begin{aligned}&\langle J, k | \hat{H}_{\mathrm{rot}} | J, k \rangle \\ &\quad = B_x J(J+1) + (B_z - B_x) k^2 \\ &\quad - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{Jk} J(J+1) k^2 - D_k k^4 \\ &\quad + H_J J^3 (J+1)^3 + H_{Jk} J^2 (J+1)^2 k^2 + H_{kJ} J(J+1) k^4 + H_k k^6\end{aligned} \tag{3.70}$$

auch symmetrieabhängige Außerdiagonalelemente, die zu einer kleinen Aufspaltung bestimmter Rotationsniveaus führen. So ist in Molekülen mit dreizähliger Symmetrieachse die Entartung der Niveaus mit $|k| = 3$, in Molekülen mit vierzähliger Symmetrieachse die der Niveaus mit $|k| = 4$ aufgehoben. Ist ferner eine zweidimensionale Knickschwingung angeregt, so geht obige Gleichung bedingt durch den schwingungsinduzierten Drehimpuls über in:

$$\begin{aligned}&\langle J, k | \hat{H}_{\mathrm{rot}} | J, k \rangle \\ &\quad = B_x \left[J(J+1) - k^2\right] + B_z \lambda^2 \\ &\quad - D^J \left[J(J+1) - k^2\right]^2 - D^{Jk} \left[J(J+1) - k^2\right] \lambda^2 - D^k \lambda^4 \\ &\quad + \ldots\,,\end{aligned} \tag{3.71}$$

wobei λ die Quantenzahl der um den schwingungsinduzierten Drehimpuls bereinigten Komponente des Drehimpulses in Richtung der z-Achse bezeichnet. Zusätzlich erzeugt der schwingungsinduzierte Drehimpuls auch Außerdiagonalelemente:

$$\begin{aligned}&\langle l_t + 1, k + 1 | \hat{H}_{\mathrm{rot}} | l_t - 1, k - 1 \rangle \\ &\quad = \tfrac{1}{4} q_t^+ \sqrt{(v_t + 1)^2 - l_t^2} \cdot \sqrt{\left[J(J+1) - k(k+1)\right] \cdot \left[J(J+1) - k(k-1)\right]}\,,\end{aligned} \tag{3.72}$$

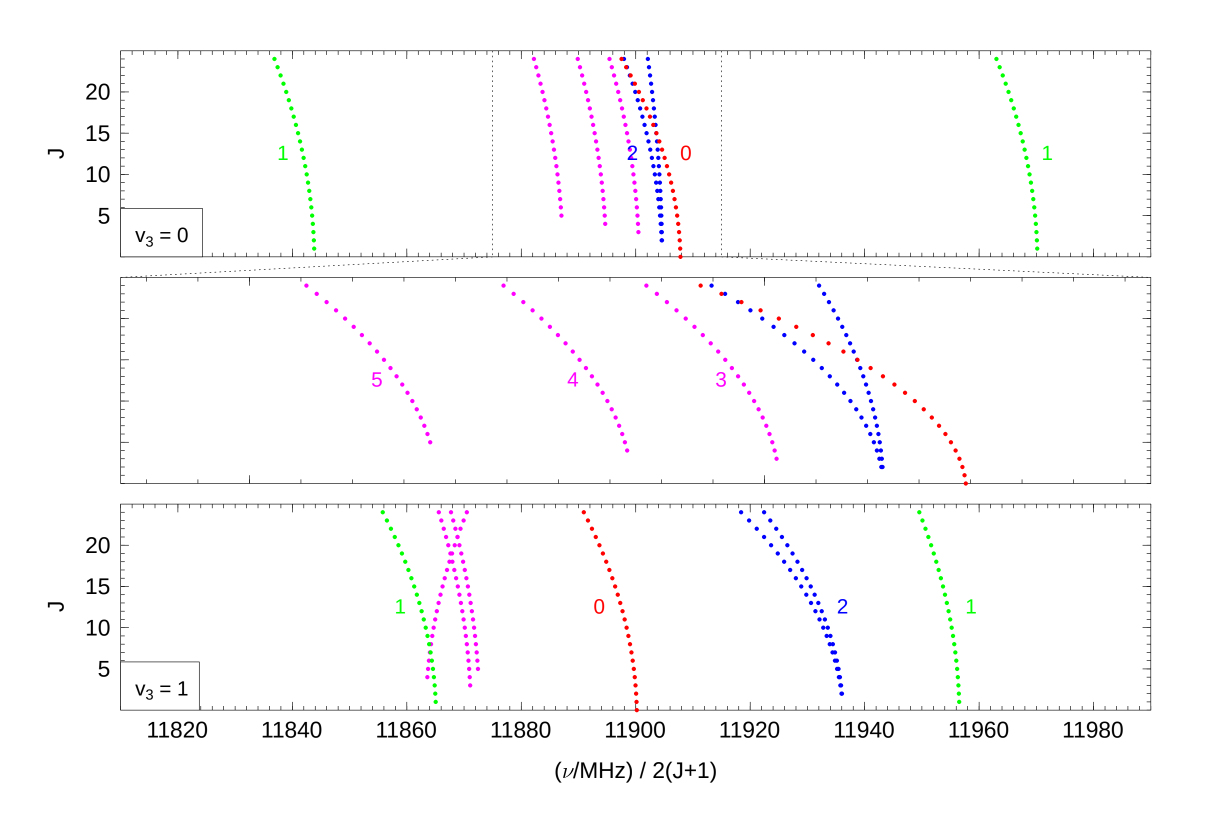

Abbildung 3.2 FORTRAT-Diagramm des a-Typ-Rotationsspektrums von HN_3. Oben sind die ersten ${}^qR_{k_a}$-Zweige im Grundzustand, unten die entsprechenden ${}^qR_{k_a}$-Zweige im ersten angeregten Zustand der Knickschwingung ν_3 um $1\,270\,\mathrm{cm}^{-1}$ gezeigt, wobei die pseudo-Quantenzahl k_a jeweils neben den Serien angegeben ist. Berechnet mit den Konstanten in [14].

womit die Entartung zwischen Rotationsniveaus mit betraglich gleicher Drehimpulsquantenzahl l_t aufgehoben wird. Dieser Effekt läßt sich als eine Folge der unterschiedlichen Orientierung von Rotationsachse und Schwingungsebene verstehen: Je nachdem, ob die Knickschwingung parallel oder orthogonal zur Rotationsachse erfolgt, sind unterschiedliche effektive Trägheitsmomente wirksam. Hinzu kommt, daß nur im Fall der Knickschwingung senkrecht zur Rotationsachse eine Coriolis-Wechselwirkung mit anderen Normalschwingungen induziert werden kann.

Für die Rotationsübergänge eines nichtlinearen Moleküls gelten weiterhin die in Gleichung (3.42) und (3.43) angegebenen Auswahlregeln, die sich auch auf Rotations-Vibrationsübergänge übertragen lassen. Außerdem können durch die Zentrifugalverzerrung mitunter auch Übergänge beobacht werden, die im starren Rotator verboten wären, so etwa schwache Rotationsübergänge unpolarer Moleküle.

Für gewinkelte Kettenmoleküle vom Typ des fast prolaten Kreisels mit Spiegelebene ist sicherlich die auf der WANG-Reduktion aufbauende S-Reduktion der Ansatz der Wahl. Aus Symmetriegründen können bei einem solchen Molekül nur a-Typ- und b-Typ-Übergänge auftreten, und weiterhin wird man nur a-Typ-Übergänge mit $\Delta k_a = 0$ und $\Delta k_c = \pm 1$ sowie b-Typ-Übergänge mit $\Delta k_a = \pm 1$ und $\Delta k_c = \pm 1$ beobachten können, wobei letztere zumeist weniger intensiv sind. In Abbildung 3.2 ist das a-Typ-Rotationsspektrum eines typischen Vertreters dieser Moleküle, der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3, als FORTRAT-Diagramm wiedergegeben. Im oberen und vor allem im mittleren Diagramm sieht man sehr deutlich die im wesentlichen quadratische

Abhängigkeit der reduzierten Übergangsfrequenzen von der pseudo-Quantenzahl k_a, wie sie mit $k^2 = k_a^2$ in den Diagonalelementen der S-Reduktion in Form des Terms $-D_{Jk}J\,(J+1)\,k^2$ beschrieben ist. Mit einer positiven Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{Jk} erfolgt die Verschiebung hierbei zu niedrigeren Frequenzen. Wie nach dem in Zusammenhang mit der WANG-Reduktion über die Asymmetrie-Aufspaltung Gesagten zu erwarten, sind die reduzierten Übergangsfrequenzen für $k_a = 1$ im wesentlichen symmetrisch aufgespalten, wohingegen sich die reduzierten Übergangsfrequenzen für $k_a = 2$ erst bei höheren Rotationsquantenzahlen merklich, dann aber rasch zunehmend unterscheiden. Anhand der Krümmung der Serien läßt sich zudem erkennen, daß diese Aufspaltung durch Wechselwirkung eines der beiden $k_a = 2$ -Niveaus mit dem entsprechenden $k_a = 0$ -Niveau hervorgerufen wird. Wie man im unteren Diagramm deutlich sieht, gehen diese Regelmäßigkeiten jedoch im ersten angeregten Zustand der HNN-Knickschwingung ν_3 durch zufällige Resonanzen teilweise verloren.

3.3 Lineare Kettenmoleküle als rotierende Systeme

Im ersten Teil dieses Abschnitts sollen kurz verschiedene Ansätze zur Ableitung effektiver Hamilton-Operatoren für lineare Moleküle diskutiert werden. Danach werden die resultierenden Matrixelemente für die beiden wichtigsten Spezialfälle vorgestellt, und abschließend soll anhand des 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S das Rotationsspektrum eines linearen Kettenmoleküls besprochen werden.

3.3.1 Der Hamilton-Operator eines linearen Moleküls

Zur Ableitung effektiver Hamilton-Operatoren für lineare Moleküle sind eine Reihe von Ansätzen praktikabel. In der älteren Literatur[1] wird ein lineares Molekül durchweg als Spezialfall eines axialsymmetrischen Moleküls behandelt, in dem die Komponente des Drehimpulses in Richtung der Vorzugsachse vollständig schwingungsinduziert ist, in dem also die Quantenzahl k gleich der Summe aller individuellen Quantenzahlen l_t ist. Die Beziehungen für die Vibrationsenergie eines linearen Moleküls können damit unmittelbar Gleichung (3.56) und (3.57) entnommen werden, und die Matrixelemente der Rotation lassen sich direkt aus Gleichung (3.71) und (3.72) ableiten. Insbesondere tritt damit auch in einem linearen Molekül vibratorische l-Typ-Verdopplung auf, und ebenso sind die Rotationsniveaus mit $|l_t| > 0$ aufgespalten.

Als Alternative dazu kann man effektive Hamilton-Operatoren für lineare Moleküle analog den effektiven Hamilton-Operatoren für nichtlineare Moleküle auch von Grund auf ableiten. Unter Vernachlässigung der Beiträge der Elektronen erhält man entsprechend Gleichung (3.45) für die klassische kinetische Energie eines linearen Moleküls:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-5} P_k^2 + \mu \left[\left(J_x - p_x \right)^2 \left(J_y - p_y \right)^2 \right] \;, \qquad (3.73)$$

woraus von WATSON folgender isomorpher Hamilton-Operator der Kernbewegung abgeleitet wurde [16]:

$$\hat{H}_{(\mathrm{Kern})} = \frac{\mu}{2} \left[\left(\hat{J}_x - \hat{p}_x \right)^2 + \left(\hat{J}_y - \hat{p}_y \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5} \hat{P}_k^2 + V(Q) \;. \qquad (3.74)$$

[1] Als Beispiel sei auf die sehr ausführliche Abhandlung von NIELSEN [15] verwiesen.

Da die weitere Entwicklung dieses Hamilton-Operators jedoch letztlich wieder zu genau denselben Ergebnissen führt, soll hierauf nicht mehr näher eingegangen werden.

Beiden Ansätzen gemeinsam ist, daß die Beziehungen der Konstanten der resultierenden effektiven Hamilton-Operatoren zu den fundamentalen physikalischen Größen des Moleküls, zu Kernabständen und Kraftkonstanten im Prinzip explizit bekannt bleiben, wenngleich die Ausdrücke mitunter so kompliziert sind, daß etwa im vorangegangenen Abschnitt wenn möglich auf ihre Wiedergabe verzichtet wurde. In einem weiteren Ansatz, der 1985 von YAMADA, BIRSS und ALIEV verfolgt wurde [17, 18], wird diese Anbindung bewußt aufgegeben und ein effektiver Hamilton-Operator für lineare Moleküle allein auf der Grundlage allgemeiner Symmetriebedingungen abgeleitet. Im einzelnen sind dies die Hermitizität des Operators, die Zeitumkehrbarkeitssymmetrie und die Symmetrie des Moleküls, d.h. im allgemeinen die Punktgruppe $C_{\infty v}$, woraus sich folgende allgemeine Regeln ergeben:

1. Rein vibratorische Operatoren, die nur eine Knickschwingung beinhalten, sind vollständig diagonal in der Quantenzahl l_t.
2. Rein vibratorische Operatoren, die mehr als eine Knickschwingung beinhalten, können außerdiagonal in den individuellen Quantenzahlen l_t sein, sind jedoch immer diagonal in deren Summe k. [2]
3. Rein rotatorische Operatoren sind diagonal in k.
4. Vibrations-Terme, die Knickschwingungs-Operatoren in ungerader Potenz enthalten, verschwinden ebenso wie Rotations-Vibrations-Terme, die eine ungerade Anzahl von Knickschwingungs- und Rotations-Operatoren enthalten.
5. In einem Rotations-Vibrations-Term zieht eine Veränderung in k durch den vibratorischen Teil immer eine Veränderung in k durch den rotatorischen Teil nach sich.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, daß in der Reihenentwicklung des Hamilton-Operators gemäß Gleichung (3.50) relativ leicht auch Operatoren $\hat{H}_{mn}$ höherer Potenzen in den Vibrations- und Rotationsoperatoren erfaßt werden können. Berücksichtigt man Operatoren bis zur Größenordnung $\kappa^{10}T_v$ nach OKA [19], also bis $m + 2n - 2 = 10$, und faßt die Operatoren nach ihrer physikalischen Bedeutung zusammen, so erhält man für den Operator $\hat{H}_d$, der alle in den individuellen Quantenzahlen l_t diagonalen Beiträge erfaßt:

$$\begin{aligned}\hat{H}_d = \; & G_v + \sum_{t\le t'} x_{l(tt')}\hat{p}_{z(t)}\hat{p}_{z(t')} \\ & + \big[B_v + \sum_{t\le t'} d_{Jl(tt')}\hat{p}_{z(t)}\hat{p}_{z(t')}\big]\,(\hat{J}^2-\hat{J}_z^2) \\ & - \big[D_v + \sum_{t\le t'} h_{Jl(tt')}\hat{p}_{z(t)}\hat{p}_{z(t')}\big]\,(\hat{J}^2-\hat{J}_z^2)^2 \\ & + H_v\,(\hat{J}^2-\hat{J}_z^2)^3\,,\end{aligned} \tag{3.75}$$

für den Operator $\hat{H}_0$ der vibratorischen l-Typ-Verdopplung:

$$\hat{H}_0 = \sum_{t<t'} (r_{tt'} + r_{tt'J}\hat{J}^2 + r_{tt'JJ}\hat{J}^4)\,(\hat{L}_{++(i)}\hat{L}_{--(j)} + \hat{L}_{--(i)}\hat{L}_{++(j)})\,, \tag{3.76}$$

[2] In älteren Arbeiten wird für die Summe der individuellen Quantenzahlen l_t das Symbol l verwendet. Aus Gründen der Konsistenz sollen hier für die effektiven Konstanten noch die alten Bezeichnungen beibehalten werden. Das Symbol l wird hingegen an einigen Stellen für den *Betrag* der Quantenzahl k verwendet.

für den Operator $\hat{H}_2$ der rotatorischen l-Typ-Aufspaltung:

$$\begin{aligned}\hat{H}_2 = {} & \tfrac{1}{2} \sum_t (q_t + q_{tJ} \hat{J}^2)\,(\hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2) \\ & + \sum_{t,t'} q_{tt'} \left[\hat{L}_{++(t)} (\hat{L}_{--(t')})^2 \hat{J}_+^2 + \hat{L}_{--(t)} (\hat{L}_{++(t')})^2 \hat{J}_-^2\right] \\ & + \tfrac{1}{4} \sum_t \Big[\sum_{t' \leq t''} q_{tl(t't'')} \hat{p}_{z(t')} \hat{p}_{z(t'')}, \hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2 \Big]_+ \ ,\end{aligned} \tag{3.77}$$

und für den Operator $\hat{H}_4$ der $\Delta k = \pm 4$ -Wechselwirkung:

$$\hat{H}_4 = \sum_{t \leq t'} u_{tt'} (\hat{L}_{++(t)} \hat{L}_{++(t')} \hat{J}_-^4 + \hat{L}_{--(t)} \hat{L}_{--(t')} \hat{J}_+^4) \ . \tag{3.78}$$

Die hier verwendeten Operatoren $\hat{L}_{\pm\pm}$ ergeben sich aus den Schrittoperatoren $q_\pm$ und $\hat{p}_\pm$ nach:

$$\hat{L}_{\pm\pm} = \tfrac{1}{4}\,(q_\pm - i\hat{p}_\pm)\,(q_\pm + i\hat{p}_\pm) \ . \tag{3.79}$$

3.3.2 Eigenwerte der Rotation eines linearen Moleküls

Wählt man die Produkte aus den Wellenfunktionen eines symmetrischen Kreisels und den Wellenfunktionen eines zweidimensionalen isotrop-harmonischen Oszillators als Basis, so erhält man für den Fall lediglich einer angeregten Knickschwingung t aus dem effektiven Hamilton-Operator nach Yamada *et al.* mit $k = l_t$ für die Diagonalelemente:

$$\begin{aligned}\langle k |\, \hat{H}\, | k \rangle = {} & G_v + x_l k^2 + y_l k^4 + z_l k^6 + \left[B_v + d_{Jl} k^2 + h_{lJ} k^4\right] f(k,k) \\ & - \left[D_v + h_{Jl} k^2\right] f(k,k)^2 + H_v\, f(k,k)^3 \ ,\end{aligned} \tag{3.80}$$

für die Außerdiagonalelemente der rotatorischen l-Typ-Aufspaltung:

$$\begin{aligned}\langle k |\, \hat{H}\, | k+2 \rangle = {} & \tfrac{1}{4}\left[q_t + q_{tJ} J\,(J+1) + q_{tl}\,(k+1)^2\right] \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k)\,(v_t + k + 2)}\; f(k, k+2) \ ,\end{aligned} \tag{3.81}$$

und für die Außerdiagonalelemente der $\Delta k = \pm 4$ -Wechselwirkung:

$$\begin{aligned}\langle k |\, \hat{H}\, | k+4 \rangle = {} & \tfrac{1}{4} u_{tt} \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k - 2)\,(v_t - k)\,(v_t + k + 2)\,(v_t + k + 4)}\; f(k, k+4) \ .\end{aligned} \tag{3.82}$$

Die Funktionen $f(k,k)$, $f(k, k \pm 2)$ und $f(k, k \pm 4)$ sind hierbei definiert nach:

$$\begin{aligned} f(k,k) &= J\,(J+1) - k^2 \\ f(k, k \pm 2) &= \sqrt{[J\,(J+1) - k\,(k \pm 1)] \cdot [J\,(J+1) - (k \pm 1)\,(k \pm 2)]} \\ f(k, k \pm 4) &= f(k, k \pm 2) \cdot f(k \pm 2, k \pm 4) \ .\end{aligned} \tag{3.83}$$

Verglichen mit denjenigen Ausdrücken, die sich aus Gleichung (3.57) sowie Gleichung (3.71) und (3.72) für ein lineares Molekül ableiten lassen, treten für die k-Abhängigkeit der Vibrationsenergie zusätzlich zu dem quadratischen Term auch ein quartischer und ein sextischer Term auf. Ferner ist jetzt auch eine k-Abhängigkeit der Rotationskonstante und der Zentrifugalverzerrungskonstante erfaßt, ebenso eine k-Abhängigkeit und eine J-Abhängigkeit der Konstante der rotatorischen l-Typ-Aufspaltung. Schließlich treten zusätzlich nichtverschwindende Matrixelemente mit $\Delta k = \pm 4$ auf.

Vernachlässigt man einmal die zuletzt genannten Matrixelemente, so liegt eine Situation vor, die formal sehr derjenigen im asymmetrischen Kreisel und insbesondere derjenigen im fast prolaten Kreisel ähnelt, wie sie eingehend in Abschnitt 3.1.3 beschrieben wurde: In beiden Fällen erhält man eine tridiagonale Matrix in den Drehimpulsquantenzahlen l_t bzw. k. Für die rotatorische l-Typ-Aufspaltung läßt sich daher unmittelbar ableiten, daß in Analogie zur Asymmetrie-Aufspaltung die Aufspaltung der $|l_t| = 2$ -Rotationsniveaus durch eine notwendige Resonanz mit dem entsprechenden $|l_t| = 0$ -Rotationsniveau erzeugt wird, wohingegen die Aufspaltung der $|l_t| = 1$ -Rotationsniveaus direkt aus einer notwendigen Resonanz zwischen den beiden Rotationsniveaus resultiert. Anzumerken ist noch, daß man unter Vernachlässigung höherer Terme für diesen Fall mit

$$\Delta_l^{(|l_t|=1)} = \tfrac{1}{2} q_t \, (v_t + 1) \, J \, (J+1) \tag{3.84}$$

einen Ausdruck erhält, der formal sehr demjenigen für die Asymmetrie-Aufspaltung der $|k| = 1$ -Rotationsniveaus im fast prolaten Kreisel ähnelt, wie er in Gleichung (3.41) angegeben ist.

Ist zusätzlich eine weitere Knickschwingung t' einfach angeregt, so ist neben der Quantenzahl k noch die Quantenzahl $l_{t'}$ zu berücksichtigen, die die Werte 1 und -1 annehmen kann, und man erhält für die Diagonalelemente:

$$\begin{aligned} \langle 1,k| \, \hat{H} \, |1,k\rangle = {} & G_v + x_{l(t't')} + x_{l(t't)} \, (k-1) + x_{l(tt)} \, (k-1)^2 + \left[B_v + d_{Jl} k^2\right] f(k,k) \\ & - \left[D_v + h_{Jl} k^2\right] f(k,k)^2 + H_v \, f(k,k)^3 \; , \end{aligned} \tag{3.85}$$

für die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1,k| \, \hat{H} \, |1,k+2\rangle = {} & \tfrac{1}{4}\left[q_t + q_{tJ} J \, (J+1) + q_{tl} \, (k+1)^2\right] \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k + 1) \, (v_t + k + 1)} \, f(k,k+2) \; , \end{aligned} \tag{3.86}$$

und für die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$:

$$\begin{aligned} \langle 1,k| \, \hat{H} \, |1,k+4\rangle = {} & \tfrac{1}{4} u_{tt} \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k - 1) \, (v_t - k + 1) \, (v_t + k + 1) \, (v_t + k + 3)} \, f(k,k+4) \; , \end{aligned} \tag{3.87}$$

wobei für die Funktionen $f(k,k)$, $f(k,k \pm 2)$ und $f(k,k \pm 4)$ weiterhin die Definitionen aus Gleichung (3.83) gelten. Ferner treten in diesem Fall noch zusätzliche Außerdiagonalelemente auf, im einzelnen Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{t'} = \mp 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1,k| \, \hat{H} \, |-1,k\rangle = {} & \tfrac{1}{2}\left[r_{t't} + r_{t'tJ} J \, (J+1) + r_{t'tJJ} J^2 \, (J+1)^2\right] \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k + 1) \, (v_t + k + 1)} \; , \end{aligned} \tag{3.88}$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{t'} = \mp 2$ und $\Delta k = \mp 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1,k| \, \hat{H} \, |-1,k-2\rangle = {} & \tfrac{1}{2}\left[q_{t'} + q_{t'J} J \, (J+1) + q_{t'l} \, (k-1)^2\right] \\ & \cdot f(k,k-2) \; , \end{aligned} \tag{3.89}$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{t'} = \mp 2$ und $\Delta k = \pm 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1,k| \, \hat{H} \, |-1,k+2\rangle = {} & \tfrac{1}{4} q_{t't} \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k - 1) \, (v_t - k + 1) \, (v_t + k + 1) \, (v_t + k + 3)} \, f(k,k+2) \; , \end{aligned} \tag{3.90}$$

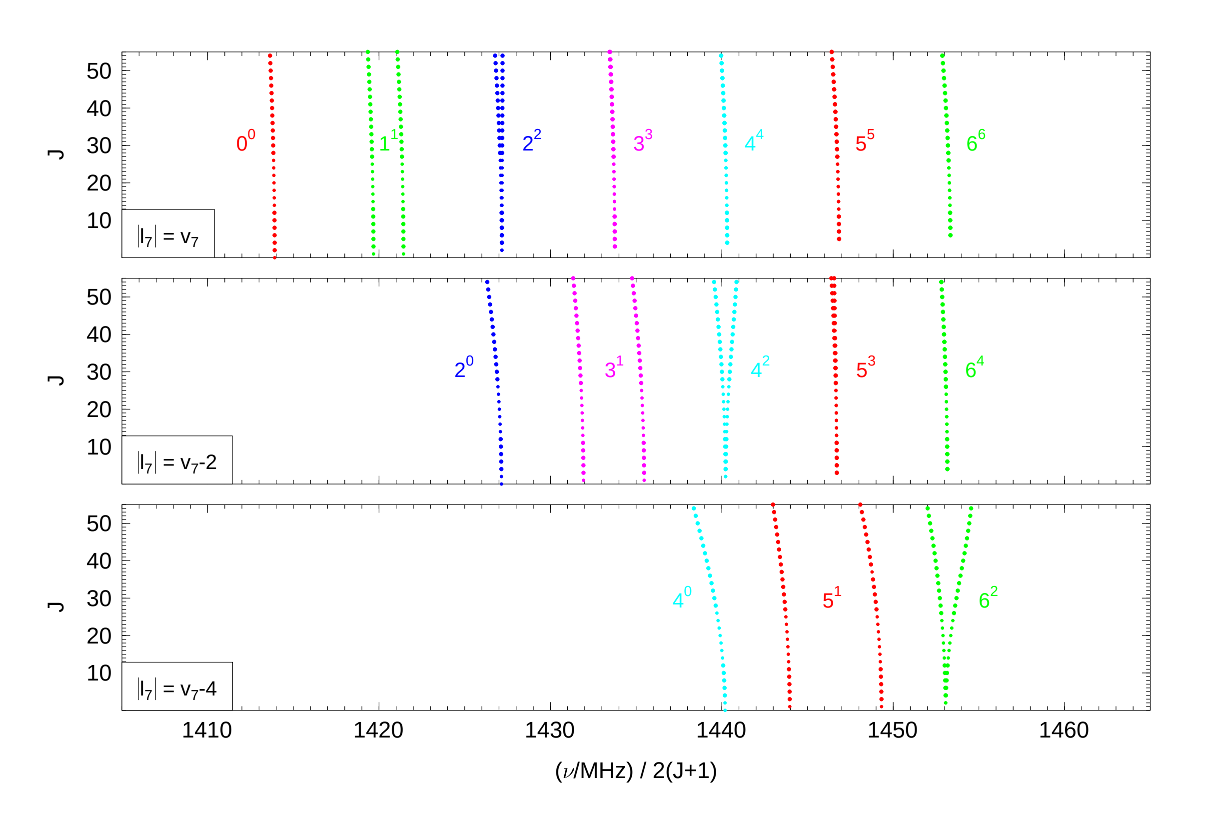

Abbildung 3.3 Fortrat-Diagramm des Rotationsspektrums von OC_3S. Eine Farbe repräsentiert jeweils einen Anregungszustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7; neben den Serien sind jeweils die Quantenzahl v_7 und der Betrag der Quantenzahl l_7 in der Form $v_7^{|l_7|}$ angegeben. Erstellt unter Verwendung der Angaben in [20].

und Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{t'} = \mp 2$ und $\Delta k = \mp 4$:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \, \hat{H} \, | {-1}, k-4 \rangle = \; & \tfrac{1}{2} u_{t't} \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k + 3)\,(v_t + k - 1)}\, f(k, k-4) \; . \end{aligned} \tag{3.91}$$

In den Matrixelementen (3.88) ist die vibratorische l-Typ-Verdopplung erfaßt, die Matrixelemente (3.89) und (3.90) beschreiben zusammen mit den Matrixelementen (3.86) die rotatorische l-Typ-Aufspaltung und die Matrixelemente (3.91) zusammen mit den Matrixelementen (3.87) die $\Delta k = \pm 4$-Wechselwirkung.

In Abbildung 3.3 ist das Rotationsspektrum eines typischen linearen Kettenmoleküls, des 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S in diversen angeregten Zuständen der niedrigliegenden CCC-Knickschwingung ν_7 in Gestalt eines Fortrat-Diagramms wiedergegeben. Anhand der gezeigten Diagramme läßt sich sehr schön die fast lineare Abhängigkeit der reduzierten Übergangsfrequenzen von der Quantenzahl v_7 der Vibration erkennen, wobei die Verschiebung durch die Kontraktion des Moleküls zu höheren Frequenzen hin erfolgt. Dieser Verschiebung untergeordnet ist eine im wesentlichen quadratische Abhängigkeit der reduzierten Übergangsfrequenzen von der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses, wie sie mit $k = l_7$ in den Diagonalelementen des effektiven Hamilton-Operators nach Yamada *et al.* in der Summe $B_v + d_{Jl}k^2 + h_{Jl}k^4$ erfaßt ist. Analog der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 sind auch hier die reduzierten Übergangsfrequenzen für $|l_7| = 1$ im wesentlichen symmetrisch aufgespalten, wobei diese rotatorische

l-Typ-Verdopplung jetzt aber von der Quantenzahl v_7 abhängt, proportional zu (v_7+1) ist. Diese Vibrationsabhängigkeit findet sich auch bei der l-Typ-Resonanz, der zunehmenden Aufspaltung der reduzierten Übergangsfrequenzen für $|l_7| \geq 2$ bei höheren Rotationsquantenzahlen. Insbesondere für $|l_7| = 2$ lassen sich auch hier recht deutlich die oben angesprochenen Wechselwirkungen ausmachen, die für die l-Typ-Resonanz verantwortlich sind. Abschließend sei noch angemerkt, daß die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme der Nomenklatur eines gewinkelten Moleküls entspricht: Mit $|l_7| = k_a$ entspricht das obere Diagramm dem Grundzustand, das mittlere dem ersten angeregten Zustand und das untere dem zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCC-Knickschwingung.

3.4 Alternative Ansätze zur Beschreibung von Kettenmolekülen

Ungeachtet einiger Parallelitäten sind die oben skizzierten, nach dem Standardverfahren abgeleiteten effektiven Hamilton-Operatoren für nichtlineare Moleküle vom Typ des fast prolaten Kreisels und für lineare Moleküle grundsätzlich verschieden: Im ersten Fall treten nur eindimensionale, nicht-entartete Knickschwingungen auf, wohingegen im zweiten Fall ausschließlich zweidimensionale, zweifach entartete Knickschwingungen vorkommen. Als Konsequenz daraus ist in einem linearen Molekül die Komponente des Drehimpulses in Richtung der z-Achse vollständig schwingungsinduziert, in einem nichtlinearen Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels ist sie hingegen rein rotatorisch[3]. Dem läßt sich unmittelbar entnehmen, daß das Standardverfahren bei der Beschreibung ausgeprägt quasilinearer Moleküle versagen muß. Im folgenden soll hierauf zunächst näher eingegangen werden, bevor einige alternative Ansätze diskutiert werden sollen. Als Leitfaden hierfür wurde neben den Originalartikeln vor allem der Übersichtsartikel von BUNKER [21] herangezogen.

3.4.1 Das Versagen konventioneller Ansätze für quasilineare Kettenmoleküle

Bedingt durch die stark anharmonische Knickschwingung großer Amplitude konvergieren die in Abschnitt 3.2.2 diskutierten Reihenentwicklungen der Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ und der potentiellen Energie $V(Q)$ um die Gleichgewichtskonfiguration für ein ausgeprägt quasilineares Molekül nur sehr schlecht. Damit sind die oben in Gleichung (3.54) und (3.59) vorgestellten effektiven Hamilton-Operatoren vollkommen unzureichend. Auch erweist es sich als unzweckmäßig, zusätzliche Terme höherer Ordnung hinzuzufügen, bis eine zufriedenstellende Beschreibung der experimentellen Daten erhalten wird: In Anbetracht des immensen algebraischen Aufwandes müßte dazu in jedem Fall der Bezug zu fundamentalen physikalischen Größen des Moleküls, also insbesondere auch zur Potentialfunktion aufgegeben werden, und, sehr viel schwerwiegender, die aus den experimentellen Daten bestimmten effektiven Konstanten eines solchen Ansatzes wären nur sehr bedingt für Extrapolationen brauchbar.

Vielmehr ist es stattdessen notwendig, das in Abschnitt 3.2.1 eingeführte Konzept einer starren Referenzkonfiguration aufzugeben und die Referenzkonfiguration an die Knickschwingung großer Amplitude zu koppeln. Auf diese Weise gelangt man zu einer exakten Beschreibung dieser Knickschwingung, wohingegen die anderen Normalschwingungen bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems in der üblichen Weise über Reihenentwicklungen beschrieben werden können.

[3]Strenggenommen treten bedingt durch die Coriolis-Wechselwirkung auch hier kleine schwingungsinduzierte Beiträge auf.

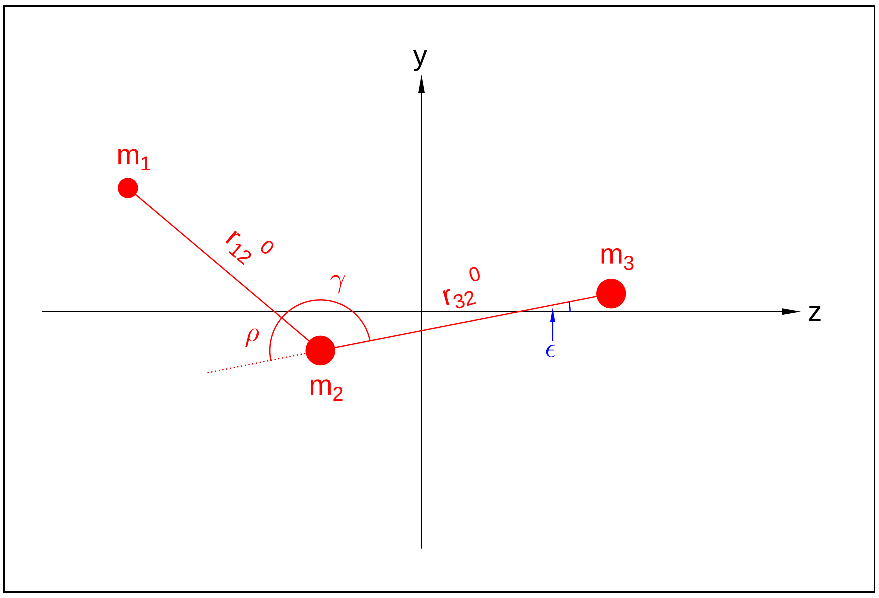

Abbildung 3.4 Referenzkonfiguration eines dreiatomigen Moleküls im molekülfesten Koordinatensystem. Der Ursprung des Koordinatensystems fällt mit dem Schwerpunkt der Kerne zusammen. Zeichnung in Anlehnung an [22].

Deren Koeffizienten hängen jetzt allerdings von der Knickschwingung großer Amplitude ab. Für dreiatomige Moleküle wurde ein entsprechender Hamilton-Operator 1970 von Hougen, Bunker und Johns vorgestellt [22].

3.4.2 Der Hamilton-Operator nach Hougen, Bunker und Johns

In der Ableitung des Hamilton-Operators nach Hougen *et al.* wird die Referenzkonfiguration über zwei feste Bindungslängen r_{12}^0 und r_{32}^0 und einen variablen Bindungswinkel $\gamma \equiv \pi - \rho$ beschrieben; die Referenzkonfiguration ist also eine Funktion des Bindungswinkels γ bzw. seines Komplements ρ. Folglich gilt mit $S_1 = r_{12} - r_{12}^0$ und $S_3 = r_{32} - r_{32}^0$ für die potentielle Energie V der Kernbewegung:

$$V \;=\; V_0(\rho) + \sum_i K_i(\rho) S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij}(\rho) S_i S_j + \ldots \; . \tag{3.92}$$

Da die Gleichgewichtsabstände der Kerne geringfügig von ρ abhängen, kann man den Beitrag der linearen Terme durch geeignete Wahl von r_{12}^0 und r_{32}^0 zwar minimieren, jedoch nicht vollständig zum Verschwinden bringen.

Weiterhin wird ein molekülfestes Koordinatensystem x, y, z relativ zur Referenzkonfiguration dergestalt definiert, daß alle Kerne in der yz-Ebene liegen und daß der Ursprung des Koordinatensystems mit dem Schwerpunkt der Kerne zusammenfällt. Ferner wird der Winkel ϵ zwischen der r_{32}^0-Achse und der z-Achse so bestimmt, daß der Gesamtdrehimpuls der Referenzkonfiguration in Bezug auf das molekülfeste Koordinatensystem verschwindet. Zur Erläuterung mag Abbildung 3.4 dienen.

Für die kinetische Energie der Kernbewegung erhält man damit folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} 2T = {} & \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \dot{\rho}^2 \left(\tfrac{d\mathbf{a}}{d\rho}\right)^T \mathbf{M} \left(\tfrac{d\mathbf{a}}{d\rho}\right) - 2\dot{\rho}^2 \left(\tfrac{d^2\mathbf{a}}{d\rho^2}\right)^T \mathbf{M}\mathbf{d} + \dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}} \\ & - 4\dot{\rho} \sum_\alpha \omega_\alpha \left(\tfrac{d\mathbf{a}}{d\rho}\right)^T \mathbf{M}\mathbf{M}^\alpha \mathbf{d} + 2 \sum_\alpha \omega_\alpha \mathbf{d}^T \mathbf{M}\mathbf{M}^\alpha \dot{\mathbf{d}} \, . \end{aligned} \tag{3.93}$$

Hierin bezeichnet $\boldsymbol{\omega}$ den Vektor der Winkelgeschwindigkeit und $\mathbf{I}$ den Tensor des Trägheitsmoments. Der neundimensionale Vektor $\mathbf{a}$ beinhaltet die Koordinaten der drei Atome in der Referenzkonfiguration, der neundimensionale Vektor $\mathbf{d}$ die momentanen Koordinaten der drei Atome relativ zur Referenzkonfiguration. Der Parameter α läuft wie oben von x bis z, das Symbol $\dot{}$ steht für die Ableitung nach der Zeit und das Symbol ^{T} für den transponierten Vektor. Schließlich bezeichnet $\mathbf{M}$ eine diagonale 9×9 -Matrix der Kernmassen, und $\mathbf{M}^x$, $\mathbf{M}^y$ und $\mathbf{M}^z$ sind die korrespondierenden Blockdiagonalmatrizen in der Definition von MEAL und POLO [23].

Drückt man die kinetische Energie wieder als Funktion von linearen Impulsen und Drehimpulsen aus, so geht Gleichung (3.93) über in:

$$2T = \sum_k P_k^2 + \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} \left(J_\alpha - p_\alpha\right) \left(J_\beta - p_\beta\right) \ . \tag{3.94}$$

Diese Gleichung ist formal vollkommen analog der aus dem Standardansatz resultierenden Gleichung (3.46), jedoch sind jetzt in der ersten Summe nur die Beiträge der beiden Streckschwingungen erfaßt, wohingegen die Beiträge der Knickschwingung in der zweiten Summe erfaßt sind. In der üblichen Indizierung steht der Parameter k damit nur für die Indizes 1 und 3, wohingegen die Parameter α und β nicht nur für x, y und z, sondern auch für ρ stehen. Dessen ungeachtet lautet die entsprechende Operatorengleichung nach Podolsky [8] auch hier:

$$2\hat{T} = \sum_k \mu^{1/4} \hat{P}_k \mu^{-1/2} \hat{P}_k \mu^{1/4} + \sum_{\alpha,\beta} \mu^{1/4} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) \mu^{1/4} \ , \tag{3.95}$$

wenngleich etwa der Operator $\hat{J}_\rho$ kein Drehimpulsoperator im eigentlichen Sinne ist.

Vernachlässigt man die Beiträge der Streckschwingungen zur kinetischen und zur potentiellen Energie, so erhält man nach einer Reihe von Umformungen schließlich folgenden Hamilton-Operator für Rotation und Knickschwingung:

$$\begin{aligned} \hat{H} = {} & \tfrac{1}{2} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}^0 \hat{J}_\alpha^2 + \tfrac{1}{2} \mu_{yz}^0 (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) \\ & + \tfrac{1}{2} (\hat{J}_\rho \mu_{\rho\rho}^0) \hat{J}_\rho + \tfrac{1}{2} (\mu^0)^{1/4} \big\{ \hat{J}_\rho \mu_{\rho\rho}^0 (\mu^0)^{-1/2} \big[\hat{J}_\rho (\mu^0)^{1/4} \big] \big\} + V_0(\rho) \ . \end{aligned} \tag{3.96}$$

Hierbei gilt für die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}^0$:

$$\begin{aligned} \mu_{xx}^0 &= 1/I_{xx}^0 \\ \mu_{yy}^0 &= I_{zz}^0 / (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) \\ \mu_{zz}^0 &= I_{yy}^0 / (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) \\ \mu_{yz}^0 &= -I_{yz}^0 / (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) \\ \mu_{\rho\rho}^0 &= 1/I_{\rho\rho}^0 \end{aligned} \tag{3.97}$$

und für die Determinante μ^0:

$$1/\mu^0 = I_{xx}^0 I_{\rho\rho}^0 (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) \ . \tag{3.98}$$

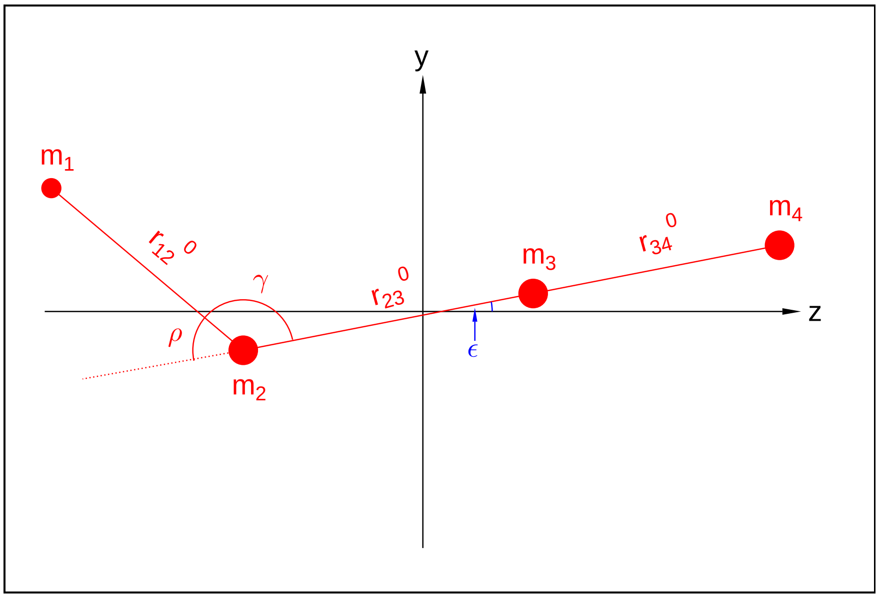

Abbildung 3.5 Referenzkonfiguration eines vieratomigen Moleküls im molekülfesten Koordinatensystem. Auch hier fällt der Ursprung des Koordinatensystems mit dem Schwerpunkt der Kerne zusammen. Zeichnung in Anlehnung an [24].

Die (Pseudo-) Trägheitsmomente $I^0_{\alpha\beta}$ sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}
I^0_{xx} &= [u_1 + u_3 + 2u_{13}\cos\rho]/m \\
I^0_{yy} &= [u_1\cos^2(\rho-\epsilon) + u_3\cos^2\epsilon + 2u_{13}\cos\epsilon\cos(\rho-\epsilon)]/m \\
I^0_{zz} &= [u_1\sin^2(\rho-\epsilon) + u_3\sin^2\epsilon - 2u_{13}\sin\epsilon\sin(\rho-\epsilon)]/m \\
I^0_{yz} &= [u_1\sin 2(\rho-\epsilon) - u_3\sin 2\epsilon + 2u_{13}\sin(\rho-2\epsilon)]/2m \\
I^0_{\rho\rho} &= [u_1(1-d\epsilon/d\rho)^2 + u_3(d\epsilon/d\rho)^2 - 2u_{13}(d\epsilon/d\rho)(1-d\epsilon/d\rho)\cos\rho]/m\ ,
\end{aligned} \tag{3.99}$$

und die Koeffizienten u_1, u_3 und u_{13} errechnen sich aus den Massen m_1, m_2 und m_3 der einzelnen Atome nach:

$$\begin{aligned}
u_1 &= m_1(m_2+m_3)(r^0_{12})^2 \\
u_3 &= m_3(m_2+m_1)(r^0_{32})^2 \\
u_{13} &= m_1 m_3 r^0_{12} r^0_{32}\ .
\end{aligned} \tag{3.100}$$

Es sei an dieser Stelle nochmals betont, daß die Trägheitsmomente I^0_{xx}, I^0_{yy} und I^0_{zz} der Referenzkonfiguration anders als im Standardansatz Funktionen des Winkels ρ sind.

Der Ansatz von Hougen *et al.* ist durch Sarka auf vieratomige Moleküle mit einer Knickschwingung großer Amplitude übertragen worden [24], wobei die Referenzkonfiguration so gewählt wurde, daß einer der beiden Bindungswinkel die Knickschwingung großer Amplitude repräsentiert, wohingegen der andere wie in Abbildung 3.5 gezeigt auf 180° fixiert ist. In eine andere Richtung wurde dieser Ansatz durch Wierzbicki, Koput und Kreglewski weiterentwickelt [25], die einen Hamilton-Operator für Moleküle vom Typ des Disiloxans ableiteten, in dem sowohl die SiOSi -Knickschwingung als auch die Torsionen der SiH_3-Gruppen als Schwingungen großer Amplitude behandelt werden. Abschließend sei angemerkt, daß ein Hamilton-Operator, der alle drei Schwingungen eines dreiatomigen Moleküls als Schwingungen großer Amplitude behandelt, 1977 von WALLACE und RAO entwickelt wurde [26].

3.4.3 Das Modell des starren Knickschwingers

Berücksichtigt man im Standardansatz nur die führenden Operatoren $\hat{H}_{20}$ und $\hat{H}_{02}$ aus Gleichung (3.51), so erhält man als Näherung 0. Ordnung eine Beschreibung eines Moleküls als starr rotierender harmonischer Oszillator, als starrer Rotator auf der einen und harmonischer Oszillator auf der anderen Seite, die sich unabhängig voneinander behandeln lassen. Entsprechend kann man im Ansatz von HOUGEN *et al.* eine Näherung 0. Ordnung in Form eines starr rotierenden und knickschwingenden harmonischen Oszillators ableiten, wenn man für die beiden Streckschwingungen nur den ersten und den dritten Term aus Gleichung (3.92) berücksichtigt und Rotation und Knickschwingung als unabhängig von den Streckschwingungen betrachtet [27]. Der resultierende Hamilton-Operator des *starren Knickschwingers* (engl. *rigid bender*) ist im Prinzip bereits in Gleichung (3.96) angegeben; alternativ kann man hierfür auch schreiben:

$$\hat{H}_{\mathrm{sk}} \;=\; \hat{H}_{\mathrm{k}} + \hat{H}_{\mathrm{rot}}^{(z)} + \hat{H}_{\mathrm{rot}}^{(xy)} \;, \tag{3.101}$$

wobei der Operator $\hat{H}_{\mathrm{k}}$ der Knickschwingung in Form von Kommutatoren gegeben ist durch:

$$\hat{H}_{\mathrm{k}} = \tfrac{1}{2}\mu^0_{\rho\rho}\hat{J}_\rho^2 + \tfrac{1}{2}[\hat{J}_\rho, \mu^0_{\rho\rho}]\hat{J}_\rho + \tfrac{1}{2}(\mu^0)^{1/4}\big[\hat{J}_\rho, \mu^0_{\rho\rho}(\mu^0)^{-1/2}[\hat{J}_\rho, (\mu^0)^{1/4}]\big] + V_0(\rho) \;, \tag{3.102}$$

der Operator $\hat{H}_{\mathrm{rot}}^{(z)}$ der Rotation um die Vorzugsachse durch:

$$\hat{H}_{\mathrm{rot}}^{(z)} = \tfrac{1}{2}\mu^0_{zz}\hat{J}_z^2 \;, \tag{3.103}$$

und der Operator $\hat{H}_{\mathrm{rot}}^{(xy)}$ der Rotation senkrecht zur Vorzugsachse durch:

$$\hat{H}_{\mathrm{rot}}^{(xy)} = \tfrac{1}{2}\mu^0_{xx}\hat{J}_x^2 + \tfrac{1}{2}\mu^0_{yy}\hat{J}_y^2 + \tfrac{1}{2}\mu^0_{yz}(\hat{J}_y\hat{J}_z + \hat{J}_z\hat{J}_y) \;. \tag{3.104}$$

Da für eine allgemeine Potentialfunktion $V_0(\rho)$ grundsätzlich keine analytische Lösung der quantenmechanischen Schrödinger-Gleichung angegeben werden kann, müssen die Eigenwerte des starren Knickschwingers, des Operators $\hat{H}_{\mathrm{sk}}$ durch numerische Integration bestimmt werden. Da es sich beim starren Knickschwinger im Prinzip um einen asymmetrischen Kreisel handelt und $\hat{H}_{\mathrm{sk}}$ daher im allgemeinen nicht mit $\hat{J}_z$ kommutiert, können auf diesem Wege zunächst nur die Eigenwerte des Operators $\hat{H}_{\mathrm{k}} + \hat{H}_{\mathrm{rot}}^{(z)}$ bestimmt werden. In einem zweiten Schritt werden dann die zugehörigen Eigenfunktionen mit den Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels multipliziert und mit diesen Entwicklungsfunktionen durch Variationsrechnung die Eigenwerte des Operators $\hat{H}_{\mathrm{sk}}$ ermittelt.

3.4.4 Das Modell des halbstarren Knickschwingers

Im Modell des *nichtstarren Knickschwingers* (engl. *nonrigid bender*), das von HOY und BUNKER eingeführt wurde [28, 29], werden die im starren Knickschwinger vernachlässigten Beiträge, im einzelnen die Abhängigkeit der Trägheitsmomente $I_{\alpha\beta}$ von den Streckschwingungen, die schwingungsinduzierten Drehimpulse p_α und die anharmonischen Anteile der potentiellen Energie, in der üblichen Weise durch Störungsrechnung erfaßt. In der Praxis erweist sich dieses Problem jedoch als so komplex, daß sich das Verfahren selbst auf dreiatomige Moleküle nur mit Einschränkungen anwenden läßt.

Daher wurde 1977 von Bunker und Landsberg ein deutlich vereinfachtes Modell, das Modell des *halbstarren Knickschwingers* (engl. *semirigid bender*) vorgeschlagen [30]. Hier wird der Einfluß der beiden Streckschwingungen auf Rotation und Knickschwingung nur insofern berücksichtigt, als eine Änderung der Bindungslängen r_{12} und r_{32} mit dem Winkel ρ zugelassen wird und die Potentialfunktion $V_0(\rho)$ durch eine nach

$$V_{\text{eff}}(\rho) \;=\; V_{\text{e}}(\rho) + \sum_i \omega_i(\rho)\left(v_i + \tfrac{1}{2}\right) + \sum_{i \geq j} x_{ij}(\rho)\left(v_i + \tfrac{1}{2}\right)\left(v_j + \tfrac{1}{2}\right) \tag{3.105}$$

definierte, von den Vibrationsquantenzahlen v_1 und v_3 der Streckschwingungen abhängige effektive Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ ersetzt wird. Hintergrund obiger Reihenentwicklung ist, daß mit den Kraftkonstanten auch die Termwerte der Streckschwingungen vom Winkel ρ abhängen und für die Knickschwingung mithin ein zusätzlicher Energiebeitrag durch die Verschiebung dieser Termwerte resultiert. Explizite Wechselwirkungen mit den Streckschwingungen, insbesondere Coriolis- und Zentrifugalverzerrungsbeiträge, sind hingegen nicht berücksichtigt.

Wie etwa 1979 von Bunker, Landsberg und B. P. Winnewisser ausgeführt [31], läßt sich das Modell das halbstarren Knickschwingers ausgehend von dem Ansatz von Sarka unmittelbar auch für vieratomige Moleküle mit einer Knickschwingung großer Amplitude übernehmen. Schließlich wurde das Modell des halbstarren Knickschwingers 1988 von Ross auch für beliebige planare Moleküle mit einer Knickschwingung großer Amplitude formuliert [32], wobei neben der Variation der Bindungslängen auch eine Variation aller anderen Bindungswinkel zugelassen wird.

Anzumerken bleibt noch, daß die Separation in die Streckschwingungen auf der einen und Rotation und Knickschwingung auf der anderen Seite im Modell des starren und des halbstarren Knickschwingers insofern nicht ganz unproblematisch ist, als die Streckschwingungen und die Knickschwingung mit ähnlichen Frequenzen ablaufen.

3.5 Notwendige Resonanzen im quasilinearen Kettenmolekül

Mangels analytischer Ausdrücke für die Energieniveaus der Rotation quasilinearer Kettenmoleküle können Aussagen über notwendige Resonanzen zwischen den Rotationsniveaus nur anhand notwendiger Resonanzen zwischen den Rotationsniveaus gewinkelter Kettenmoleküle auf der einen und linearer Kettenmoleküle auf der anderen Seite getroffen werden. Diese sollen daher im folgenden näher analysiert werden.

3.5.1 k_a-Typ-Verdopplung und -Resonanz beim fast prolaten Kettenmolekül

Wie in Abschnitt 3.1.3 gezeigt, wird in einem starren Rotator vom Typ des fast prolaten Kreisel die Entartung der Energieniveaus mit $k_a > 0$ durch die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ aufgehoben. Für $k_a = 1$ stehen die beiden Energieniveaus selbst miteinander in Resonanz und es kommt zur *k_a-Typ-Verdopplung*; für $k_a \geq 2$ hingegen resultiert die Aufspaltung aus einer symmetriebedingt unterschiedlichen *k_a-Typ-Resonanz* mit anderen Energieniveaus der gleichen Rotationsquantenzahl.

Vernachlässigt man in der S-Reduktion die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$ und $\Delta k = \pm 6$, so lassen sich diese Betrachtungen unmittelbar auf ein nichtlineares Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels übertragen. Unter Vernachlässigung der Zentrifugalverzerrung resultiert demnach aus der in Gleichung (3.40) angegebenen Näherungsformel für die k_a-Typ-Verdopplung:

$$\Delta_{\mathrm{V}}^{(k_a=1)} = \frac{B_x - B_y}{2} \cdot J\,(J+1)\ . \tag{3.106}$$

Mit weiteren Vereinfachungen erhält man für die Aufspaltung der $k_a = 2$ -Niveaus:

$$\Delta_{\mathrm{R}}^{(k_a=2)} = \frac{(B_x - B_y)^2}{32B_z} \cdot [J\,(J+1)]^2\ , \tag{3.107}$$

und entsprechend für die Aufspaltung der $k_a = 3$ -Niveaus:

$$\Delta_{\mathrm{R}}^{(k_a=3)} = \frac{(B_x - B_y)^3}{2\,(32B_z)^2} \cdot [J\,(J+1)]^3\ . \tag{3.108}$$

Offenbar ist die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Rotationsquantenzahl in dieser Näherung durch $[J\,(J+1)]^{k_a}$ gegeben, und mithin wirkt sich die k_a-Typ-Verdopplung bei Reihenentwicklungen nach Gleichung (1.11) bereits auf die spektroskopische Rotationskonstante B_{ps} aus, wohingegen sich die Aufspaltungen durch k_a-Typ-Resonanz erst in den spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten bemerkbar machen. Auch ist die k_a-Typ-Verdopplung ausschließlich von der Differenz der Rotationskonstanten B_x und B_y bestimmt, wohingegen für die k_a-Typ-Resonanz zusätzlich die Rotationskonstante B_z der Rotation um die Vorzugsachse, um die pseudo-Molekülachse maßgeblich ist.

3.5.2 *l*-Typ-Verdopplung und -Resonanz beim linearen Kettenmolekül

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 ausgeführt, lassen sich die zu Beginn des vorangegangenen Abschnitts für die Asymmetrie-Aufspaltung getroffenen Aussagen ohne Einschränkungen auch auf die l-Typ-Aufspaltung im linearen Molekül übertragen: Für $|l_t| = 1$ führt eine Resonanz der beiden Energieniveaus unmittelbar zur *l-Typ-Verdopplung*, wohingegen für $|l_t| \geq 2$ eine Aufspaltung durch symmetriebedingt unterschiedliche *l-Typ-Resonanz* mit anderen Energieniveaus der gleichen Rotationsquantenzahl hervorgerufen wird.

Unter einigen vereinfachenden Annahmen kann man für die l-Typ-Verdopplung bei mittleren Rotationsquantenzahlen in guter Näherung ableiten:

$$\Delta_{\mathrm{V}}^{(|l_t|=1)} = \frac{q_t\,(v_t+1)}{2} \cdot J\,(J+1)\ . \tag{3.109}$$

Auf gleichem Wege erhält man für die Aufspaltung der $|l_t| = 2$ -Niveaus:

$$\Delta_{\mathrm{R}}^{(|l_t|=2)} = \frac{q_t^2\,(v_t+0)\,(v_t+2)}{32x_l} \cdot [J\,(J+1)]^2\ , \tag{3.110}$$

und analog für die Aufspaltung der $|l_t| = 3$ -Niveaus:

$$\Delta_{\mathrm{R}}^{(|l_t|=3)} = \frac{q_t^3\,(v_t-1)\,(v_t+1)\,(v_t+3)}{2\,(32x_l)^2} \cdot [J\,(J+1)]^3\ . \tag{3.111}$$

Wie im nichtlinearen Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels ist auch hier die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Rotationsquantenzahl durch $[J\,(J+1)]^{|l_t|}$ gegeben. Frappierender noch ist allerdings die Ähnlichkeit der Vorfaktoren: Die Konstante x_l entspricht offenbar der Rotationskonstante B_z, und die Potenz der l-Typ-Verdopplungskonstante q_t gleicht derjenigen der

Differenz $B_x - B_y$. Anders als k_a-Typ-Verdopplung und -Resonanz sind l-Typ-Verdopplung und -Resonanz jedoch abhängig von der Vibrationsquantenzahl v_t der betreffenden Knickschwingung.

Beschreibt man die k_a-Typ-Verdopplung eines nichtlinearen Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels rein formal als l-Typ-Verdopplung eines linearen Moleküls, so verhält sich die l-Typ-Verdopplungskonstante in etwa antiproportional zur Vibrationsquantenzahl:

$$q_t = \frac{B_x - B_y}{v_t + 1} , \tag{3.112}$$

wohingegen es sich im linearen Molekül auf der Grundlage einer Störungsrechnung 2. Ordnung um eine echte, vibrationsunabhängige Konstante handelt [15]:

$$q_t = 2\,\frac{B_\mathrm{e}^2}{\nu_t}\left(1 + 4\sum_s \frac{\nu_t^2}{\nu_s^2 - \nu_t^2}\zeta_{ts}^2\right) , \tag{3.113}$$

die proportional dem Quadrat der Rotationskonstante B_e im Potentialminimum ist und sich wie bereits in Abschnitt 3.2.3 angedeutet aus einem harmonischen und einem Coriolis-Anteil zusammensetzt. Im allgemeinen ist der Coriolis-Anteil um so kleiner, je niedriger die harmonische Frequenz ν_t der betreffenden Knickschwingung ist.

Auch in einem quasilinearen Kettenmolekül muß ein Effekt auftreten, der der l-Typ-Verdopplung im linearen Kettenmolekül bzw. der k_a-Typ-Verdopplung im gewinkelten Kettenmolekül entspricht. Weiterhin ist in der Sprache eines linearen Moleküls für die Abhängigkeit der l-Typ-Verdopplungskonstanten von der Vibrationsquantenzahl eine Beziehung zu erwarten, die zwischen den beiden in Gleichung (3.112) und (3.113) angegebenen Grenzfällen liegt. Trotz gleicher formaler Analogie sind die Verhältnisse hinsichtlich des Übergangs der k_a-Typ-Resonanz in die l-Typ-Resonanz etwas komplizierter: In einem gewinkelten Kettenmolekül erfolgt die Aufspaltung der $(v_b = 0, k_a = 2)$ -Rotationsniveaus durch k_a-Typ-Resonanz mit den $(v_b = 0, k_a = 0)$ -Rotationsniveaus, die den $(v_t = 0, l_t = 0)$ -Rotationsniveaus entsprechen. Demhingegen erfolgt in einem linearen Kettenmolekül die Aufspaltung der gleichen Rotationsniveaus, also der $(v_t = 2, |l_t| = 2)$ -Rotationsniveaus, durch l-Typ-Resonanz mit den $(v_t = 2, l_t = 0)$ -Rotationsniveaus, die den $(v_b = 1, k_a = 0)$ -Rotationsniveaus entsprechen.

3.6 Die Theorie der Kernhyperfeinaufspaltung

Atomkerne mit einer Kernspinquantenzahl $I \geq \frac{1}{2}$, also fast alle Atomkerne mit Ausnahme derjenigen, die eine gerade Anzahl sowohl von Protonen als auch von Neutronen aufweisen, besitzen ein magnetisches Dipolmoment. Die Wechselwirkung dieses kernmagnetischen Moments mit dem magnetischen Moment der Elektronen ist maßgeblich für die Hyperfeinaufspaltung im Termschema eines Atoms verantwortlich.

Anders als in Atomen treten in den meisten Molekülen keine ungepaarten Elektronen auf, so daß sich die individuellen magnetischen Momente der einzelnen Elektronen gegenseitig aufheben. Hat das Molekül insgesamt allerdings ein permanentes elektrisches Dipolmoment, so wird durch die Rotation des Moleküls ein magnetisches Moment erzeugt, das mit dem kernmagnetischen Moment in Wechselwirkung tritt und zu einer Aufspaltung der Rotationsniveaus führt.

Entscheidender als diese kernmagnetische Wechselwirkung ist jedoch die Kernquadrupol-Wechselwirkung: Eine nichtsphärische Verteilung der Elektronen in der Umgebung eines Atomkerns erzeugt einen Gradienten des elektrostatischen Potentials in dem von dem Atomkern eingenommenen Volumen, einen Gradienten des Kernpotentials. Hat nun der betreffende Atomkern eine Kernspinquantenzahl $I \geq 1$ und damit ein elektrisches Quadrupolmoment, so kommt es ebenfalls zu einer Aufspaltung der Rotationsniveaus. In Anlehnung an die Bücher von GORDY und COOK [3] sowie TOWNES und SCHAWLOW [33] soll diese Aufspaltung in den folgenden Abschnitten eingehender behandelt werden.

3.6.1 Allgemeine Betrachtungen zur Kernquadrupol-Wechselwirkung

Maßgeblich für die Stärke der Kernquadrupol-Wechselwirkung ist neben dem Effektivwert Q des Kernquadrupoltensors eine Kopplungskonstante q_J als zweite Ableitung des Kernpotentials V in Richtung des Vektors $\mathbf{J}$ des molekularen Drehimpulses:

$$q_J = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2}\right)_{\text{mittel}} , \tag{3.114}$$

und für den Hamilton-Operator der Wechselwirkung läßt sich damit ableiten:

$$\hat{H}_Q = eQq_J \, \frac{6(\mathbf{IJ})^2 + 3\mathbf{IJ} - 2\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2}{4I\,(2I-1)\,J\,(2J-1)} \, . \tag{3.115}$$

Zur Aufspaltung der Rotationsniveaus kommt es bedingt durch unterschiedliche Orientierungen des Vektors $\mathbf{I}$ des Kernspins relativ zum Vektors $\mathbf{J}$ des molekularen Drehimpulses. Die erlaubten Orientierungen sind durch die Quantenzahl F des resultierenden Gesamtdrehimpulses $\mathbf{F}$ vorgegeben:

$$F = J+I, J+I-1, \dots, |J-I|+1, |J-I| \; . \tag{3.116}$$

Für den Energiebeitrag der Kernquadrupol-Wechselwirkung zur Rotationsenergie, für die Quadrupolenergie erhält man auf dieser Grundlage:

$$E_Q = eQq_J \, \frac{3C\,(C+1) - 4I\,(I+1)\,J\,(J+1)}{8I\,(2I-1)\,J\,(2J-1)} \, , \tag{3.117}$$

wobei C als Abkürzung steht für:

$$C = F\,(F+1) - I\,(I+1) - J\,(J+1) \; . \tag{3.118}$$

Exemplarisch sind reduzierte Quadrupolenergien für einen Kern mit einer Spinquantenzahl I von $\frac{3}{2}$ in Abbildung 3.6 dargestellt. Wesentlich ist hierbei vor allem, daß sich die Energien der einzelnen Komponenten mit zunehmender Rotationsquantenzahl J vergleichsweise rasch einem konstanten Wert annähern.

In Gleichung (3.117) liegt eine verhältnismäßig einfache und allgemeingültige Beziehung für die Quadrupolenergie vor; zur Anwendung auf konkrete Problemstellungen ist es jedoch notwendig, die Kopplungskonstante q_J in Relation zum molekülfesten Koordinatensystem x_m, y_m, z_m zu setzen. Hierauf soll im folgenden näher eingegangen werden.

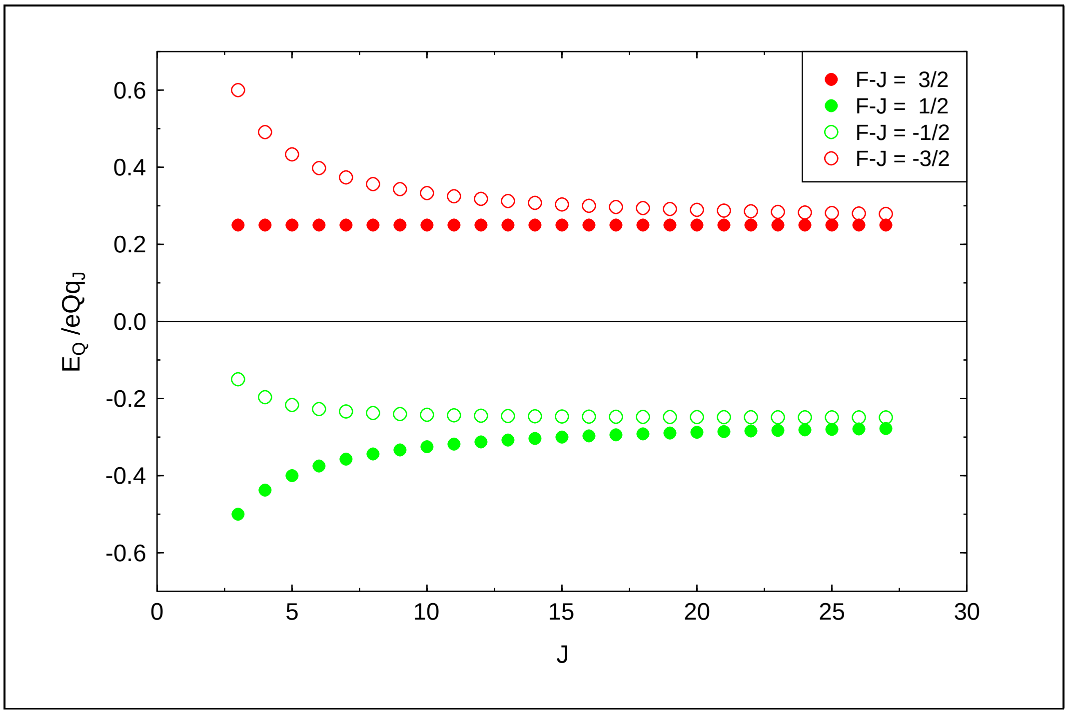

Abbildung 3.6 Reduzierte Quadrupolenergien für eine Kernspinquantenzahl I von $\frac{3}{2}$. Die Energien der Komponenten mit $F = J + \frac{3}{2}$ und $F = J - \frac{3}{2}$ sowie der Komponenten $F = J + \frac{1}{2}$ und $F = J - \frac{1}{2}$ nähern sich jeweils einem konstanten Wert an.

3.6.2 Kernquadrupol-Aufspaltung im linearen Rotator

Mit θ_{mJ} als Winkel zwischen der Molekülachse und dem Vektor $\mathbf{J}$ des molekularen Drehimpulses kann man für die Kopplungskonstante q_J in einem linearen Molekül schreiben:

$$q_J \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2}\right)_{\text{mittel}} = \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2}\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ} - 1}{2}\right)_{\text{mittel}} . \tag{3.119}$$

Die zweite Ableitung des Kernpotentials in Richtung der Molekülachse ist eine Konstante des Moleküls und wird üblicherweise mit q abgekürzt, und für den zweiten Term ergibt sich unter Vernachlässigung des schwingungsinduzierten Drehimpulses aus den Wellenfunktionen eines linearen Kreisels:

$$\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ} - 1}{2}\right)_{\text{mittel}} = -\frac{J}{2J+3} , \tag{3.120}$$

so daß man für die Kopplungskonstante q_J folgende einfache Beziehung erhält:

$$q_J = -q\,\frac{J}{2J+3} . \tag{3.121}$$

Mit Gleichung (3.117) ergibt sich daraus unmittelbar für die Quadrupolenergie eines linearen Moleküls:

$$E_q = -eQq\,\frac{3C\,(C+1) - 4I\,(I+1)\,J\,(J+1)}{8I\,(2I-1)\,(2J-1)\,(2J+3)} . \tag{3.122}$$

Ist hingegen ein schwingungsinduzierter Drehimpuls zu berücksichtigen, so wird:

$$\left(\frac{3\cos^2\theta_{mJ} - 1}{2}\right)_{\text{mittel}} = \left[\frac{3l_t^2}{J\,(J+1)} - 1\right]\frac{J}{2J+3} , \tag{3.123}$$

und mit

$$q_J = q \left[\frac{3l_t^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3} \tag{3.124}$$

erhält man für die Quadrupolenergie:

$$E_q = eQq \left[\frac{3l_t^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} . \tag{3.125}$$

Die Quadrupolenergie setzt sich demnach aus einem negativen, l_t-unabhängigen Anteil und einem positiven, l_t-abhängigen Anteil zusammen, dessen Beitrag allerdings mit zunehmender Rotationsquantenzahl J rasch kleiner wird.

Gleichzeitig mit der l-Typ-Verdopplung führt die notwendige Resonanz zwischen den Rotationsniveaus mit $|l_t| = 1$ auch zu einer Asymmetrie im elektrischen Feldgradienten, die sich in einem zusätzlichen, symmetrieabhängigen Beitrag zur Quadrupolenergie bemerkbar macht. Unter Verwendung eines nach

$$\eta = \frac{1}{q} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_m^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y_m^2} \right) \right] \tag{3.126}$$

definiert Parameters η ist nunmehr für die Quadrupolenergie zu schreiben:

$$E_q = eQq \left[\frac{3l_t^2}{J(J+1)} - 1 \mp \delta_{|l_t|1} \frac{\eta}{2} \right] \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} . \tag{3.127}$$

Entsprechende Beiträge treten auch für Rotationsniveaus mit $|l_t| > 1$ auf, sind aber für praktische Belange in aller Regel vernachlässigbar.

3.6.3 Kernquadrupol-Aufspaltung im asymmetrischen Rotator

In einem asymmetrischen Molekül sind die Verhältnisse grundsätzlich sehr viel komplizierter als in einem linearen Molekül. Für den Fall eines fast prolaten Moleküls mit einem WANGschen Asymmetrie-Parameter b_p nahe 0 läßt sich jedoch folgende Näherungsformel für die Quadrupolenergie ableiten:

$$E_Q = eQq \left[\frac{3k^2}{J(J+1)} - 1 \mp \delta_{|k|1} \frac{\eta}{2} + \Omega_A \right] \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} , \tag{3.128}$$

wobei der Asymmetrie-Beitrag Ω_A gegeben ist durch:

$$\Omega_A = \frac{\frac{3}{2}b_p^2 - b_p\eta}{J(J+1)} \left(\frac{f(J,k+1)}{2(k+1)} - \frac{f(J,k-1)}{2(k-1)} \right) \tag{3.129}$$

und die Funktion $f(J, k \pm 1)$ definiert ist nach:

$$f(J, k \pm 1) = \tfrac{1}{4} \left[J^2 - (k \pm 1)^2 \right] \left[(J+1)^2 - (k \pm 1)^2 \right] . \tag{3.130}$$

Wesentlich ist an dieser Stelle vor allem, daß man für den Grenzfall eines symmetrischen Moleküls einen Ausdruck erhält, der mit $l_t = k$ exakt demjenigen für ein lineares Molekül entspricht. Letzterer sollte sich daher in guter Näherung auch auf ein quasilineares Molekül anwenden lassen.

3.6.4 Intensitäten der Kernquadrupol-Komponenten eines Übergangs

Für die Kernquadrupol-Komponenten eines Übergangs in einem linearen und damit auch in einem quasilinearen Molekül gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad \Delta I = 0 \qquad \Delta F = 0, \pm 1 \,. \tag{3.131}$$

Für reine Rotationsübergänge $J \leftarrow J-1$ gelten hierbei folgende Beziehungen für die relativen Intensitäten I_{rel} der Kernquadrupol-Komponenten $F \leftarrow F-1$:

$$I_{\mathrm{rel}} = \frac{(J+F+I+1)\,(J+F+I)\,(J+F-I)\,(J+F-I-1)}{F}\,, \tag{3.132}$$

der Kernquadrupol-Komponenten $F \leftarrow F$:

$$I_{\mathrm{rel}} = \frac{(J+F+I+1)\,(J+F-I)\,(J-F+1)\,(J-F-I-1)\,(2F+1)}{-F\,(F+1)} \tag{3.133}$$

und der Kernquadrupol-Komponenten $F \leftarrow F+1$:

$$I_{\mathrm{rel}} = \frac{(J-F+I)\,(J-F+I-1)\,(J-F-I-1)\,(J-F-I-2)}{F+1}\,. \tag{3.134}$$

Diesen Beziehungen läßt sich entnehmen, daß für Rotationsübergänge mit $\Delta J > 10$ die Kernquadrupol-Komponenten mit $\Delta F = +1$ den weitaus überwiegenden Anteil an der Gesamtintensität des Übergangs ausmachen, wohingegen auf die Kernquadrupol-Komponenten mit $\Delta F = 0$ nur der Bruchteil $\frac{1}{2J^2}$, auf die Kernquadrupol-Komponenten mit $\Delta F = -1$ sogar nur der Bruchteil $\frac{1}{10J^4}$ entfällt. Weiterhin folgt unmittelbar, daß eine Kernquadrupol-Komponente mit $\Delta F = +1$ um so intensiver ist, je größer F ist, daß aber der Unterschied mit zunehmender Rotationsanregung immer kleiner wird.

3.7 Literaturverzeichnis

[1] P. W. Atkins, **Molecular Quantum Mechanics, 2nd edition**, Oxford University Press, Oxford (1983).

[2] D. Papoušek and M. R. Aliev, **Molecular Vibrational/Rotational Spectra**, Academia, Prague (1982).

[3] W. Gordy and R. L. Cook, **Microwave Molecular Spectra, 3rd edition**, John Wiley & Sons, New York (1984).

[4] B. S. Ray, **Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels**, *Z. Physik* **78**, 74–91 (1932).

[5] G. W. King, R. M. Hainer, and P. C. Cross, **The Asymmetric Rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy Levels**, *J. Chem. Phys.* **11**, 27–42 (1943).

[6] S. C. Wang, **On the Asymmetric Top in Quantum Mechanics**, *Phys. Rev.* **34**, 243–252 (1929).

[7] R. S. Mulliken, **Species Classification and Rotational Energy Level Patterns of Non-Linear Triatomic Molecules** *Phys. Rev.* **59**, 873–889 (1941).

[8] B. Podolsky, **Quantum Mechanical Correct Form of Hamiltonian Function for Conservative Systems**, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928).

[9] J. K. G. Watson, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules**, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935–1949 (1967).

[10] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's Results**, *J. Chem. Phys.* **48**, 181–185 (1968).

[11] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules III. Sextic Coefficients**, *J. Chem. Phye.* **48**, 4517–4524 (1968).

[12] G. WINNEWISSER, **Millimeter Wave Rotational Spectrum of HSSH and DSSD II. Anomalous K Doubling Caused by Centrifugal Distortion in DSSD**, *J. Chem. Phys.* **56**, 2944–2954 (1972).

[13] B. P. VAN EIJCK, **Reformulation of Quartic Centrifugal Distortion Hamiltonian**, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 246–249 (1974).

[14] K. YAMADA AND M. TAKAMI, **High-Resolution Infrared Spectrum of Hydrazoic Acid: The ν_3 Fundamental by a Tunable Diode Laser**, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 431–446 (1980).

[15] H. H. NIELSEN, **The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-Red**, Seiten 173–313 in S. FLÜGGE, **Handbuch der Physik, Band XXXVII/1**, Springer-Verlag, Berlin (1959).

[16] J. K. G. WATSON, **The Vibration-Rotation Hamiltonian of Linear Molecules**, *Mol. Phys.* **19**, 465–487 (1970).

[17] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).

[18] M. NIEDENHOFF AND K. M. T. YAMADA, **Systematic Calculation of Vibration-Rotation Energy Levels of a Linear Molecule with Two Bending Modes**, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 182-197 (1993).

[19] T. OKA, **Vibration-Rotation Interaction in Symmetric-Top Molecules and the Splitting between A_1 and A_2 Levels**, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410–5426 (1967).

[20] H. LICHAU, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulen Trikohlenstoffoxidsulfid C_3OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).

[21] P. R. BUNKER, **Quasilinear and Quasiplanar Molecules**, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 59–75 (1983).

[22] J. T. HOUGEN, P. R. BUNKER, AND J. W. C. JOHNS, **The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration**, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).

[23] J. H. MEAL AND S. R. POLO, **Vibration-Rotation Interaction in Polyatomic Molecules I. The Zeta Matrices**, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119–1125 (1956).

[24] K. SARKA, **The Vibration-Rotation Hamiltonian of the Tetratomic Quasilinear Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 545–548 (1971).

[25] A. WIERZBICKI, J. KOPUT AND M. KREGLEWSKI, **The Large-Amplitude Motions in Quasi-Symmetric Top Molecules with Internal C_{3v} Rotors**, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 102–115 (1983).

[26] R. WALLACE AND C. V. S. R. RAO, **Large Amplitude Hamiltonian of a Triatomic Molecule**, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1450–1456 (1977).

[27] P. R. BUNKER AND J. M. R. STONE, **The Bending-Rotation Hamiltonian for the Triatomic Molecule and Application to HCN and H_2O**, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 310–332 (1972).

[28] A. R. HOY AND P. R. BUNKER, **The Effective Rotation-Bending Hamiltonian of a Triatomic Molecule and Its Application to Extreme Centrifugal Distortion in

the Water Molecule, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 439–456 (1974).

[29] A. R. HOY AND P. R. BUNKER, **A Precise Solution of the Rotation Bending Schrödinger Equation for a Triatomic Molecule with Application to the Water Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 1–8 (1979).

[30] P. R. BUNKER AND B. M. LANDSBERG, **The Rigid Bender and Semirigid Bender Models for the Rotation-Vibration Hamiltonian**, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 374–385 (1977).

[31] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).

[32] S. C. ROSS, **OCCCS, NCNCS, NCNCO, and NCNNN as Semirigid Benders**, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 48–79 (1988).

[33] C. H. TOWNES AND A. L. SCHAWLOW, **Microwave Spectroscopy**, Dover Publications, New York (1975).