

**Interne Dynamik und Wechselwirkungen mit
externen Feldern:
Rotationsspektroskopische und gruppentheoretische
Untersuchungen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Melanie Schnell

geboren am 8. September 1978

in Uelzen

Hannover 2004

Referent: Prof. Dr. J. A. Becker

Koreferent: Prof. Dr. J. Caro

Tag der Promotion: 21.07.2004

Inhalt

Zusammenfassung

Abstract

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Grundlagen	3
2.1. COBRA FT-MW-Spektrometer	3
2.2. Molekularstrahlquellen	5
2.2.1. Hochtemperaturquelle	6
2.2.2. LASER-Verdampfungsquelle CATS	7
3. Wechselwirkungen mit externen Feldern	11
3.1. Theoretische Grundlagen	11
3.2. Aufbauten zur Messung des Stark-Effektes	16
3.2.1. Konventionelle Plattenelektroden	16
3.2.2. Koaxial ausgerichtete Ringelektroden (CAESAR)	18
3.2.3. Molekulare Anwendungsbeispiele: OCS und Ar-OCS	22
3.3. Rotationsspektroskopische Untersuchungen zum Corannulen $C_{20}H_{10}$	25
3.3.1. <i>ab initio</i> -Berechnungen	28
3.3.2. Ergebnisse und Diskussion	29
4. Interne Dynamik	36
4.1. Einleitung	36
4.1.1. Potenzialfunktionen für interne Rotation	37
4.1.2. Der Hamiltonoperator für das Torsions-Rotationsproblem	39
4.1.3. Permutations-Inversions-Gruppentheorie	40
4.2. Difluordimethylsilan $(CH_3)_2SiF_2$	42
4.2.1. Einleitung	42
4.2.2. PI-gruppentheoretische Untersuchungen	43
4.2.2.1. Tunnelpfade und die korrespondierende Gruppe G_{36}	43
4.2.2.2. Koordinatensystem und Transformationseigenschaften	46
4.2.2.3. Tunnelhamiltonmatrix für $J \geq 0, K = 0$	49

4.2.3. Rotationsspektroskopische Untersuchungen	52
4.2.3.1. Das Rotationsspektrum	53
4.2.3.2. Konformation und Struktur	56
4.2.3.3. Interne Rotation der beiden Methylgruppen	57
4.3. Chlortrimethylstannan (CH ₃) ₃ SnCl	60
4.3.1. PI-gruppentheoretische Untersuchungen	60
4.3.1.1. Tunnelpfade und die korrespondierende Gruppe G ₁₆₂	60
4.3.1.2. Koordinatensystem und Transformationseigenschaften.	65
4.3.1.3. Tunnelhamiltonmatrix für $J \geq 0, K = 0$	67
4.3.1.4. Effektiver Torsions-Rotations-Hamiltonoperator	71
4.3.2. Rotationsspektroskopische Untersuchungen	76
4.3.2.1. Stark-Effekt und interne Rotation	80
4.3.2.2. Bestimmung des Dipolmomentes des (CH ₃) ₃ SnCl	89
4.3.2.3. Rotationsspektroskopische Ergebnisse	90
4.3.2.4. Vergleich mit (CH ₃) ₃ SiCl und (CH ₃) ₃ GeC ₂ H	92
4.4. Dimethylsilyltrimethylstannan (CH ₃) ₃ Sn-SiH(CH ₃) ₂	93
4.4.1. <i>ab initio</i> -Berechnungen	93
4.4.2. Interne Dynamik der CH ₃ -Gruppen am Zinn	96
4.4.2.1. Bildung der MS-Gruppe G ₅₄	96
4.4.2.2. Qualitatives Aufspaltungsdiagramm	102
4.4.3. Interne Dynamik aller fünf CH ₃ -Gruppen	105
4.4.3.1. Bildung der MS-Gruppe G ₄₈₆	106
4.4.3.2. Qualitatives Aufspaltungsdiagramm	110
Anhang	111
Literaturverzeichnis	130

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die interne Dynamik in größeren Molekülen sowie ihre Wechselwirkungen mit externen Feldern rotationsspektroskopisch untersucht. In diesem Rahmen wurde der neuartige Aufbau CAESAR (*coaxially aligned electrodes for Stark-effect applied in resonators*) zur Messung des Stark-Effektes mit COBRA-Fouriertransform-Mikrowellenspektrometern entwickelt.

Die interne Rotation der Methylgruppen in $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ und in $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ist nur durch niedrige Barrieren gehindert und führt somit zu einem komplexen Aufspaltungsmuster der Rotationsniveaus. Ein rotatorischer Übergang des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ spaltet außer durch interne Rotation auch durch die Kernquadrupolkopplung des Chlors und die große Anzahl an Cl- und Sn-Isotopomeren in mehr als 1000 Linien auf.

PI-gruppentheoretische Studien unterstützen die Auswertung der gemessenen hochaufgelösten Spektren durch die Voraussage von Torsionsaufspaltungsmustern und statistischen Gewichten. Außerdem konnte gruppentheoretisch erarbeitet werden, welcher Ordnung der Stark-Effekt der einzelnen Torsionsspezies des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ gehorcht, so dass diese über Stark-Effekt-Messungen unterschieden werden können. Nur die $A_2 \leftarrow A_1$ - und $I_5 \leftarrow I_4$ - ($\Delta J = 1$, $K = 0$) bzw. $I_4 \leftarrow I_4$ - und $I_5 \leftarrow I_5$ - ($\Delta J = 1$, $K = 1, 2$) Rotations-Torsions-Übergänge der PI-Gruppe G_{162} für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ folgen lediglich einem quadratischen Stark-Effekt, während die übrigen auch lineares Verhalten zeigen. Auf diese Weise wurden experimentell mit dem CAESAR-Aufbau die $A_2 \leftarrow A_1$ -Übergänge gefunden, die sich als einzige der Torsionsspezies wie ein starrer Rotator auswerten lassen. Über die Rotationskonstanten verschiedener Isotopomere erhält man den Sn-Cl-Bindungsabstand im $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ mit $2.5448(4)$ Å. Außerdem ermöglichen die Stark-Messungen die genaue Bestimmung des Dipolmomentes von $4.0925(41)$ D.

Mit G_{486} für $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ gelang das Auffinden der größten bisher bekannten MS-Gruppe. Mit Hilfe des gruppentheoretisch erhaltenen qualitativen Aufspaltungsmusters für ein $K = 0$ -Rotationsniveau werden zwei Gruppen vorausgesagt, die statt aus sonst sechs nur aus vier Komponenten bestehen und den A_1 -Torsionszustand des $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ enthalten, so dass ein Auffinden desselben ermöglicht wird.

Befinden sich die internen Rotatoren statt an einem Zinn- an einem homologen Siliziumatom, so sind ihre Barrieren zur internen Rotation u. a. wegen des kleineren Kovalenzradius des Si deutlich höher. Für $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ wurde in dieser Arbeit eine Barrierenhöhe von $1.248(4)$ kcal/mol bestimmt, während für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ~ 0.5 kcal/mol berechnet wurden.

In dieser Arbeit wurde neben den Untersuchungen zur internen Dynamik an größeren, metallorganischen Molekülen das Rotationsspektrum des polyzyklischen Ringsystems Corannulen $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$, einem Mitglied der Familie der Fullerene, aufgenommen. Es ist nicht-planar und besitzt daher ein von Null verschiedenes Dipolmoment, welches mit dem CAESAR-Aufbau bestimmt und mit der geometrischen Struktur in Verbindung gebracht werden konnte. Es ist mit 2.07 D ($6.906(60) \cdot 10^{-30}$ Cm) bemerkenswert groß für eine Kohlenwasserstoffverbindung. Mit der Zuordnung seines Rotationsspektrums ist nunmehr die Grundlage für einen eindeutigen radioastronomischen Nachweis gelegt.

Schlagworte: Rotationsspektroskopie, interne Rotation, Gruppentheorie, Stark-Effekt, Dipolmoment, Corannulen

Abstract

This thesis is about the investigation of internal dynamics in larger molecules and their interactions with external fields using rotational spectroscopy. To perform Stark-effect measurements in COBRA Fouriertransform microwave spectrometers the novel CAESAR arrangement (*coaxially aligned electrodes for Stark-effect applied in resonators*) was developed.

The internal rotation of the methyl groups in $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ and in $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ are only hindered by quite low barriers leading to a complex splitting pattern of the rotational levels. Consequently, one single rotational transition of $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ splits into more than 1000 lines due to internal rotation, quadrupole coupling of the chlorine nucleus and the large amount of Sn- and Cl-isotopomers.

PI-group theoretical studies support the analysis of the measured spectra via the prediction of torsional splitting patterns and statistical weights. Additionally, it was group-theoretically possible to work out the Stark-effect behaviour of the particular torsional species of $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in order to differentiate between them by Stark-effect measurements. The result shows that only the $A_2 \leftarrow A_1$ - and $I_5 \leftarrow I_4$ - ($\Delta J = 1, K = 0$) as well as the $I_4 \leftarrow I_4$ - and $I_5 \leftarrow I_5$ - ($\Delta J = 1, K \neq 0$) rotational-torsional transitions solely exhibit second-order Stark-effect while all the others have linear behaviour as well. Using these results it was possible to identify the $A_2 \leftarrow A_1$ -transitions which are the only torsional species which can be fitted using a rigid rotor Hamiltonian. With the rotational constants of the different isotopomers $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ a Sn-Cl bond lengths of 2.5448(4) Å was determined. Additionally, the Stark-effect measurements enable the very precise determination of the dipole moment with 4.0925(41) D.

G_{486} for $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ is the largest MS-group known so far. Using the group-theoretically determined qualitative splitting pattern of a $K = 0$ rotational level two groups are predicted which do split only into four instead of six lines. These groups contain the A_1 torsional state of $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$, thus simplifying its assignment.

If the internal rotors are bound to a silicon atom instead of tin the resulting barriers to internal rotation will be much higher because of the significantly smaller covalence radius of silicon. For example, the barrier height for internal rotation of the methyl groups in $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ is determined to be 1.248(4) kcal/mol compared to ~0.5 kcal/mol, which has been calculated for $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$.

In this work the rotational spectrum of corannulene $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$, which is a member of the fullerene family, was recorded. It is non-planar and thus has a non-zero dipole moment, which could be determined using the CAESAR arrangement. The value of 2.07 D ($6.906(60) \cdot 10^{-30}$ Cm) is relatively large for a hydrocarbon due to its non-planar structure. The assignment of its rotational spectrum is now providing the basis for a future radio astronomic search and unambiguous detection.

Key words: rotational spectroscopy, internal rotation, group theory, Stark-effect, dipole moment, corannulene

1. Einleitung

Präzise Gleichgewichtsgeometrien großer Moleküle sind häufig nicht bekannt, da die verfügbaren Methoden an ihre Grenzen stoßen. Eine röntgendiffraktometrische Bestimmung beispielsweise ist dann nicht möglich, wenn die Kristallisation der zu untersuchenden Substanzen nicht gelingt, wie es bei vielen zinnorganischen Molekülen, wie z. B. Dimethylsilyltrimethylstannan $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$, der Fall ist.

Zusätzlich muss in großen Molekülen mit inneren Freiheitsgraden oft das Phänomen der internen Dynamik berücksichtigt werden, da die Gleichgewichtsgeometrie im Falle flach verlaufender Potentialhyperflächen für sich allein bedeutungslos wird. So können die Methylgruppen in den zinnorganischen Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ und Chlortrimethylstannan $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ aufgrund des großen Kovalenzradius des Zinns mit nur geringer Barriere intern rotieren. Derartige Tunnelprozesse können sehr genau mittels Rotationsspektroskopie studiert werden, da sie interne Drehimpulse generieren, die untereinander und mit dem Gesamtdrehimpuls des Moleküls wechselwirken und so zu einem komplexen Aufspaltungsmuster der Rotationsniveaus führen. Weil die Barrierenhöhe zur internen Rotation neben sterischen Effekten auch vom Bindungscharakter abhängt, enthalten vergleichende Untersuchungen an Molekülen, deren Methylgruppen an homologe Zentralatome, wie z. B. Silizium, Germanium und Zinn, gebunden sind, Informationen über die Bindungsverhältnisse in den Molekülen.

Zinnorganische Moleküle sind zudem deshalb interessante Prototypsysteme, weil nur wenig über den Charakter molekularer zinnorganischer Bindungen bekannt ist. Zugang dazu wird z. B. durch die Analyse von Kernquadrupolhyperfeinstruktur in hochaufgelösten Rotationsspektren ermöglicht. Weiter sind in Kombination mit Stark-Effekt-Messungen die Bestimmung des molekularen Dipolmomentes und damit Aussagen zur Ladungsverteilung im Molekül möglich.

Die Analyse hochaufgelöster Spektren erfordert häufig theoretische Unterstützung. Zum einen können *ab initio*-Berechnungen die rotationsspektroskopische Suche und Analyse erleichtern, indem durch die Vorhersage von Gleichgewichtsgeometrien und damit von Rotationskonstanten der Bereich der Übergangsfrequenzen bereits eingeschränkt werden kann. Ein anderer Zugang wird durch die Permutations-Inversions-Gruppentheorie (PI-GT) gegeben. So ermöglichen PI-gruppentheoretische Überlegungen die Vorhersagen von

Torsionsaufspaltungsmustern und statistischen Gewichten sowie die Auswertung der Spektren mit der Erarbeitung effektiver Hamiltonoperatoren.

Die Kombination von Laborspektroskopie mit radioastronomischen Untersuchungen eignet sich sehr gut für die Detektion und Identifikation von molekularen Spezies im interstellaren Medium. Radioastronomie ist allerdings auf polare Moleküle beschränkt, da die Stärke des Mikrowellensignals proportional zum Quadrat des Dipolmomentes ist. Als Konsequenz können trotz der beträchtlichen Zahl an bekannten kohlenstoffreichen Molekülen im Universum so einfache Spezies wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) und Fullerene radioastronomisch nicht nachgewiesen werden. Es gibt allerdings eine Spezies von Fullerenfragmenten $C_{10(n+1)}H_{10}$, von denen Corannulen $C_{20}H_{10}$ der kleinste Vertreter ist, für die aufgrund ihrer nicht-planaren Struktur vergleichsweise große Dipolmomente vorausgesagt werden, so dass sie radioastronomisch detektierbar sein müssten.

2. Experimentelle Grundlagen

2.1. COBRA FT-MW-Spektrometer

Die spektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit einem Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer (FT-MW) durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen zur FT-MW-Spektroskopie sowie zur optimalen Entwicklung eines FT-MW-Spektrometers mit Fabry-Pérot-Typ-Resonator sind umfassend in [1] ausgeführt, weshalb hier lediglich eine kurze Vorstellung des Hannoverschen FT-MW-Spektrometers gegeben wird. Es wird der so genannte COBRA-Aufbau (*coaxially oriented beam-resonator arrangement*) verwendet [1-3]. Das in Hannover entwickelte FT-MW-Spektrometer eignet sich besonders zur Detektion und Aufklärung größerer, instabiler Spezies auch in sehr geringen Konzentrationen und ermöglicht Messungen im Frequenzbereich von 2-26.5 GHz. Ein ausführlich erklärtes Blockdiagramm des Spektrometers ist in [1] gegeben. Abbildung 2.1 zeigt den Hochvakuumaufbau des Spektrometers mit Quellenkammer und zwei Flugzeitmassenspektrometern (*time-of-flight mass spectrometer*, TOF-MS).

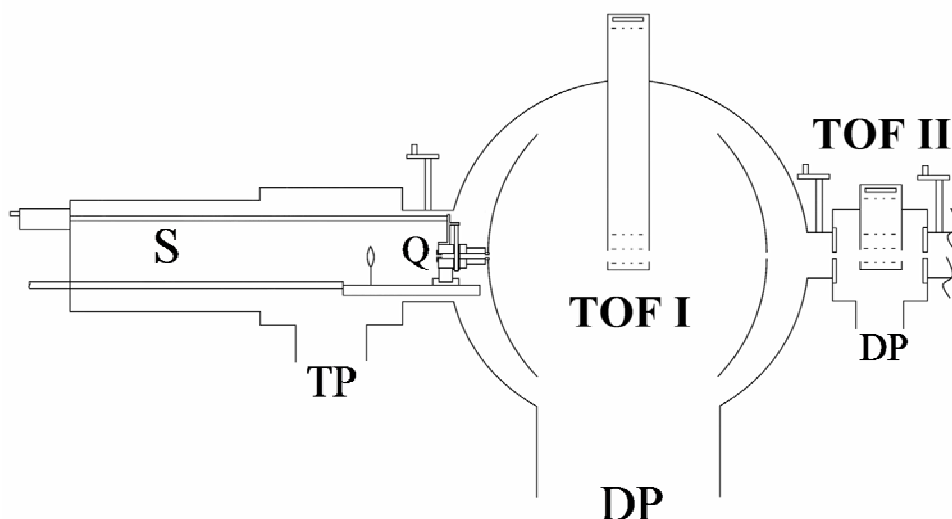


Abbildung 2.1: Hochvakuumaufbau des Hannoverschen FT-MW Spektrometers mit Quellenkammer (links) und zwei integrierten Flugzeitmassenspektrometern (Q: Molekularstrahlquelle, S: Schiebevorrichtung für die Molekularstrahlquelle, TOF: Flugzeitmassenspektrometer, TP: Turbomolekularpumpe, DP: Öldiffusionspumpe).

Beim Mikrowellenexperiment werden die zu untersuchenden Spezies im Molekularstrahl in den Resonator expandiert, wobei zunächst die Orientierungen der molekularen Dipole statistisch sind und sich somit das makroskopische Dipolmoment zu Null ergibt. Setzt man allerdings diese Moleküle für eine Zeit τ_p einem elektromagnetischen Feld im Resonator aus (Pulsanregung, Abbildung 2.2 (a)), so richten sich die Einzeldipolmomente der Moleküle aus. Man erhält eine Superposition der molekularen Dipole unter Bildung eines makroskopischen, oszillierenden Dipolmomentes (Abbildung 2.2 (b)). Diese so genannte Polarisation führt zu einem molekularen Eigenfeld, dessen abklingende Amplitude als freier Induktionszerfall (*free induction decay*, FID) (Abbildung 2.2 (b)) zunächst zeitaufgelöst aufgenommen und dann über Fourier-Transformation in den Frequenzbereich überführt wird.

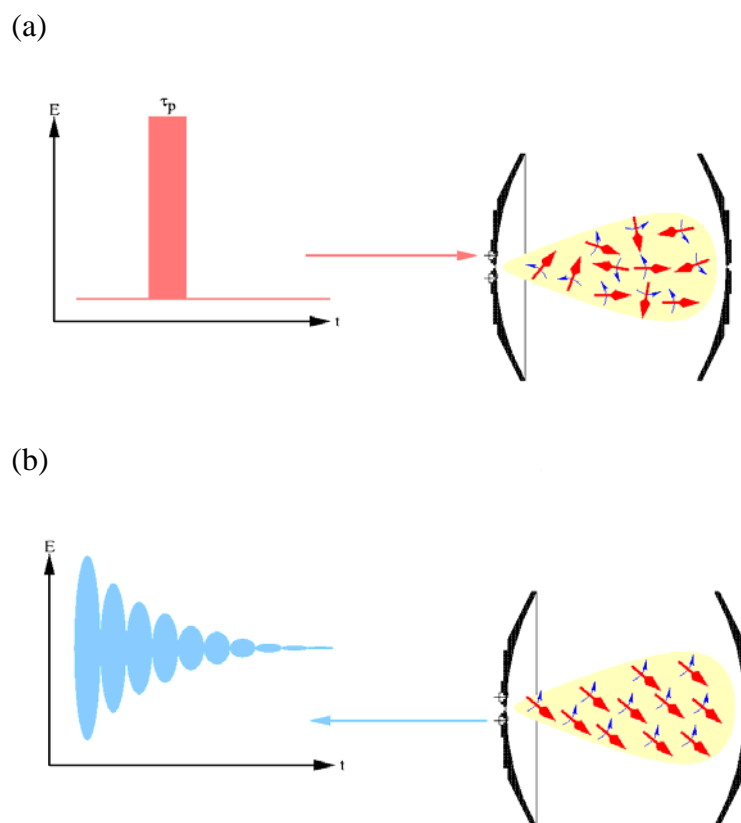


Abbildung 2.2: Schematischer Ablauf eines FT-MW-Experimentes. (a) Die in den Resonator expandierten Spezies rotieren regellos. Das resultierende makroskopische Dipolmoment ist Null. (b) Nach der elektromagnetischen Anregung mit einem Strahlungspuls der Länge τ_p richten sich die molekularen Einzeldipolmomente aus. Das abklingende molekulare Eigenfeld, der FID, wird zeitaufgelöst aufgenommen.

Zum Senden und Empfangen der elektromagnetischen Strahlung stehen zwei Antennenpaare zur Verfügung, die mit ihren unterschiedlichen Längen für verschiedene Frequenzbereiche optimiert sind. Da sie am vorderen Reflektor motorisch verfahrbar angebracht sind (Abbildung 2.3), lässt sich für unterschiedliche Frequenzen der Abstand der Antennen zum Reflektor zur Erzielung optimaler Impedanzanpassung variieren.

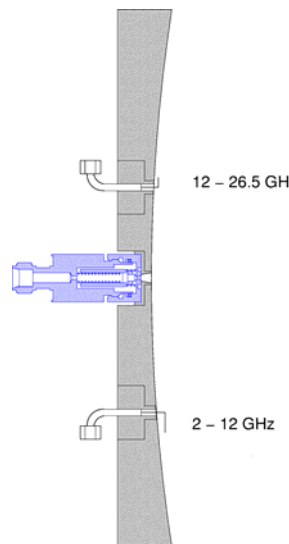


Abbildung 2.3: Reflektorzentrum mit koaxialer Molekularstrahlquelle und Antennen zur impedanzangepassten Kopplung in zwei unterschiedlichen Frequenzbereichen.

2.2. Molekularstrahlquellen

Zur MW-spektroskopischen Untersuchung müssen die Spezies in den Molekularstrahl gebracht werden. Dieses erfordert, je nach physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Dampfdruck und Stabilität der Spezies, unterschiedliche Techniken, die jedoch alle einen effizienten Populationstransfer erreichen müssen, um vornehmlich die zu untersuchenden Zustände, hier Rotationszustände mit kleiner J -Quantenzahl, zu bevölkern. Für einen erfolgreichen Populationstransfer muss immer eine adiabatische Überschalllexpansion erreicht werden. Diese Zielsetzung führt zu einem von der chemischen Natur der Spezies unabhängigen generellen Grundkonzept für alle in dieser Arbeit verwendeten Molekularstrahlquellen.

Die Molekularstrahlquelle kann in eine kleine, separate Kammer zurückgefahren werden, die durch ein Plattenventil von der Resonator-kammer getrennt ist. So kann die Quelle

ausgetauscht oder es können Wartungsarbeiten an ihr durchgeführt werden, ohne die große Resonatorraumkammer zeitaufwendig belüften zu müssen. Die Quelle wird schließlich mittels einer geführten Schiebevorrichtung an ihren Platz im Zentrum des vorderen Reflektors gebracht (Abbildung 2.3). Die Quellen befinden sich beim COBRA-Aufbau im Zentrum des Reflektors, so dass sich der Molekularstrahl koaxial ausbreitet. Häufig werden die Düsenkörper mittels Teflon-Elementen in einer Reflektorausparung zentriert, die auch der thermischen und elektrischen Isolation dienen.

Als Düse wird ein elektromagnetisches Ventil verwendet, das definierte Gaspulse bei Stagnationsdrücken von einigen Bar im Bereich von wenigen 100 μs Länge erzeugen kann. Als Trägergas für die Überschallexpansion wird für gewöhnlich ein Edelgas, hier meist Neon, benutzt, dem die zu untersuchende Spezies je nach Quellentyp in Konzentrationen von wenigen Prozent zugefügt wird. In einzelnen Fällen eignen sich auch Helium und Argon. Mit Argon kann allerdings als meist unerwünschter Nebeneffekt die Bildung von Molekül-Ar van-der-Waals-Komplexen auftreten, deren Spektren zwar das Rotationsspektrum des nicht-komplexierten Systems nicht direkt stören, allerdings zu einer verringerten Intensität der zu untersuchenden Spezies führen oder eine Neuordnung erschweren.

Sobald der Gaspuls aus der Düse austritt, formt er einen Molekularstrahl, der sich entlang der Resonatorachse ausbreitet (Abbildung 2.2) [1]. Die Teilchendichte ρ des Molekularstrahls nimmt sehr schnell gemäß der Beziehung

$$\rho \propto \frac{\cos^p \theta}{r^2} \quad (2.1)$$

für den Expansionsverlauf ab, wobei der Winkel θ die Abweichung von der Strahlachse und r den Abstand von der Düsenöffnung angeben. Durch Stoßwechselwirkungen zu Beginn der Überschallexpansion werden rotatorische Strahltemperaturen im Bereich von 1 K erreicht [1].

2.2.1. Hochtemperaturquelle

Größere Spezies oder Moleküle mit starken intermolekularen Wechselwirkungen haben oftmals bei Raumtemperatur keinen ausreichenden Dampfdruck. Sie können jedoch häufig mit einer heizbaren Düse (Abbildung 2.4) in den Trägergasstrom eingebracht werden, sofern bei den zur Verdampfung notwendigen Temperaturen keine zu schnelle Zersetzung oder

Polymerisation eintritt. Dazu wird die zu untersuchende Substanz in ein heizbares Reservoir im vorderen Teil der Düse gegeben. Dieses Reservoir eignet sich sowohl für Flüssigkeiten als auch Festkörper in amorpher oder kristalliner Form. Es ist von einem dünnen Keramikring umgeben, auf dem wiederum eine Widerstandsspule zum elektrischen Heizen angebracht ist. Mit dieser Anordnung lassen sich Temperaturen von 500 K erreichen, während sich mit Neon als Trägergas Rotationstemperaturen von nur 1 K nach der Expansion ergeben, so dass ein guter Populationstransfer weiterhin garantiert wird.

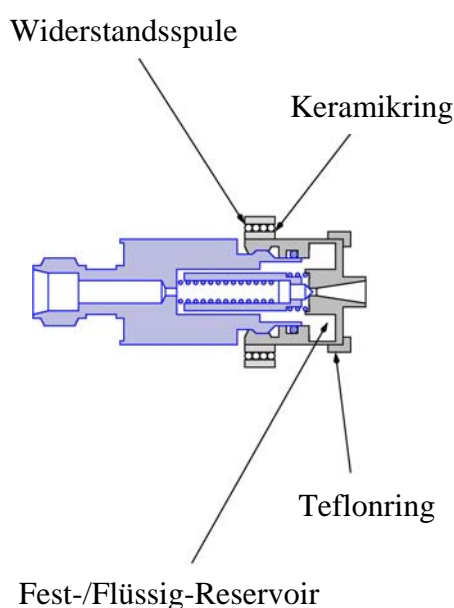


Abbildung 2.4: Gepulste Hochtemperaturquelle mit Fest-/Flüssig-Reservoir zur Verdampfung von Spezies mit niedrigem Dampfdruck.

2.2.2. LASER-Verdampfungsquelle CATS

LASER-Verdampfung eignet sich für unterschiedliche Anwendungen: Es ermöglicht die bloße Verdampfung hochschmelzender Materialien, wie z.B. Metalle, aber auch von anderen Proben wie organischen oder biologischen Stoffen, die sich bei den erhöhten Temperaturen in einer heizbaren Düse zersetzen oder polymerisieren. Gegenüber anderen Clusterquellen hat LASER-Verdampfung also den Vorteil einer weitgehend universellen Anwendbarkeit auf unterschiedlichste Ausgangsmaterialien und wurde u.a. zur Darstellung homonuklearer und binärer Cluster eingesetzt. Im letzten Fall dienen oft entsprechende binäre Festkörperverbindungen $A_M X_N$ als Ausgangsmaterial in einer einfachen Quelle [4-6]. Ein

herausragender Vorteil einer Zwillings-LASER-Verdampfungsquelle ist dagegen die Synthesvielfalt durch Verdampfung zweier verschiedener Elemente, auch in Kombination mit Legierungen, durch anschließende Reaktion. Auf diese Weise ist eine Einstellung der Produktzusammensetzungen möglich [7].

In Kombination mit FT-MW-Experimenten waren selbst LASER-Verdampfungsquellen mit lediglich einem Probenstab aufgrund von Bauart und Zugänglichkeit zunächst nur zur senkrechten Expansion verwendbar [8]. Erst später wurden LASER-Verdampfungsquellen für den COBRA-Einsatz modifiziert [9].

Abbildung 2.5 zeigt die in dieser Arbeit entwickelte CATS-LASER-Verdampfungsquelle (CATS = *coaxial ablation twin source*). Die Aufgabe war, eine Zwillings-LASER-Verdampfungsquelle zu entwickeln, die möglichst kleine Spezies mit 2 - 6 Atomen produziert, und mit den durch das Mikrowellenexperiment vorgegebenen Randbedingungen kompatibel ist. Mit der bereits verfügbaren Quelle [7] bildeten sich vornehmlich größere Cluster; insbesondere die Herstellung kleiner Siliziumcluster erwies sich als nicht möglich.

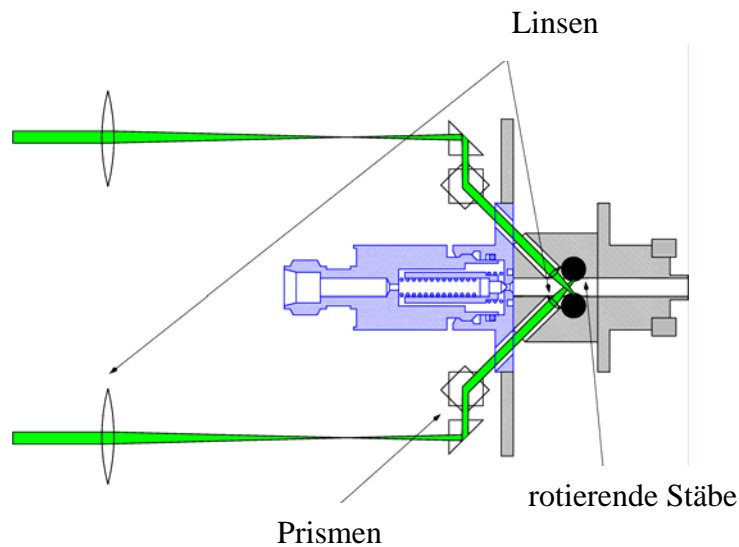


Abbildung 2.5: CATS-LASER-Verdampfungsquelle.

Um die Bildung größerer Metallcluster zu vermindern, muss der (Reaktions-)Kanal vom Ort des LASER-Beschusses bis zur adiabatischen Expansion möglichst kurz sein. D. h. in Verbindung mit einem FT-MW-Experiment muss die Quelle und damit die Verdampfungszone möglichst nah an den vorderen Reflektor gebracht werden. Diese Anforderung zu erfüllen wird bei der Hannoverschen Apparatur jedoch erschwert, da sich an der Rückseite des vorderen Reflektors elementare Mikrowellenbauteile (Verstärker, Schalter) wie auch die Motoren zur Antennenbewegung befinden und damit der für die Quelle zur

Verfügung stehende Raum sehr begrenzt ist. Abbildung 2.6 zeigt eine fotografische Aufnahme der Rückseite des vorderen Reflektors zur Illustration der begrenzten Platzverhältnisse. Folglich ist die Quelle mit 38 mm Länge, 24 mm Breite und 22.5 mm Tiefe verglichen mit anderen LASER-Verdampfungsquellen sehr klein. Der Reaktionskanal vom LASER-Beschuss bis zur adiabatischen Expansion beträgt je nach Düsenfortsatz ca. 25-30 mm. Weiterhin ist eine Anordnung von Prismen nötig, um die LASER-Leistung zu den Stäben der CATS zu leiten (Abbildung 2.5).

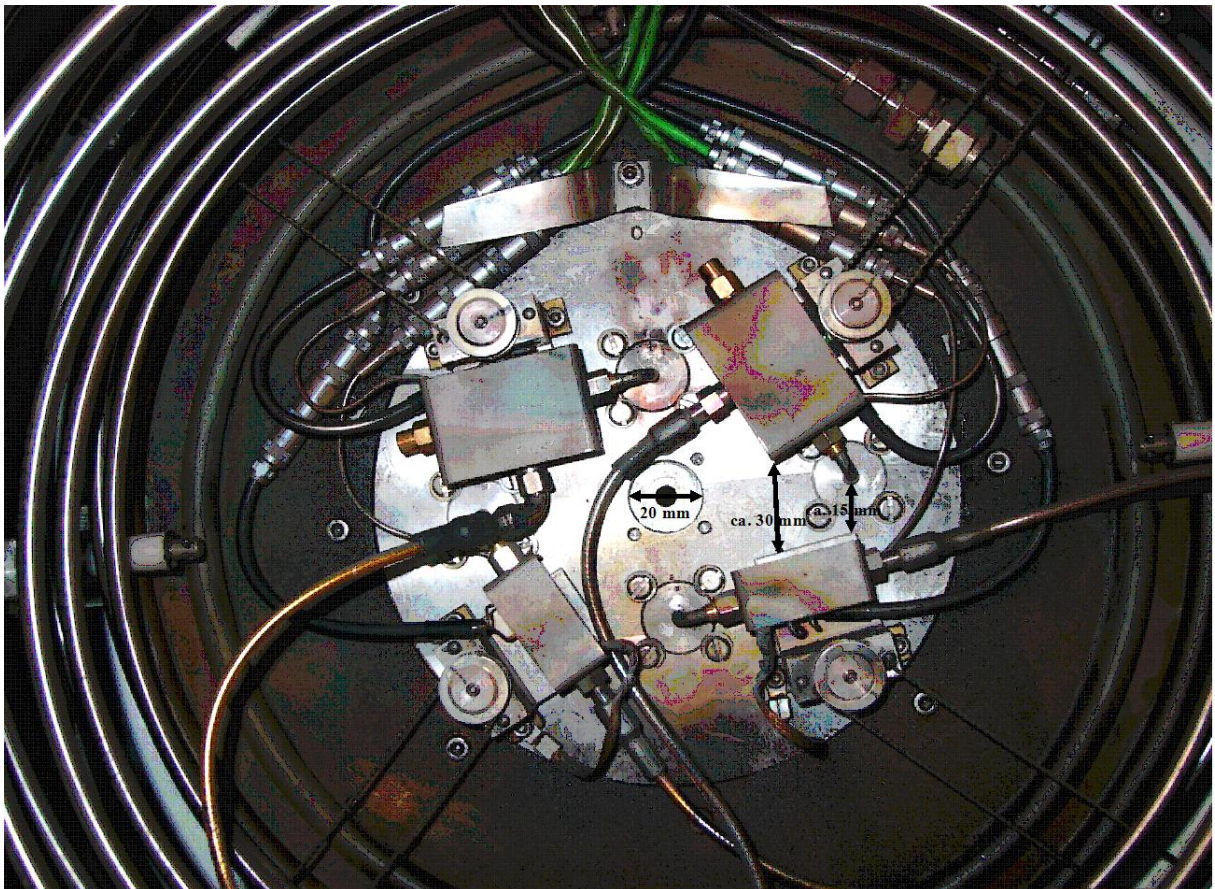


Abbildung 2.6: Fotografische Aufnahme vom vorderen Reflektor. Unter den Schutzblechen befinden sich die beiden Mikrowellenschalter zur Pulsformung und die beiden Mikrowellenverstärker für zwei unterschiedliche Frequenzbereiche. Die Bauteile sind zur Antennenanpassung mittels Zahnriemen motorisch beweglich. Am Rande des Fotos sind die Kupferspiralen erkennbar, über die der Reflektor auf Flüssigstickstofftemperatur gekühlt werden kann.

Mittels justierbarer und fester Linsen, von denen letztere die LASER-Eintrittsöffnungen des Düsenkanals gasdicht verschließen, wird die LASER-Strahlung auf die Materialstäbe

fokussiert. Die Stabrotation erfolgt dabei schraubenförmig mittels Schrittmotoren, so dass mit jedem LASER-Puls eine neue Position auf dem Stab getroffen wird, um einen gleichmäßigen Abtrag zu garantieren. Die Stäbe können aus Festkörpern durch Zerspanen hergestellt werden, während Substanzpulver, ggf. unter Verwendung eines Klebers, zu Vollstäben oder aber als Schicht auf eine Edelstahlseele gepresst werden.

Zur Verdampfung stehen in Hannover zwei Nd:YAG-LASER mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Leistung von bis zu 500 mJ/Puls bei Repetitionsraten von 20 Hz zur Verfügung.

Zur Analyse des Molekularstrahls dienen die zwei Flugzeit (*time-of-flight* (TOF))-Massenspektrometer der Wiley-McLaren-Variante [10], mit denen ionisierte Systeme über einen großen Massenbereich mit ausreichender Auflösung untersucht werden können. TOF I muss während des MW-Experimentes motorisch zurückgezogen werden, da sonst die Ausbreitung des Mikrowellenfeldes zwischen den Reflektoren verhindert wird [11]. TOF II kann hingegen auch zeitgleich zum MW-Experiment verwendet werden. Aufgrund seines deutlich kürzeren Flugrohres (20 cm statt 100 cm) besitzt es jedoch eine schlechtere Auflösung, zudem ist es durch den größeren Abstand von der Molekularstrahlquelle unempfindlicher (Abbildung 2.1).

Zur Ionisierung der Spezies sind beide TOF-Massenspektrometer mit UV-Blitzlampen ausgestattet, die Ionisierungsenergien bis zu $h\nu = 10$ eV bereitstellen. Nach Passieren der Ionisierungszone erreichen die Ionen über eine elektrisch abgeschirmte Strecke von ca. 8 cm das Massenspektrometer TOF I. Durch Anlegen eines Hochspannungspulses an die Beschleunigungsnetze des Massenspektrometers werden die Ionen senkrecht zur ursprünglichen Flugrichtung beschleunigt. Sie driften durch ein 100 cm langes Flugrohr, wobei leichte Teilchen bei gleicher Ladung stärker beschleunigt werden als schwere. Am Ende des Rohres treffen die Ionen dadurch zeitlich nach ihrer Masse separiert auf einen Detektor. Dessen Ausgangssignal, welches in erster Näherung proportional zur Zahl der auftreffenden Teilchen ist, wird mit einem Digitaloszilloskop transient aufgenommen.

Die maximale Massenzahl, die noch von ihrer benachbarten Masse unterschieden werden kann und somit das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers charakterisiert, ist hier 224 [1, 11]. D.h. mit dem Auflösungsvermögen des TOF I gelingt der isotopenaufgelöste Nachweis von Pb-Atomen. Dieses ist für die Strahldiagnostik völlig ausreichend.

Eine erste erfolgreiche Kombination von durch LASER-Verdampfung erzeugten Metallclustern mit FT-MW-Spektroskopie gelang mit der vollständigen rotationspektroskopischen Analyse des Dimers Tellurselenid TeSe [12].

3. Wechselwirkungen mit externen Feldern

Statische externe Felder können mit rotierenden, polaren Spezies wechselwirken und leisten so einen Beitrag zur Lage der rotatorischen Energieniveaus. Damit verbunden sind Verschiebungen oder Aufspaltungen eines beobachteten Übergangs im Rotationsspektrum. Bei der Wechselwirkung von magnetischen Feldern spricht man vom Zeeman-Effekt; er erlaubt beispielsweise die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten.

Befindet sich ein Molekül mit elektrischem Dipolmoment in einem statischen elektrischen Feld, so beobachtet man den Stark-Effekt. Unter Ausnutzung des hohen Auflösungsvermögens der Rotationsspektroskopie ermöglicht er die hochgenaue Bestimmung des molekularen Dipolmomentes. Stark-Effekt-Messungen sind auch zur Identifikation der J - und K -Quantenzahlen von reinen Rotationsübergängen in neu zuzuordnenden Spektren nützlich, besonders für asymmetrische Kreisel. Wie in [13] und Kapitel 4.2.2.1 gezeigt wird, können mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen auch Aussagen über Torsionssymmetriespezies getroffen werden, indem man die Ordnung des Stark-Effektes (linear oder quadratisch) von einzelnen Linien oder Liniengruppen bestimmt.

3.1. Theoretische Grundlagen

Die Diskussion des Stark-Effektes wird im Rahmen dieses Kapitels auf lineare und symmetrische Kreisel ohne Kernmomente beschränkt [14, 15]. Nachfolgend werden die benötigten Energieausdrücke für den linearen und quadratischen Stark-Effekt kurz abgeleitet und diskutiert.

Klassisch ergibt sich die Wechselwirkungsenergie durch ein Dipolmoment μ in einem Feld E zu $-\mu \cdot E$. In der Betrachtung des Rotations-Stark-Effekts wird E als raumfestes statisches elektrisches Feld angenommen, das entlang einer festen Raumrichtung Z definiert ist; μ ist das molekülfeste elektrische Dipolmoment. Mit diesen Vorgaben lässt sich der Hamiltonoperator zur Beschreibung des Stark-Effektes ausdrücken als

$$H_E = -E \sum_{g=x,y,z} \mu_g \Phi_{Zg} \quad (3.1)$$

mit Φ_{Zg} als Richtungskosinus zwischen den molekülfesten x, y, z-Achsen und der raumfesten Z-Achse. Lineare und symmetrische Kreiselmoleküle können nur ein Dipolmoment entlang der Symmetrieachse, die mit z bezeichnet wird, haben. Mit $\mu_z = \mu$, $\mu_x = \mu_y = 0$ vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$H_E = -\mu \cdot E \cdot \Phi_{Zz} \quad (3.2)$$

Für Rotationsübergänge im Mikrowellenbereich können Stark-Energien mit großer Genauigkeit durch Störungstheorie erster und zweiter Ordnung bestimmt werden. Wie nachfolgend gezeigt, folgt die Verschiebung der Energieniveaus dem Produkt $\mu \cdot E$ linear oder quadratisch. Entsprechend spricht man auch vom linearen bzw. quadratischen Stark-Effekt.

Der lineare Stark-Effekt ist charakteristisch für Systeme mit entarteten Niveaus; für die in K nicht entarteten Niveaus des symmetrischen Kreisels ($K = 0$) tritt er nicht auf. Genauso haben auch lineare Moleküle keine derartigen Entartungen und zeigen, wie die $K = 0$ -Niveaus des starren symmetrischen Kreisels, einen quadratischen Stark-Effekt.

Allgemein sind die Energiebeiträge zweiter Ordnung, wie der quadratische Stark-Effekt, deutlich geringer als Beiträge erster Ordnung. Daher können sie bei Vorliegen eines linearen Stark-Effektes oft vernachlässigt werden. Für lineare Moleküle und symmetrische Kreisel mit $K = 0$ stellen sie allerdings den einzigen Beitrag. Da Stark-Energien zweiter Ordnung quadratisch eingehen, sind sie vom Vorzeichen der Richtungsquantenzahl M unabhängig. Es verbleibt also eine Restentartung in Paare von $\pm M_J$. Beim linearen Stark-Effekt, sofern er auftritt, wird auch diese verbleibende Entartung aufgehoben.

Abbildung 3.1 verdeutlicht den linearen und den quadratischen Stark-Effekt des $J' \leftarrow J: 2 \leftarrow 1$ -Übergangs eines symmetrischen Kreisels. Die Achsen sind nicht skaliert. Angegeben sind auch die verschiedenen Übergangsmöglichkeiten für die beiden Auswahlregeln $\Delta M = 0$ und $\Delta M = \pm 1$, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

Gemäß Störungstheorie erster Ordnung ist die Stark-Energie einfach der Mittelwert von H_E über den ungestörten Rotationszustand. Ein lineares Molekül kann als Spezialfall eines symmetrischen Kreisels mit der Richtungsquantenzahl $K=0$ behandelt werden. Allgemeingültig wird hier der Mittelwert zunächst in der Basis der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels angegeben. In dieser Darstellung lauten die Stark-Energien

$$E_E^{(1)} = \langle J, K, M | H_E | J, K, M \rangle = -\mu \cdot E \langle J, K, M_J | \Phi_{Zz} | J, K, M_J \rangle = -\frac{\mu \cdot E \cdot K \cdot M_J}{J(J+1)} \quad (3.3)$$

mit den Matrixelementen des Richtungskosinus Φ_{Zz} . Hier bezeichnet J die Rotationsquantenzahl, K die Projektionsquantenzahl, die die Projektion des Drehimpulses auf die molekülfeste z-Achse angibt, und M_J die Richtungsquantenzahl, welche die Projektion des Drehimpulses auf eine laborfeste Achse, konventionell die durch das Stark-Feld festgelegte Richtung, beschreibt.

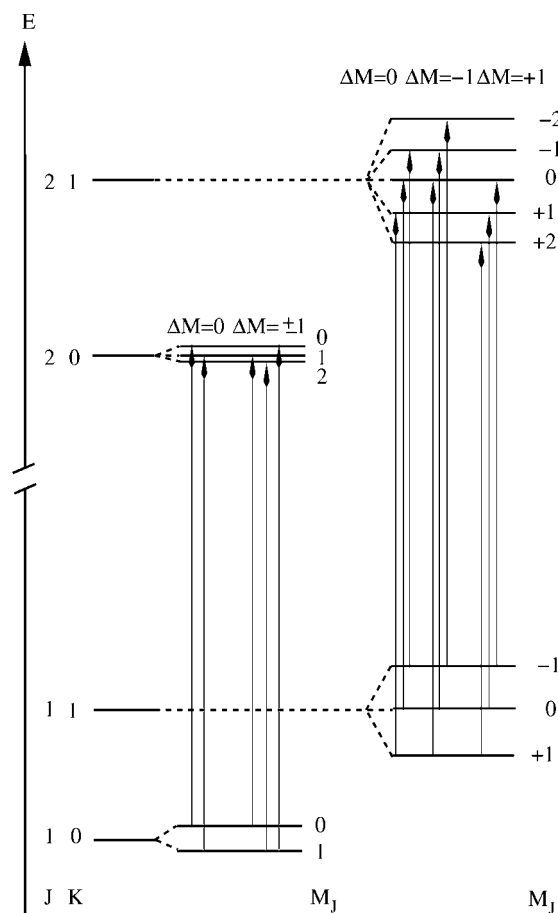


Abbildung 3.1: Linearer und quadratischer Stark-Effekt für den $J' \leftarrow J: 2 \leftarrow 1$ -Übergang eines symmetrischen Kreisels unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Auswahlregeln $\Delta M = 0, \Delta M = \pm 1$.

Wie zuvor erwähnt, ist mit $K = 0$ für starre Moleküle $E_E^{(1)} = 0$, d.h. der Stark-Effekt erster Ordnung entfällt. Man kann dieses zeigen, indem man den Mittelwert über die Wellenfunktionen Ψ_{J,M_J} eines linearen Moleküls bildet.

Der Term für den quadratischen Stark-Effekt eines symmetrischen Kreisels ist

$$\begin{aligned}
 E_E^{(2)} &= \sum_{J'} \frac{|(J, K, M_J | H_E | J', K, M_J)|^2}{E_{J,K} - E_{J',K}} \\
 &= \mu^2 E^2 \left[\frac{(J, K, M_J | \Phi_{Zz} | J+1, K, M_J)^2}{E_{J,K} - E_{J+1,K}} + \frac{(J, K, M_J | \Phi_{Zz} | J-1, K, M_J)^2}{E_{J,K} - E_{J-1,K}} \right]. \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

Die Energieunterschiede

$$E_{J,K} - E_{J+1,K} = -2hB(J+1) \quad (3.5)$$

und

$$E_{J,K} - E_{J-1,K} = 2hBJ \quad (3.6)$$

erhält man aus der Beziehung (3.7) für den ungestörten symmetrischen Kreisel

$$E_{J,K} = h[BJ(J+1) + (A-B)K^2] \quad (3.7)$$

mit den Rotationskonstanten A und B .

Setzt man die Energiedifferenzen in Gleichung (3.4) ein, ergibt sich die Wechselwirkungsenergie für den quadratischen Stark-Effekt eines symmetrischen Kreisels zu

$$E_E^{(2)} = \frac{\mu^2 E^2}{2hB} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M_J^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M_J^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right]. \quad (3.8)$$

Dieser Beitrag ist in der Regel deutlich geringer als der des linearen Stark-Effektes.

Die Stark-Energie für ein lineares Molekül erhält man, indem man $K = 0$ setzt:

$$E_E^{(2)} = \frac{\mu^2 E^2}{2hB} \frac{[J(J+1) - 3M_J^2]}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}. \quad (3.9)$$

Da das $J = 0$ -Niveau mit einer Richtungsentartung $g_J = 2J+1$ nur die $M_J = 0$ -Komponente besitzt, wird in diesem Fall keine Entartung aufgehoben. In der Näherung zweiter Ordnung lässt sich allerdings eine Verschiebung berechnen, die sich aus Gleichung (3.8) mit $J = 0$, $K = 0$ und $M_J = 0$ zu

$$E_E^{(2)}(J = 0) = -\frac{\mu^2 E^2}{6hB} \quad (3.10)$$

ergibt.

Die M_J -Auswahlregeln für Rotationsübergänge sind $\Delta M_J = 0$ und $\Delta M_J = \pm 1$. Die erste der Auswahlregeln ($\Delta M_J = 0$, auch π -Komponente genannt) tritt auf, wenn ein Potenzialgradient des elektrischen Starkfeldes parallel zum elektrischen Vektor des Mikrowellenfeldes besteht. $\Delta M_J = \pm 1$ -Übergänge, als σ -Komponenten bezeichnet, treten bei elektrischen Feldkomponenten senkrecht zur Mikrowellenfeldrichtung auf.

In den meisten Apparaturen wird die $\Delta M_J = 0$ -Auswahlregel realisiert. Die so erhaltenen Komponenten erfahren für lineare oder symmetrische Kreisel mit $K = 0$ gemäß Gleichungen (3.8) und (3.10) eine quadratische Stark-Verschiebung von

$$\Delta \nu^{(2)}(\Delta M_J = 0, J' \leftarrow J : 1 \leftarrow 0) = \frac{8}{15} \frac{\mu^2 E^2}{h^2 \nu_0} \quad (3.11)$$

für den $J' \leftarrow J : 1 \leftarrow 0$ -Übergang und für alle weiteren Übergänge

$$\Delta \nu^{(2)}(\Delta M_J = 0, J+1 \leftarrow J, J \neq 0) = \frac{2\mu^2 E^2}{h^2 \nu_0} \left[\frac{3M_J^2(8J^2 + 16J + 5) - 4J(J+1)^2(J+2)}{J(J+2)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \right]. \quad (3.12)$$

Hier ist ν_0 die Übergangsfrequenz der so genannten Nullfeldlinie, d.h. das Signal bei feldfreien Bedingungen; $\Delta \nu$ steht für die beobachtete Verschiebung des Signals relativ zur Position der Nullfeldlinie.

Aus den Gleichungen (3.8) und (3.10) ergibt sich auch die in Hannover beobachtete Verschiebung mit der $\Delta M_J = \pm 1$ -Auswahlregel

$$\Delta\nu(\Delta M_J = \pm 1, J+1 \leftarrow J) = \frac{\mu^2 E^2}{2h^2 B} \left[\frac{(J+1)(J+2) - 3(M_J \pm 1)^2}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+5)} - \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right]. \quad (3.13)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3.11), (3.12) und (3.13) lässt sich bei bekannter Feldstärke E über die gemessene spektrale Verschiebung $\Delta\nu$ das Dipolmoment der untersuchten Spezies bestimmen. Umgekehrt ist mit bekanntem Dipolmoment eine Charakterisierung des elektrischen Feldes möglich, welche zur Kalibration erforderlich ist.

Bei der Betrachtung der Gleichungen wird deutlich, dass die Größe der Stark-Verschiebung der Rotationsniveaus mit zunehmender Rotationsquantenzahl J abnimmt. Die größte Verschiebung findet man jeweils für $M_J = J$.

3.2. Aufbauten zur Messung des Stark-Effektes

Voraussetzung für die Messung des Stark-Effektes ist ein homogenes und genau charakterisiertes statisches elektrisches Feld. In den letzten Jahren wurden bereits einige Anstrengungen zur Bestimmung des Stark-Effektes in Wellenleiter- und Resonator-Spektrometern unternommen, um den Zugang zu sehr genauen Dipolmomenten zu verbessern. Allerdings wurden stets Linienverbreiterungen beobachtet, die eine genaue Auswertung bei hohen Feldstärken erschweren. In dieser Arbeit wird ein signifikant anderer experimenteller Aufbau vorgestellt, der besonders ausgedehnte homogene elektrische Felder ermöglicht und somit auch bei relativ hohen Feldstärken noch geringe Linienbreiten ermöglicht [16].

3.2.1. Konventionelle Plattenelektroden

Der konventionell in Molekularstrahl-MW-Spektrometern verwendete Elektrodenaufbau für Stark-Effekt-Messungen besteht aus quadratischen, parallelen Platten oder Netzen ähnlich einem Plattenkondensator, die senkrecht zur Resonatorachse angebracht sind (Abbildung 3.2). Abhängig von der Orientierung der MW-Antennen und damit von der Polarisationsrichtung des Mikrowellenfeldes, die entweder senkrecht (I) oder parallel (II) zum Feldvektor des

statischen elektrischen Feldes zwischen den Metallplatten sein kann, gelten die Auswahlregeln $\Delta M = \pm 1$ bzw. $\Delta M = 0$. Diese Freiheit in der Wahl der Auswahlregeln ist einer der Vorteile des konventionellen Aufbaus.

Auch für die Richtung der molekularen Expansion gibt es zwei Möglichkeiten (Abbildung 3.2). Beide Varianten weisen mehr oder weniger gravierende Nachteile auf: Findet die Expansion senkrecht zur Resonatorachse (A) statt, so werden die beobachteten Linien aufgrund der kurzen Transitzeit des Molekularstrahls und der inhomogenen Regionen an den Rändern des elektrischen Feldes verbreitert. Die Problematik der inhomogenen Randregionen ist für einen Aufbau mit einer Expansionsrichtung parallel zur Resonatorachse (B) sogar noch schwerwiegender. Es werden sogar Nullfeldlinien im Spektrum beobachtet, da im Bereich vor und nach den Elektroden nahezu kein elektrisches Feld herrscht. In beiden Fällen können die Metallplatten, abhängig von ihrem Abstand und ihren Ausmaßen, die Ausbreitung des Mikrowellenfeldes in seinem Resonatormodus dämpfen, woraus besonders bei einem bei niedrigeren Frequenzen ausgedehnten Mikrowellenfeld eine verminderte Empfindlichkeit resultiert.

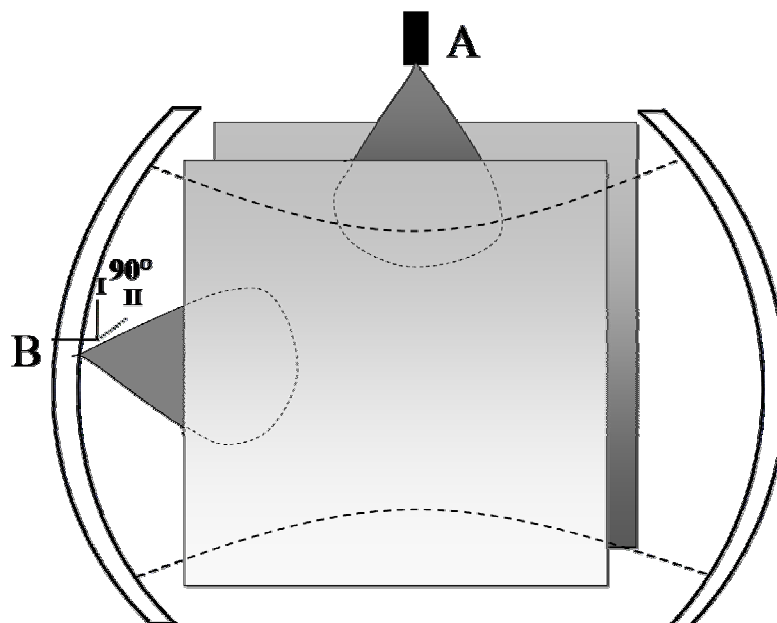


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines konventionellen Starkelektrodenaufbaus in einem Fabry-Pérot-Resonator.

In den letzten Jahren wurden einige Weiterentwicklungen von konventionellen Stark-Aufbauten realisiert. Consalvo [17] nutzte die Tatsache, dass ein elektrisches Feld zwischen zwei parallelen Platten mit geringerem Plattenabstand relativ zu ihrer Plattengröße homogener wird. Ein minimaler Abstand kann aufgrund der oben erwähnten Störung des

Mikrowellenfeldes und unter Berücksichtigung einer möglichst freien Expansion des Überschallstrahls jedoch nicht unterschritten werden.

Emilsson *et al.* [18] gelang es, das elektrische Feld durch eine käfigartige Struktur zu homogenisieren, indem sie drahtförmige Elektroden zwischen den Rändern der Starkelektroden einfügten. Dieses ist jedoch nur für zwei Seiten des Käfigs, nicht aber für die Seite zwischen den Reflektoren möglich. Kisiel *et al.* [19] modifizierten ihre quadratischen Elektroden durch zusätzliche Metallstücke an den Elektrodenrändern, um die homogenen Regionen des elektrischen Feldes zumindest zu vergrößern.

3.2.2. Koaxial ausgerichtete Ringelektroden (CAESAR)

Da zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses die Reflektoren im Hannoverschen COBRA-Aufbau auf Flüssig-Stickstoff-Temperatur gekühlt werden können [1, 20], sind diese thermisch isoliert angebracht. Die thermische Isolation stellt gleichzeitig aber auch eine elektrische Isolation dar, so dass die Reflektoren selbst als Starkelektroden benutzt werden können. Der hintere (rechte) Reflektor in Abbildung 3.3 wird dafür auf ein Potenzial von bis zu 15 kV gesetzt, während der vordere (linke) Reflektor auf Erdpotenzial bleibt, da an diesem die Mikrowellenausrüstung für Anregung und Empfang des Signals angebracht ist. Mit diesem Aufbau ist allerdings nur ein elektrischer Potenzialgradient erzeugbar, der senkrecht zur Polarisationsrichtung des Mikrowellenfeldes verläuft und somit die Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ bewirkt, die eine Aufspaltung in mehr Linien als für $\Delta M = 0$ nach sich zieht.

Zur Modellierung des elektrischen Feldes zwischen den Reflektoren vor der experimentellen Realisierung wurden numerische Berechnungen mit dem Finite-Elemente-Programm Femlab® durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt einen Vergleich zwischen dem berechneten elektrischen Feld für den konventionell benutzten Plattenkondensator-Aufbau und einer Anordnung, in der die sphärischen Reflektoren als Elektroden benutzt werden. Die Komponente der elektrischen Feldstärke in Richtung des Molekularstrahls zwischen den quadratischen Metallplatten verläuft annähernd parabolisch, die Abweichungen von einer horizontalen Linie bedeuten große inhomogene Feldanteile. Aber auch das elektrische Feld zwischen den sphärischen Reflektoren variiert ohne weitere Maßnahmen über den ganzen Bereich der Resonatorachse. In beiden Fällen sind starke Linienverbreiterungen die Konsequenz der inhomogenen Feldverteilung.

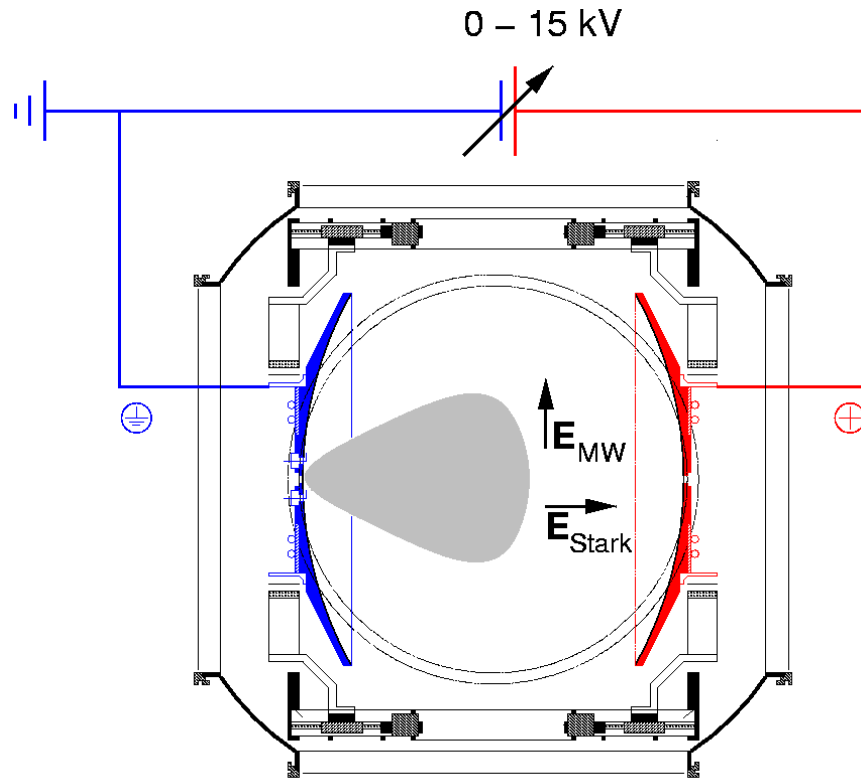


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus mit den sphärischen Reflektoren als Elektroden.

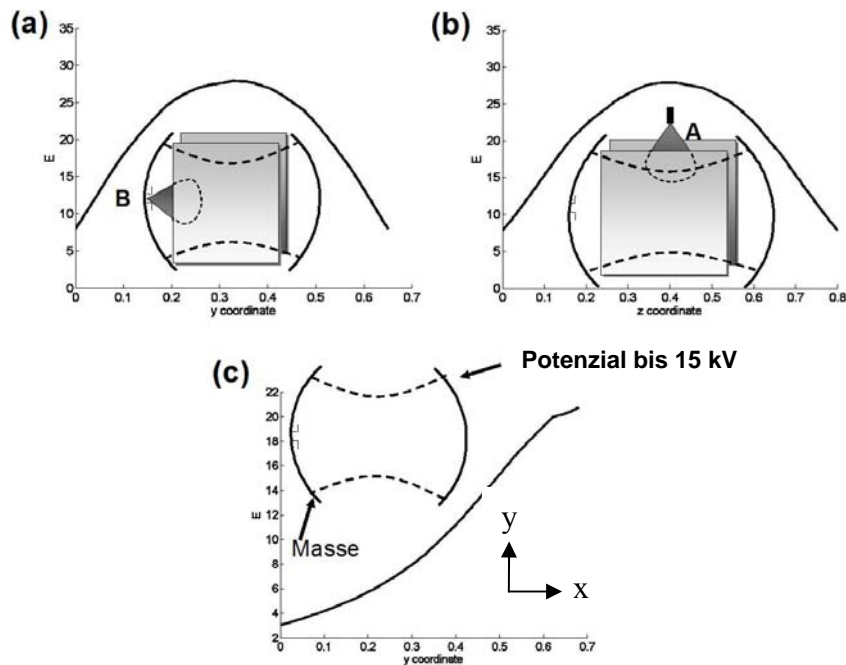


Abbildung 3.4: Verlauf der Komponente des elektrischen Feldes in Richtung des Molekularstrahls (willkürliche Einheiten) nach Finite-Elemente-Berechnungen mit dem Programm Femlab® für den konventionell verwendeten Plattenkondensator-Aufbau (E_y (horizontal (a)) und E_z (vertikal (b))) sowie für das axiale elektrische Feld zwischen den Reflektoren (E_y), wenn sie als Hochspannungselektroden (c) benutzt werden.

Um den prinzipiellen Vorteil einer verlängerten Transitzeit der Moleküle im COBRA-Resonator auszunutzen, kann das elektrische Feld zwischen den Reflektoren durch Einführung von coaxial angeordneten Ringelektroden, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, homogenisiert werden. Abbildung 3.6 ist eine fotografische Aufnahme des Hannoverschen Resonatoraufbaus in einer Hochvakuumkammer mit den Ringelektroden. Diese Elektroden bestehen aus Metalldrahtringen, die durch Kunststoffringe gestützt werden. Die Ringe werden coaxial zur Resonatorachse angeordnet und jeweils über $10\text{ M}\Omega$ -Widerständen miteinander und mit den Reflektoren verbunden, so dass ein linear ansteigendes Potenzial in der Richtung der Resonatorachse vom linken zum rechten Reflektor resultiert. Die Anordnung der Ringelektroden kann sehr einfach variiert werden: Sowohl die Anzahl der Ringe in der Widerstandskette als auch ihr Abstand zueinander lässt sich mit Abstandshaltern verschiedener Länge variieren. Um den Aufbau zur Maximierung der Feldhomogenität zu optimieren, wurden numerische Rechnungen für unterschiedliche Ringanzahlen und -abstände durchgeführt.

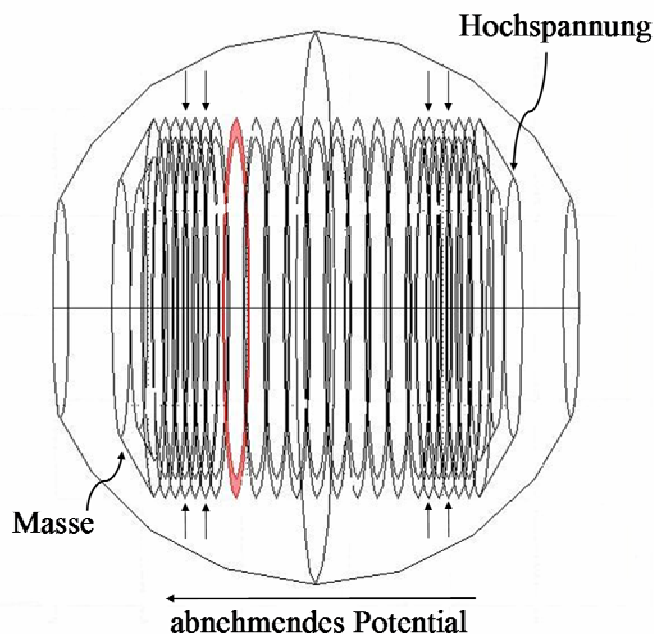


Abbildung 3.5: Prinzipielle Anordnung coaxialer Ringelektroden mit ansteigendem Potenzial vom linken zum rechten Reflektor zur Homogenisierung des elektrischen Feldes im Resonator. Die Pfeile markieren Ringelektroden an Zwischenpositionen.

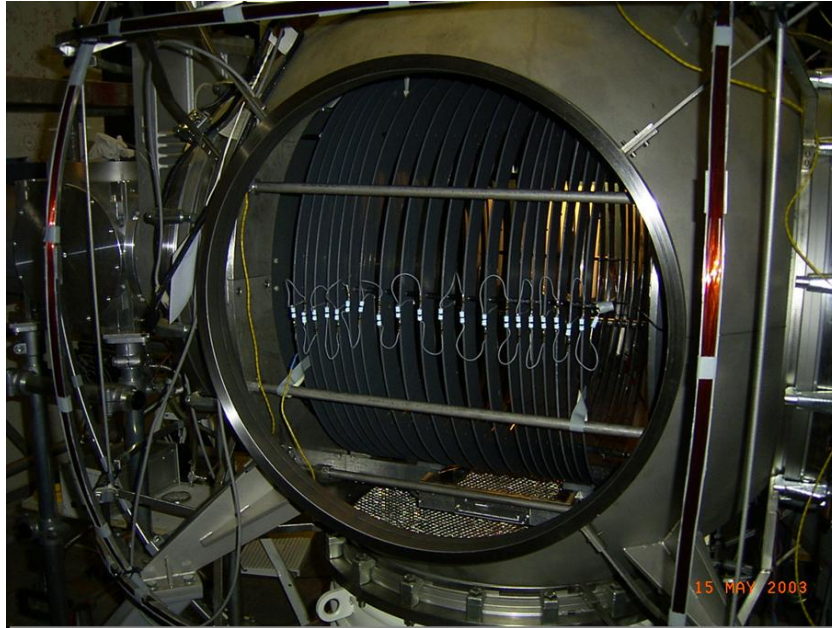


Abbildung 3.6: Fotografische Aufnahme der Hannoverschen Resonatorkammer mit CAESAR-Aufbau. Außerhalb der Vakuumkammer sind zudem Helmholtzspulen zum Ausgleich des Erdmagnetfeldes erkennbar.

Die Feldberechnungen führten zu einem optimierten Aufbau mit 14 äquidistanten Ringen und jeweils zwei Ringelektroden auf Zwischenpositionen zu beiden Enden, also mit insgesamt 18 Ringelektroden. Das simulierte elektrische Feld gibt sich im mittleren Bereich sehr homogen. Abbildung 3.7 zeigt die Ergebnisse der numerischen Berechnungen entlang der Resonatorachse und auf verschiedenen Abstandsradien von der Resonatorachse. Die Berechnungen machen deutlich, dass das elektrische Feld nicht nur entlang der Achse, sondern auch in einem Abstand von 10 cm immer noch homogen ist, während größere Inhomogenitäten erst bei einem Abstand von ~ 20 cm auftreten. Da die Gaußsche Feldverteilung der Modi im MW-Resonator aber relativ eng ist (Strahlentaille $W \approx 10$ cm bei 10 GHz) [21] und die Teilchendichte ρ der Überschallexpansion gemäß Gleichung (2.1) mit dem Winkel θ zwischen der Strahltrajektorie und der Resonatorachse abnimmt (Abbildung 3.3), ist der Beitrag der inhomogenen Regionen vernachlässigbar und beeinflusst das beobachtete Signal nicht signifikant.

Die verbleibenden Inhomogenitäten nahe den Reflektoren entstehen durch ihre sphärische Oberfläche. Für den linken Reflektor können sie vollständig eliminiert werden, indem man einen semi-konfokalen Resonator verwendet, der aus einem ebenen und einem sphärischen Reflektor besteht. Die Inhomogenitäten am rechten Reflektor tragen nicht zu einer

Verbreiterung des Stark-Signals bei, da die mit r^{-2} abnehmende Teilchendichte ρ dort sehr klein ist.

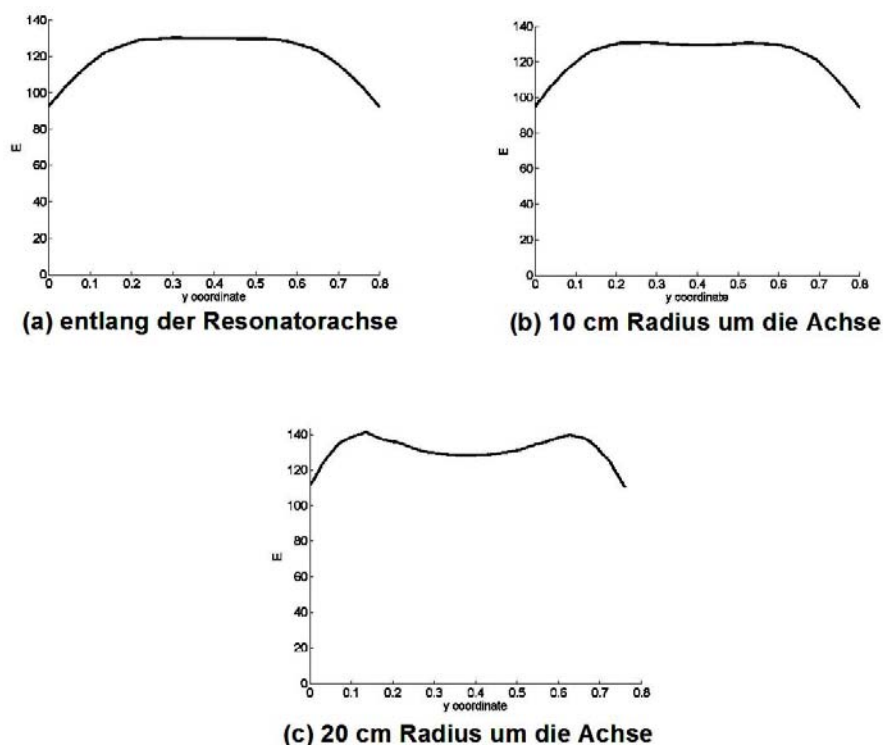


Abbildung 3.7: Berechneter Feldverlauf der E_y -Komponente für das optimierte Arrangement mit insgesamt 18 Ringelektroden: (a) entlang der Resonatorachse, (b) 10 cm bzw. (c) 20 cm entfernt von der Resonatorachse.

3.2.3. Molekulare Anwendungsbeispiele: OCS und Ar-OCS

Um die hohe Genauigkeit und Empfindlichkeit des neuartigen Aufbaus zu veranschaulichen, wurden Stark-Effekt-Messungen in der optimierten Anordnung an den Isotopomeren ^{18}OCS und OC^{36}S (natürliche Häufigkeiten: 0.001879 und 0.0001973) durchgeführt. Abbildung 3.8 stellt den Zusammenhang zwischen beobachteter Linienaufspaltung $\Delta\nu$ und dem Quadrat der angelegten Spannung U^2 für die Übergänge $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ und $J' \leftarrow J: 2 \leftarrow 1$ von OC^{36}S dar (quadratischer Stark-Effekt). Es wird praktisch ein perfekt lineares Verhalten für alle M_J -Komponenten mit Ausnahme von $M_J' \leftarrow M_J: 0 \leftarrow 1$ erhalten. Dessen Abweichung von der Linearität kann durch das komplizierte Verhalten einer schwachen Linie in der Schulter einer starken Linien ($M_J' \leftarrow M_J: 2 \leftarrow 1$) (siehe auch Abbildung 3.9) verstanden werden. Dies ist ein

bekanntes Phänomen bei der Fouriertransform-Spektroskopie in der Zeitdomäne, das nicht durch den Stark-Elektrodenaufbau verursacht wird.

Die Kalibration des effektiven elektrischen Feldes erfolgte unter Verwendung von Gleichung (3.13). Aus den durchgeführten Messungen lässt sich mit dem Dipolmoment von $0.71519(3) \text{ D}$ für OCS [22] und der optimalen Ringanordnung von 18 Elektroden ein effektives elektrisches Feld E von 251.93 V/cm für den Übergang $J' \leftarrow J: 2 \leftarrow 1$ (OC^{36}S) bei einer Spannung von 15 kV berechnen, 251.22 V/cm für den Übergang $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ (OC^{36}S) und 250.04 V/cm für den Übergang $J' \leftarrow J: 2 \leftarrow 1$ (^{18}OCS). Die Unterschiede in den berechneten effektiven elektrischen Feldern zwischen den OC^{36}S - und ^{18}OCS -Spezies können z. T. durch einen Isotopeneffekt auf das Dipolmoment zustande kommen.

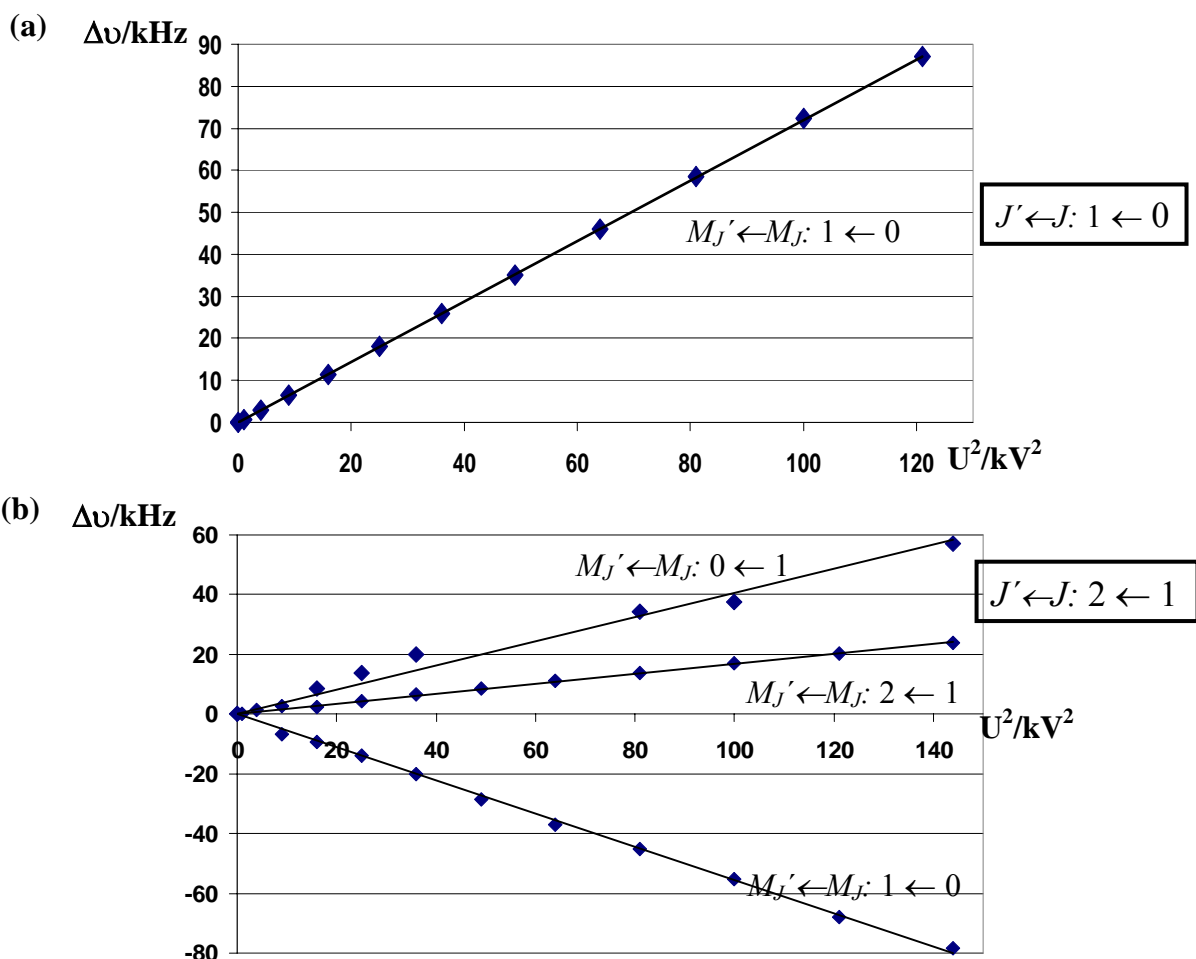


Abbildung 3.8: Beobachtete Linienverschiebungen als Funktion des Spannungsquadrats U^2 für die (a) $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ - und (b) $J' \leftarrow J: 2 \leftarrow 1$ -Übergänge von OC^{36}S (natürliche Häufigkeit: 0.0001973) zur Verdeutlichung der Feldhomogenität und der hohen Empfindlichkeit der Stark-Effekt-Messungen.

Abbildung 3.9 zeigt den $2_{12} \leftarrow 1_{01}$ -Übergang von Ar-OCS bei unterschiedlichen elektrischen Feldern. Ar-OCS ist ein asymmetrischer Kreisel. Bei bereits relativ kleinen effektiven elektrischen Feldern von 41.9 V/cm ist eine erste Aufspaltung zu beobachten. Ab 108.6 V/cm wird eine dritte, deutlich schwächere Komponente $M_J' \leftarrow M_J: 0 \leftarrow -1$ in der Schulter der starken Komponente $M_J' \leftarrow M_J: 2 \leftarrow -1$ sichtbar. Jene zeigt eine disperse Linienform, die, wie bereits oben angesprochen, Schwierigkeiten bei der Bestimmung ihrer Übergangsfrequenz aufweist.

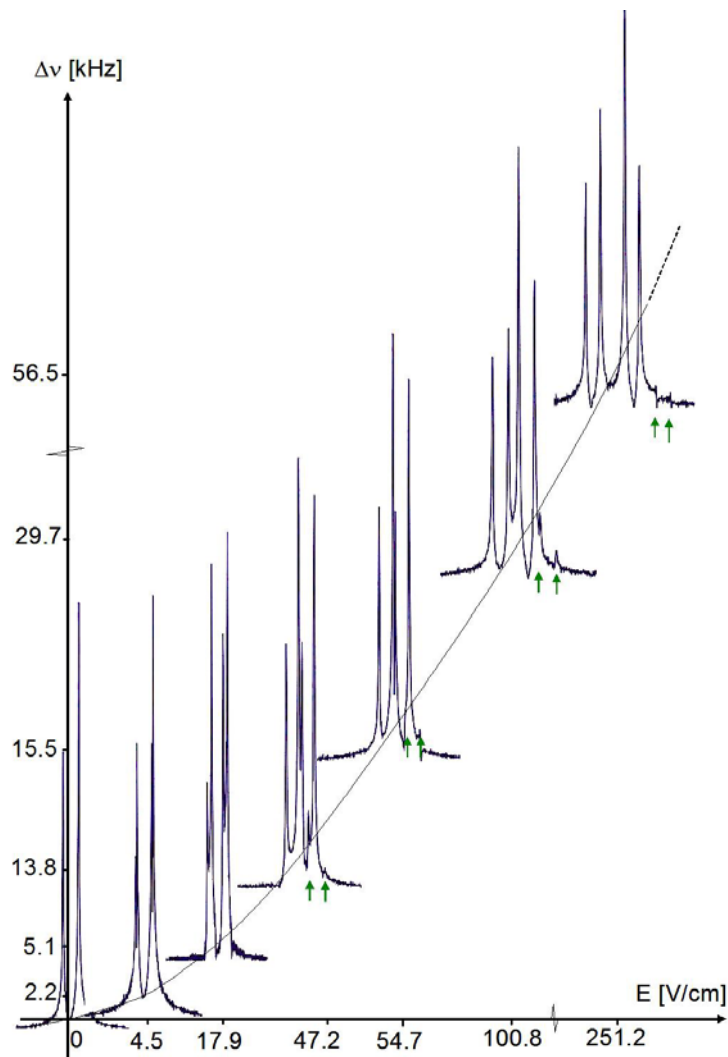


Abbildung 3.9: Darstellung der beobachteten quadratisch-abhängigen Linienverschiebungen $\Delta\nu$ und -verbreiterung $\Delta(\delta\nu)$ der unterschiedlichen $M_J' \leftarrow M_J$ -Übergänge für verschiedene elektrische Felder für das System Ar-OCS ($2_{12} \leftarrow 1_{01}$). Die beobachtete Verschiebung für die intensivste Komponente bei maximalem Feld (218.3 V/cm) ist 56.5 kHz, während das Signal von 1.95 kHz auf 3.15 kHz verbreitert wird. Die Pfeile markieren die auftretenden Aufspaltungen.

Um die Güte des neuen Stark-Aufbaus quantitativ zu charakterisieren, wurde die Linienverbreiterung relativ zur beobachteten Linienverschiebung bestimmt. Für die Nullfeldlinie beträgt die halbe Breite auf halber Höhe (HWHH) 1.95 kHz, während für 13 kV (entsprechend einem effektiven elektrischen Feld von 218.3 V/cm) die beobachtete Halbwertsbreite 3.15 kHz beträgt. Das bedeutet, dass die Linienverbreiterung, die durch den Stark-Effekt verursacht wird, nur 1.2 kHz bei einer Verschiebung von 56.5 kHz ausmacht; das Verhältnis aus Verbreiterung zu Verschiebung ist also mit 0.021 sehr klein.

Diese Ergebnisse demonstrieren deutlich die Homogenität des elektrischen Feldes für Stark-Effekt-Messungen, die durch die neue CAESAR-Anordnung erreicht wurde [16]. Mit den Vorteilen des COBRA-Resonators [2, 3] sind die durch den Stark-Effekt induzierten Komponenten um jeweils ungefähr eine Größenordnung stärker und schmaler als bei einem konventionellen Aufbau mit parallelen Elektroden. Sehr kleine Aufspaltungen oder nur leicht verschobene Linienpositionen können wesentlich genauer beobachtet und bestimmt werden, auch für Spezies mit nur geringen Häufigkeiten oder kleinen Dipolmomenten.

3.3. Rotationsspektroskopische Untersuchungen zum Corannulen $C_{20}H_{10}$

Im Jahr 1985 kam zu den bisher bekannten Modifikationen des Kohlenstoffs eine neue reine Form hinzu: das Buckminster-Fulleren, auch Bucky-ball genannt. Mit seiner Entdeckung durch Curl, Smalley und Kroto [23] und insbesondere durch den präparativen Zugang zu den Fullerenen durch Krätschmer und Huffman [24] im Jahr 1990 begannen intensive Studien zu dieser neuen Kohlenstoffmodifikation. Auch so genannte Nanoröhren (Nanotubes oder auch Bucky-tubes), die nach Dotierung mit z.B. Nickelatomen unter anderem als Speichermedium für Wasserstoff diskutiert werden, stehen heute im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses.

Corannulen, $C_{20}H_{10}$, das ein mit Wasserstoff abgesättigtes Drittel (die Kappe) eines C_{60} -Fußballs darstellt, wurde vor über 30 Jahren zum ersten Mal synthetisiert. Es besteht aus einem Fünf- und fünf Sechsringen und ist damit der einfachste Vertreter von derartigen gewellten Fullerenfragmenten. $C_{30}H_{10}$, der Prototyp einer Hemisphäre, wird durch Anfügen von weiteren fünf Fünfringen erhalten. Ausgehend von dieser Struktur führt sukzessives Hinzufügen von Sechsringen zur Ausbildung von halbseitig geschlossenen Nanoröhren, wie in Abbildung 3.10 dargestellt ist.

Allerdings erfolgt der Übergang von der Schale zur Röhre nicht abrupt, sondern durchläuft unterschiedliche schalenförmige Intermediate mit zunehmender Tiefe. In diesem Regime ändern sich mit der unterschiedlichen Krümmung des Kohlenstoffgitters auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften signifikant, wie z.B. chemische Bindung, Ionisierungspotenzial und Ladungsverteilung. Mit der Beobachtung der physikalisch-chemischen Eigenschaftsänderungen der polyzyklischen Ringsysteme ist eine interessante Fragestellung, wann sich aus den Schalen, den so genannten Bucky-bowls, schließlich Röhren, die Bucky-tubes, bilden.

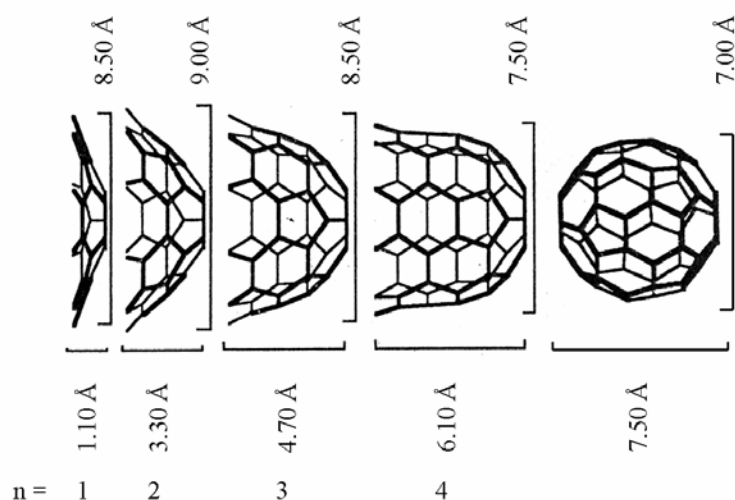


Abbildung 3.10: Steigende Krümmung und Schalentiefe der Fullerenfragmente $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 1-4$ im Vergleich zum Buckminster-Fulleren C_{60} .

Corannulen hat C_{5v} -Symmetrie und zeigt damit das Rotationsspektrum eines symmetrischen Kreisels. Diese hohe Symmetrie verbirgt zunächst potentiell große Ladungsverschiebungen des Moleküls, d. h. radiale Anteile einer intramolekularen Ladungsverteilung werden nach außen nicht sichtbar. Wie in Abbildung 3.11 für unterschiedliche Fullerenfragmente dargestellt [25], zeigt das Dipolmoment einen steilen Anstieg für $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 1-3$, während der Verlauf zwischen $n = 3-4$ deutlich verflacht. Dieser Gang des Dipolmomentes korreliert sehr gut mit der unterschiedlichen Krümmung und damit mit der Geometrie der Fragmente, wie der Vergleich mit Abbildung 3.10 zeigt. Diese starke Abhängigkeit des Dipolmomentes von den geometrischen Parametern kann durch vektorielle Addition der Beiträge aller H-C-Bindungen erklärt werden.

Aufgrund seiner Bedeutung als ein wichtiges Fragment eines Bucky-balls und der weitgehend ungeklärten Rolle derartiger Systeme im interstellaren Medium ist die Suche nach diesem Schlüssel-molekül $C_{20}H_{10}$ im interstellaren Raum von großem Interesse und Bedeutung. Mit dem zu erwartenden großen Dipolmoment von > 2 D eignet sich $C_{20}H_{10}$ hervorragend zum rotations-spektroskopischen Nachweis mit Radioteleskopen.

Die Struktur des $C_{20}H_{10}$ im kristallinen Festkörper wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Neben Geometrieoptimierungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus sind bisher durch Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase erhaltene Geometrien bekannt [26]. Diese sind jedoch deutlich ungenauer als durch Rotations-spektroskopie bestimmbare und können daher eine interstellare Suche nur unzureichend unterstützen.

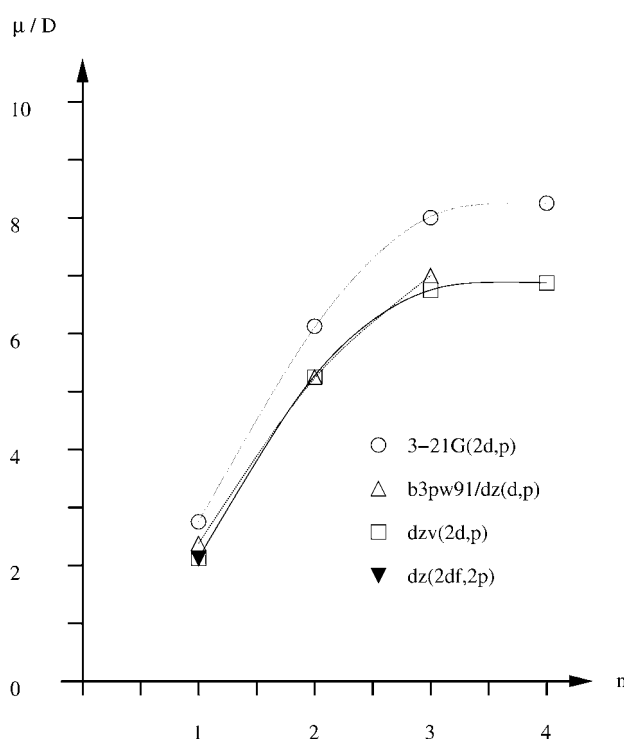


Abbildung 3.11: Berechnete Dipolmomente der Fullerenfragmente $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 1-4$.

In dieser Arbeit soll neben *ab initio*-Strukturoptimierungen und theoretischen Vorhersagen des Dipolmomentes, die im ersten Unterkapitel zusammengefasst werden, und Messungen der rotatorischen Übergänge zur Unterstützung einer radioastronomischen Suche, das Dipolmoment des $C_{20}H_{10}$ mit Hilfe von Stark-Effekt-Messungen experimentell sehr genau bestimmt werden. Außerdem erlaubt die Bestimmung der Rotationskonstanten B im Vergleich zu den aus Strukturoptimierungen erhaltenen Konstanten Aussagen zur Gasphasengeometrie.

Der erste Teil der rotationsspektroskopischen Messungen wurde am National Institute of Standards and Technologies (NIST) (Gaithersburg/Maryland, USA) durchgeführt, während sämtliche Stark-Effekt-Messungen sowie die Frequenzenbestimmung der tieferliegenden J -Übergänge an der Universität Hannover unter Verwendung des neuen CAESAR-Aufbaus [16] gemacht wurden.

3.3.1. *ab initio*-Berechnungen

Die Gleichgewichtsgeometrie des $C_{20}H_{10}$ wurde auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus optimiert (B3LYP/6-31G*, HF/6-31G* [26], MP2/def-TZVPP (diese Arbeit)). Abbildung 3.12. zeigt die MP2/def-TZVPP-optimierte Struktur und verdeutlicht die Krümmung von ca. 29° . Es gibt vier verschiedene Arten von C-C-Bindungen im $C_{20}H_{10}$, die in Abbildung 3.12 mit r1 – r5 bezeichnet sind. Tabelle 3.1 vergleicht die in dieser Arbeit berechneten Strukturen des $C_{20}H_{10}$ mit bereits veröffentlichten, optimierten Geometrien.

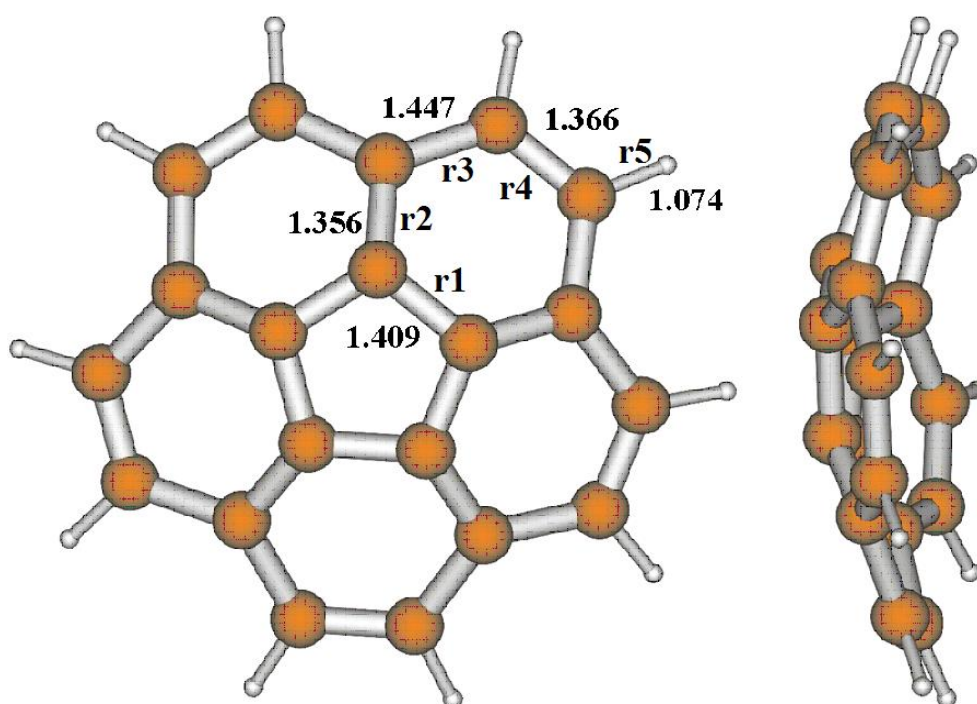


Abbildung 3.12: Optimierte Struktur (MP2/def-TZVPP) von $C_{20}H_{10}$. Die Seitenansicht verdeutlicht die Krümmung.

Tabelle 3.1:
Optimierte Strukturparameter des C₂₀H₁₀
mit unterschiedlichen theoretischen Methoden.

	MP2/def-TZVPP ^a	B3LYP/6-31G* ^b	HF/6-31G* ^b
r1	1.409	1.417	1.412
r2	1.356	1.385	1.361
r3	1.447	1.448	1.450
r4	1.366	1.390	1.370
r5	1.074	1.088	1.076

^a diese Arbeit; ^b Ref. [26]

Mit Tabelle 3.1 wird deutlich, dass die optimierten Strukturen mit MP2/def-TZVPP, B3LYP/6-31G* und HF/6-31G* gut übereinstimmen (0.02-0.03 Å). Das Dipolmoment wurde in dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Methoden berechnet. Mit MP2/def-TZVPP werden 2.095 D und mit B3P86/def-TZVPP 2.054 D vorausgesagt. Baldrige *et al.* [25] erhalten ein Dipolmoment von 2.45 D mit MP2/dzv(2d,p), wie Abbildung 3.11 zu entnehmen ist.

3.3.2. Ergebnisse und Diskussion

Bei Raumtemperatur ist C₂₀H₁₀ ein Feststoff mit nur sehr geringem Dampfdruck. Um es in den Trägergasstrom zu bringen, wurde die in Kapitel 2.2.1. vorgestellte Hochtemperaturquelle mit Neon als Trägergas verwendet.

In Tabelle 3.2 sind die in Hannover und am NIST bestimmten Übergangsfrequenzen aller gemessenen Rotationsübergänge aufgeführt [27]. Unter Verwendung der Beziehung (3.14) für die Übergangsfrequenzen eines abgeflachten symmetrischen Kreisels (*oblate top*)

$$\nu_{J+1,K \rightarrow J,K} = 2(B_0 - D_{JK}K^2)(J+1) - 4D_J(J+1)^3, \quad (3.14)$$

wobei J die Drehimpulsquantenzahl des unteren Rotationszustandes des Übergangs, K die Projektionsquantenzahl auf die Symmetrieachse des Moleküls, B die Rotationskonstante und

D_J , D_{JK} quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten darstellen, lassen sich B , D_J und D_{JK} bestimmen. Im vorliegenden Fall koinzidieren alle K -Komponenten aufgrund einer äußerst geringen Zentrifugalverzerrung in der $K = 0$ -Position. Mit der fehlenden K -Struktur ist das beobachtete Spektrum äußerst einfach, ähnlich dem eines diatomaren bzw. eines polyatomaren, linearen Moleküls, so dass zu seiner Beschreibung lediglich zwei Parameter, $B_0 = 509.842717(48)$ MHz und $D_J = 0.004414(191)$ kHz, benötigt werden, wobei in Klammern Typus A expandierte Unsicherheiten [28] mit einem Vertrauensfaktor $k = 2$, d. h. zwei Standardabweichungen, angegeben sind. Die Rotationskonstante B_0 stimmt sehr gut mit den theoretischen Werten von 508.192 MHz (HF/6-31G*) [26] bzw. 511.142 MHz (MP2/def-TZVPP) überein.

Aufgrund des sehr kalten Molekularstrahls der Hannoverschen Apparatur konnte bereits der $J_{K'} \leftarrow J_K: 9_0 \leftarrow 8_0$ -Übergang bei 9177.156 MHz nicht mehr gemessen werden, während für den $J_{K'} \leftarrow J_K: 8_0 \leftarrow 7_0$ -Übergang ein relativ schwaches Signal gefunden wurde. Dafür gelang die Aufnahme niedrig liegender Übergänge, die demgegenüber am NIST nicht detektiert werden konnten (Tabelle 3.2).

Zur Messung des Stark-Effektes ist eine sorgfältige Vorauswahl der zu betrachtenden Übergänge hilfreich. Bei der Rotationstemperatur des Molekularstrahls, die mit ungefähr 1 K sehr gering ist, sind nur Rotationsniveaus mit relativ kleinen J -Werten ausreichend besetzt. Bedeutend für Stark-Effekt-Messungen ist auch die Anzahl an Komponenten, in die ein Rotationsübergang aufspalten kann, da mit großer Komponentenanzahl das beobachtete Spektrum zum einen komplexer wird und zum anderen die einzelnen Komponenten geringere Intensitäten aufweisen, was die Messungen zusätzlich erschwert. Die Anzahl an M_J -Komponenten nimmt gemäß der Richtungsquantelung $g_J = 2J + 1$ mit fallendem J ab. Andererseits besitzt die Spezies ein beträchtliches Trägheitsmoment, d. h. Übergänge mit niedrigen J -Quantenzahlen, deren Messung zur Bestimmung des Dipolmomentes über den Stark-Effekt notwendig ist, liegen bei schwer zugänglichen, niedrigen Frequenzen (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2:

Gemessene Übergänge für Corannulen ($K = 0$).

Übergang $J' \leftarrow J$	Berechnete Frequenz ^a [MHz]	Gemessene Frequenz ^b [MHz]	Energie des oberen Zustandes [cm ⁻¹]
1-0	1019.6854(5)		0.034
2-1	2039.3707(6)		0.102
3-2	3059.0558(7)		0.204
4-3	4078.7406(8)		0.340
5-4	5098.4250(9)	5098.4246(5)*	0.510
6-5	6118.1088(10)	6118.1081(5)*	0.714
7-6	7137.7920(10)	7137.7916(5)*	0.952
8-7	8157.4744(10)		1.224
9-8	9177.1560(11)	9177.156(2)+	1.531
10-9	10196.8367(11)	10196.838(2)+	1.871
11-10	11216.5163(11)	11216.517(2)+	2.245
12-11	12236.1947(11)	12236.197(2)+	2.653
13-12	13255.8718(11)	13255.872(2)+	3.095
14-13	14275.5476(11)	14275.549(2)+	3.571
15-14	15295.2219(11)	15295.222(2)+	4.082
16-15	16314.8946(12)	16314.894(2)+	4.626
17-16	17334.5656(14)	17334.564(2)+	5.204
18-17	18354.2348(16)	18354.234(2)+	5.816
19-18	19373.9021(19)	19373.903(2)+	6.462
20-19	20393.5674(22)		7.143
21-20	21413.2306(26)		7.857
22-21	22432.8915(31)		8.605
23-22	23452.5502(36)		9.388
24-23	24472.2063(41)		10.204
25-24	25491.8600(48)		11.054

Parameter^a:

$$B_0 = 509.842717(48) \text{ MHz} \quad D_J = 0.004414(101) \text{ kHz}$$

^a In Klammern sind Typus A [28] expandierte Ungenauigkeiten mit einem Vertrauensfaktor $k = 2$ gegeben (zwei Standardabweichungen).

^b Ungenauigkeiten in Klammern sind vom Typus B [28] mit einem Vertrauensfaktor $k = 2$.

* Universität Hannover

+ National Institute of Standards and Technology

Abbildung 3.13 zeigt die Hüllkurven der relativen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der rotatorischen Übergänge von $C_{20}H_{10}$ für die Hannoversche und die am NIST verwendete Balle-Flygare Resonatorgeometrie. Basierend auf diesen Ergebnissen erkennt man, dass für die Hannoversche Geometrie Rotationsübergänge zwischen 6 und 7 GHz das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis haben sollen und damit am geeignetsten für Stark-Effekt-Messungen sind.

Das Maximum für die Balle-Flygare Geometrie liegt um 9 GHz. Es erfolgt ein steiler Abfall zu tieferen Frequenzen hin, der durch Beugungsverluste des Resonators bedingt ist.

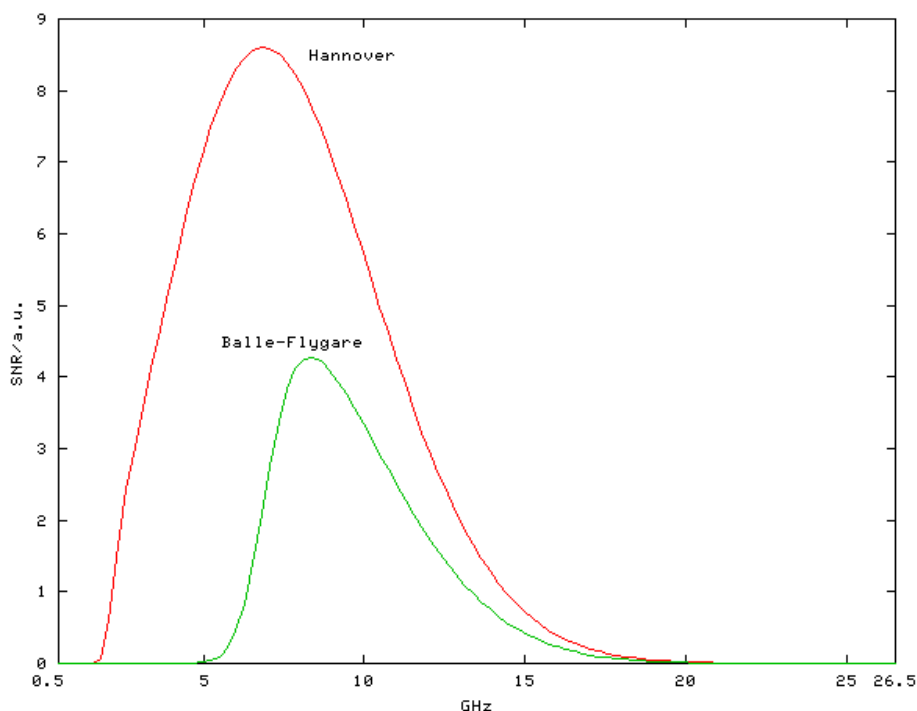


Abbildung 3.13: Hüllkurve der relativen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der rotatorischen Übergänge von $C_{20}H_{10}$ für die Hannoversche und die Balle-Flygare Geometrie bei einer rotatorischen Strahltemperatur von 1 K.

Vorhersagen unter Verwendung von Gleichung (3.13) zeigen (Abbildung 3.14), dass es für die Übergänge $J_K' \leftarrow J_K: 6_0 \leftarrow 5_0$ und $J_K' \leftarrow J_K: 7_0 \leftarrow 6_0$, die mit 6118.1081 MHz und 7137.8934 MHz gut im optimalen Frequenzbereich liegen, $M_J' \leftarrow M_J$ -Komponenten ($M_J' \leftarrow M_J: 7 \leftarrow 6$, $M_J' \leftarrow M_J: 6 \leftarrow 5$) gibt, die eine große Stark-Verschiebung zu höheren Frequenzen erfahren sollen, und eine Komponente ($M_J' \leftarrow M_J: 5 \leftarrow 4$), die nur sehr wenig verschoben wird. Alle übrigen Komponenten werden um einen kleineren Betrag zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was zu einem recht unübersichtlichen Bereich führt, der dadurch wenig für eine quantitative Analyse der Stark-Effekt-Messungen geeignet ist (Abbildung 3.14). Zudem favorisieren die berechneten Intensitäten die $M_J' \leftarrow M_J: 5 \leftarrow 4$ -, $M_J' \leftarrow M_J: 6 \leftarrow 5$ - und $M_J' \leftarrow M_J: 7 \leftarrow 6$ -Komponenten. Folglich war eine Untersuchung des Stark-Effektes dieser Übergänge, trotz der immer noch hohen Anzahl an M_J -Komponenten, möglich.

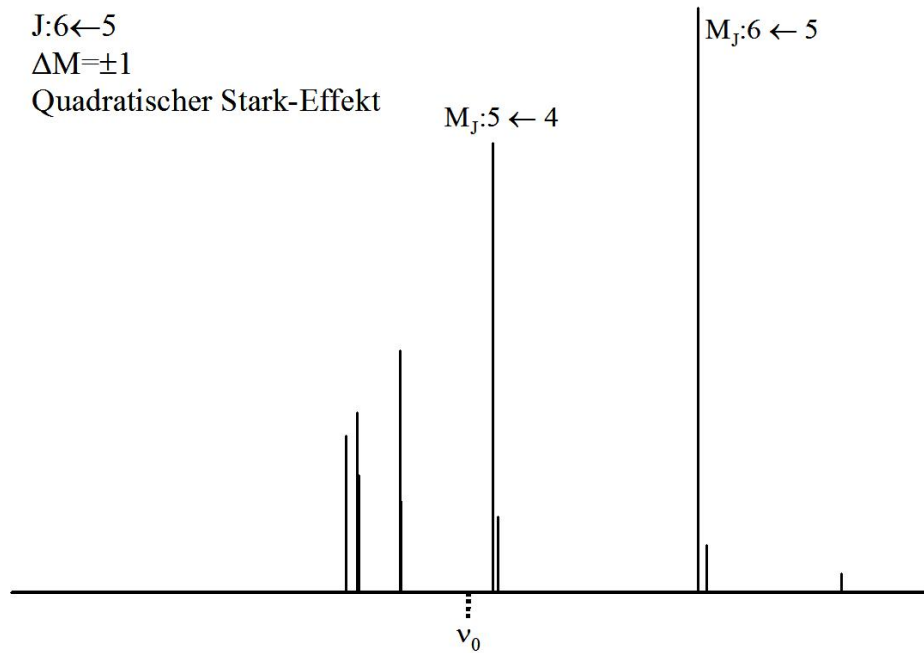


Abbildung 3.14: Berechnetes Stark-Aufspaltungsmuster für den rotatorischen $J_{K'} \leftarrow J_K: 6_0 \leftarrow 5_0$ -Übergang des symmetrischen Kreisels $C_{20}H_{10}$ mit der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$.

Abbildung 3.15 zeigt die gemessenen Starkverschiebungen $\Delta\nu$ (in kHz) für die $M_{J'} \leftarrow M_J: 6 \leftarrow 5$ - und $M_{J'} \leftarrow M_J: 5 \leftarrow 4$ -Komponenten des $J_{K'} \leftarrow J_K: 6_0 \leftarrow 5_0$ -Übergangs in Abhängigkeit des quadrierten Feldes \mathcal{E}^2 . Unter Verwendung von Gleichung (3.13) aus Kapitel 3.1. erhält man die Ausdrücke für die $M_{J'} \leftarrow M_J: 6 \leftarrow 5$ - und $M_{J'} \leftarrow M_J: 5 \leftarrow 4$ -Komponenten des $J_{K'} \leftarrow J_K: 6_0 \leftarrow 5_0$ -Übergangs zur Berechnung des Dipolmomentes:

$$\mu^2 = \frac{2 \cdot \Delta\nu \cdot h^2 \cdot B}{3.272 \cdot 10^{-3} E^2} \quad \text{für } M_{J'} \leftarrow M_J: 6 \leftarrow 5 \quad (3.15)$$

und

$$\mu^2 = \frac{2 \cdot \Delta\nu \cdot h^2 \cdot B}{3.663 \cdot 10^{-4} E^2} \quad \text{für } M_{J'} \leftarrow M_J: 5 \leftarrow 4 \quad (3.16)$$

Das elektrische Feld E wurde durch Kalibrationsmessungen mit den OCS-Isotopomeren $OC^{36}S$ und ^{18}OCS unter Verwendung des genau bekannten Dipolmomentes $\mu = 0.71519(3) \text{ D}$ [22] bestimmt. Die grafische Auftragung in Abbildung 3.15 verdeutlicht den linearen

Zusammenhang zwischen den beobachteten Stark-Verschiebungen und dem Quadrat des elektrischen Stark-Feldes für die beiden M_J -Komponenten. Aus der Steigung ergibt sich ein Dipolmoment für $C_{20}H_{10}$ von $\mu = 2.07$ D ($6.908(60) \cdot 10^{-30}$ Cm), mit dem die theoretisch vorhergesagten Werte gut übereinstimmen.

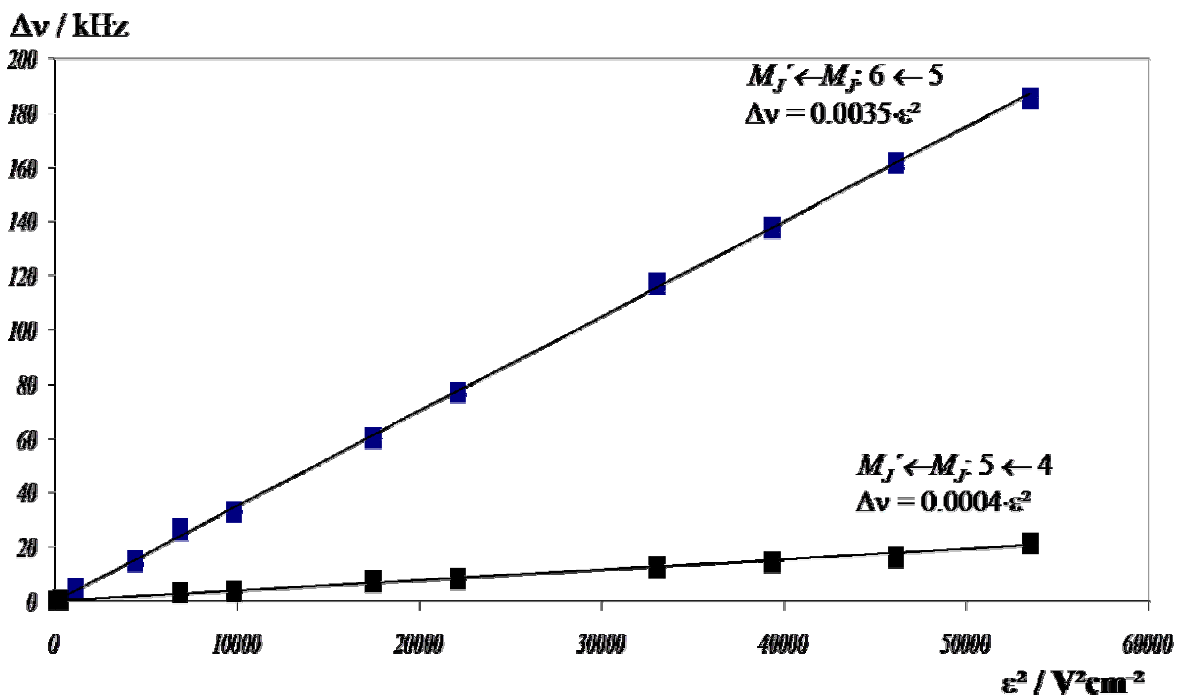


Abbildung 3.15: Stark-Effekt zweier M_J -Komponenten des rotatorischen Übergangs $J_{K'} \leftarrow J_K: 6_0 \leftarrow 5_0$ von $C_{20}H_{10}$. Die beobachtete Aufspaltung $\Delta\nu$ ist in kHz gegeben, die Feldstärke ϵ^2 in V^2/cm^2

Einen Eindruck über die Komplexität der beobachteten Stark-Spektren vermitteln die in Abbildung 3.16 gezeigten Stark-aufgespaltenen und -verschobenen Signale des $J_{K'} \leftarrow J_K: 6_0 \leftarrow 5_0$ -Übergangs mit den ausgewerteten M_J -Komponenten bei unterschiedlichen Stark-Feldern. Es ist auch ersichtlich, dass weitere M_J -Komponenten aufgrund der Liniendichte und der nur geringen Intensität nicht analysiert werden können.

Mit der erfolgreichen Aufnahme und Zuordnung des reinen Rotationsspektrums des symmetrischen Kreisels $C_{20}H_{10}$ im Labor und der Bestimmung seines Dipolmomentes sind nunmehr die grundlegenden Schritte durchgeführt worden, um eine interstellare Suche nach diesem Schlüssel-molekül zu ermöglichen.

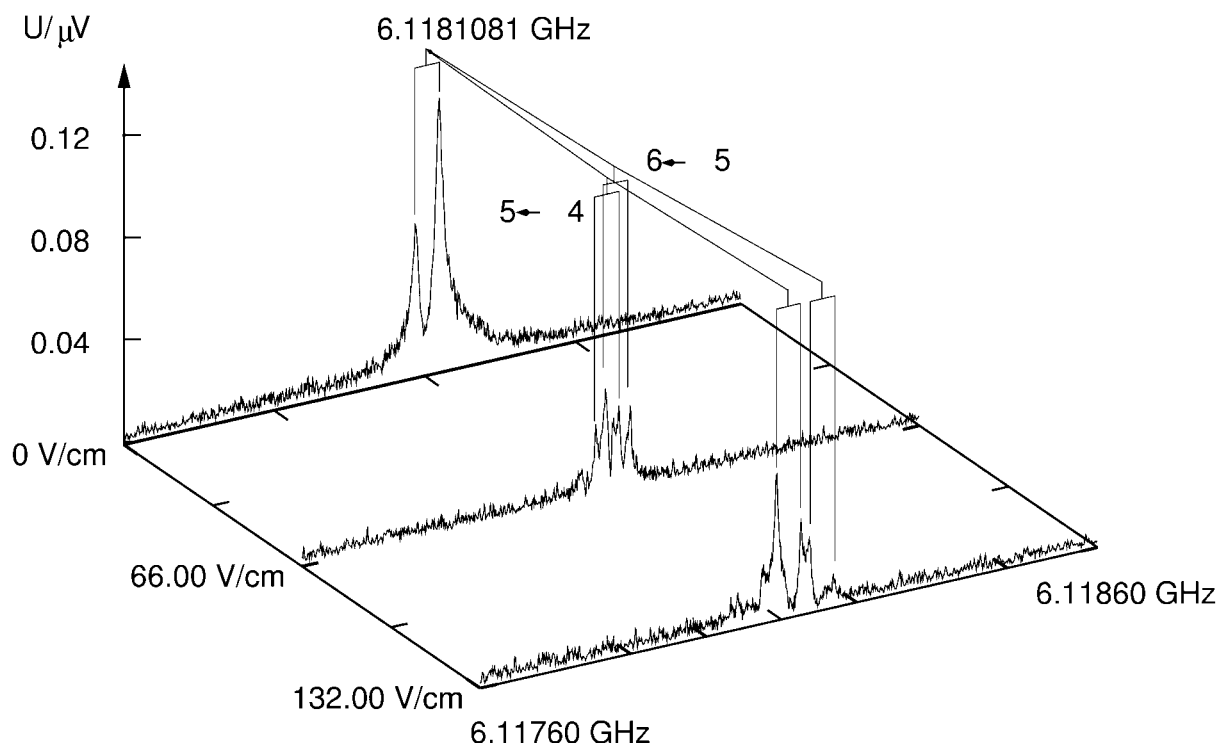


Abbildung 3.16: Stark-Effekt-Messung des rotatorischen Übergangs $J_{K'} \leftarrow J_K: 6_0 \leftarrow 5_0$ von $C_{20}H_{10}$ mit $M_{J'} \leftarrow M_J$ -Zuordnung.

4. Interne Dynamik

4.1. Einleitung

Besitzt die zu untersuchende Spezies interne Dynamik, wie z.B. die interne Rotation einer Methylgruppe um ihre Achse, so kann eine Feinaufspaltung der Linien im Rotationsspektrum beobachtet werden. Bei internen Bewegungen handelt es sich im weiteren Sinne um eine Schwingungsmode. Diese großamplitudige Schwingung (*large amplitude motion*, LAM) unterscheidet sich von den übrigen kleinamplitudigen Schwingungen (*small amplitude motions*, SAM) durch ihre deutlich niedrigere Frequenz. Das prominenteste Beispiel für LAM ist die Inversionsbewegung im Ammoniak-Molekül NH_3 , die in den Mikrowellenbereich fällt und von Gordon, Zeiger und Townes [29] als Grundlage im MASER („*microwave amplification by stimulated emission of radiation*“) genutzt wurde.

Die Analyse der beobachteten Feinaufspaltung im Rotationsspektrum erlaubt Aussagen über die Barrierenhöhe zur internen Rotation und somit auch Erkenntnisse über sterische Hinderungen und Bindungsverhältnisse im Molekül. Diese Feinstruktur wird durch den Drehimpuls der internen Rotation p und dessen Wechselwirkung mit dem der Gesamtrotation des Moleküls verursacht. Die Größe der Aufspaltung hängt vom Trägheitsmoment des internen Rotators und der Barrierenhöhe ab; eine niedrige Barriere führt zu großen Aufspaltungen bis zu einigen GHz, die eine Analyse des Spektrums sehr erschweren können, während höhere Barrieren um $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ Aufspaltungen im MHz-Bereich und darunter hervorrufen.

Die Barrierenhöhe für interne Rotationen hängt sowohl von der Bindungssituation als auch von sterischen Faktoren ab, wobei letztere nicht nur durch direkte Wechselwirkungen, sondern auch über die chemische Bindung vermittelt werden können [30, 31]. So hängt die Höhe der Barriere stark vom Kovalenzradius des bindenden Gerüstatoms ab. Das Phänomen der internen Dynamik ist daher besonders interessant, wenn die gleichen internen Rotatoren an verschiedene homologe Atome des Periodensystems gebunden sind. Diese Arbeit konzentriert sich auf Moleküle mit Methylgruppen als internen Rotatoren an unterschiedlichen Atomen der 4. Hauptgruppe. Mit einer derartigen vergleichenden Studie lässt sich etwas über die unterschiedlichen Einflüsse auf die Barrierenhöhe lernen.

In diesem Abschnitt sollen die (gruppen-)theoretischen Grundlagen für das Verständnis der internen Dynamik in Rotationsspektren diskutiert werden, die in den nachfolgenden Abschnitten an den sehr komplexen Rotationsspektren der metallorganischen Moleküle $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ Anwendung finden. Die Ergebnisse für das im Mittelpunkt dieser Arbeit stehende C_{3v} -symmetrische Trimethylzinnchlorid $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ werden mit Ergebnissen vorheriger Studien an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ [32] und $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}(\text{C}_2\text{H})$ [33] verglichen, in denen ebenfalls drei Methylgruppen an jeweils homologe Atome der 4. Hauptgruppe gebunden sind.

4.1.1. Die Potenzialfunktionen für interne Rotation

Die interne Rotation einer Gruppe relativ zum Molekülgerüst wird mit dem Torsionswinkel τ beschrieben, der als Diederwinkel zwischen einer Ebene des internen Rotators, z. B. eine X-C-H-Ebene einer an X gebundenen CH_3 -Gruppe, und der Symmetrieebene des gesamten Moleküls, falls vorhanden, definiert ist.

Im Verlauf der internen Rotation verändert sich die potentielle Energie als Funktion von τ . Abhängig von der Symmetrie des Moleküls gibt es unterschiedlich viele äquivalente Positionen, in die eine Methylgruppe rotieren kann. Die Potenzialfunktion muss periodisch in τ sein, die sich N mal im Intervall $\tau = 0$ bis $\tau = 2\pi$ wiederholt (Abbildung 4.1). Eine periodische Funktion dieser Art kann durch eine Fourierreihenentwicklung beschrieben werden. Für eine 3-fache Barriere erhält man

$$V(\tau) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\tau) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\tau) + \dots \quad (4.1)$$

Häufig ist der erste Summand der Reihe für die Bestimmung des Potentials ausreichend. Der sinoidale Verlauf dieses periodischen Hinderungspotentials hat Minima von $V_3 = 0$ bei $\tau = 0$, $\pm 2\pi/3$, $\pm 4\pi/3$ und Maxima bei $\tau = \pm\pi/3$, $\pm\pi$ (Abbildung 4.1). Bei sechs äquivalenten Positionen, wie z.B. in Methylbenzol, verschwindet jedoch der erste Summand, so dass ein Potenzial mit sechsfacher Barriere resultiert.

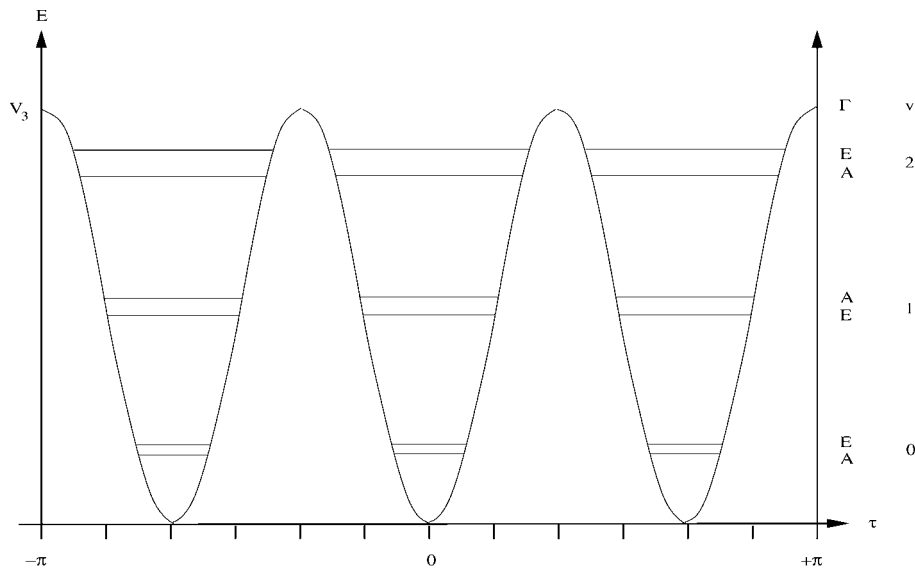


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Potenzialfunktion und der Torsionsenergieniveaus. Jedes Torsionsniveau ist mit der Torsionsquantenzahl v , während die Torsionsunterniveaus mit A und E bezeichnet sind.

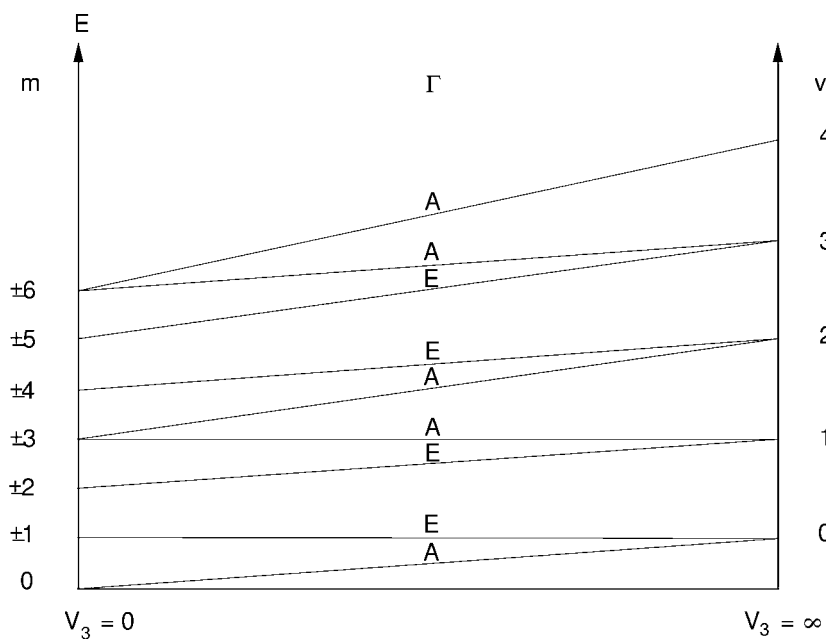


Abbildung 4.2: Korrelation zwischen den Energieniveaus freier interner Rotation, bezeichnet mit den Quantenzahlen m , und denen für einen harmonischen Oszillator mit den Quantenzahlen v unter Annahme unendlich hoher Barriere ($V_3 = \infty$).

Abbildung 4.2 gibt die Korrelation Beziehung der Energieniveaus und Quantenzahlen eines harmonischen Oszillators mit unendlich hoher Barriere ($V_3 = \infty$) zu denen des freien Rotators ($V_3 = 0$) an. Die m -Quantenzahlen für den Drehimpuls der internen Rotation werden auch

häufig mit k_i bezeichnet. Jedes Niveau des freien Rotators ist zweifach entartet (außer $m = 0$), das Vorzeichen bestimmt die Richtung der Drehung, während die v -Niveaus bei unendlich hoher Barriere 3-fach entartet vorliegen, wie auch aus Abbildung 4.1 anschaulich hervorgeht.

4.1.2. Der Hamiltonoperator für das Torsions-Rotationsproblem

Für das Problem der internen Rotation wird als Modell ein starrer symmetrischer Kreisel (z. B. eine CH_3 -Gruppe) ausgewählt, der an einen ebenfalls starren Körper gebunden ist, der sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch sein kann. Zusätzlich zur Gesamttotation des Moleküls rotiert die CH_3 -Gruppe relativ zum anderen Molekülteil, d. h. die beiden starren Molekülteile rotieren um die sie verknüpfende Bindung. Die Separation der internen Rotation von den verbleibenden $3N-7$ Schwingungsmoden hat sich als gute Näherung für einen Großteil der untersuchten Moleküle bewährt. Sie gilt, so lange die Frequenz der Torsionsschwingung nicht zu nah an den Frequenzen der übrigen, kleinamplitudigen Schwingungen liegt, da dann Kopplungen auftreten können. Translationsbewegungen im Raum werden separiert. Es verbleiben $3+M$ Freiheitsgrade für das Torsions-Rotations-Problem: die Eulerwinkel χ, θ, φ für die Gesamttotation und die Torsionswinkel $\tau_j, j = 1, \dots, M$, wobei M die Anzahl der intern rotierenden Kreisel ist.

Zur Lösung dieses komplexen Problems werden vorwiegend zwei Ansätze verwendet, die sich in der sehr grundlegenden Wahl des Koordinatensystems unterscheiden und im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen: *principal-axis method* (PAM) und *internal-axis method* (IAM). Sie sind detailliert in den Übersichtsartikeln von Lin und Swalen [34] und Hougen *et al.* [35] diskutiert. Die *principal-axis method* wurde von Wilson [36] und Crawford [37] eingeführt und verwendet die Hauptträgheitsachsen des Gesamtmoleküls als Koordinatensystem. Die Achse der internen Rotation fällt zwar mit der Symmetrieachse des rotierenden Kreisels zusammen, aber in der Regel nicht mit einer der Hauptträgheitsachsen. Die Ausdrücke im Hamiltonian, die die Wechselwirkungen zwischen interner und Gesamttotation beschreiben (Coriolis-Kopplungsterme), werden störungstheoretisch behandelt.

Die IAM wurde von Nielsen [38] und Dennison *et al.* [39] entwickelt und verwendet ein Koordinatensystem, in dem die Symmetrieachse des rotierenden Kreisels als eine der Koordinatenachsen gewählt wird. Die verbleibenden beiden Achsen orientieren sich am starren Molekülteil. Anschließend werden eine oder mehrere Koordinatentransformationen

durchgeführt, um die Torsions-Rotations-Kopplung zu minimieren bzw. zu eliminieren. Es können allerdings Schwierigkeiten auftreten, da es sich bei dem hier gewählten Koordinatensystem nicht um ein Hauptträgheitsachsensystem handelt und somit die gemischten Produkte der Trägheitsmomente nicht verschwinden. In vielen Fällen sind beide Methoden gleichwertig anwendbar. Eine weitere Methode ist die *rho-axis method* (RAM) [35], auf die hier allerdings nicht eingegangen werden soll.

Unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems kann der Hamiltonoperator für das Torsions-Rotations-Problem generell in Terme der Rotation (H_R), der Torsion (H_T) sowie einen Torsions-Rotations-Wechselwirkungsterm (H_{TR}) separiert werden gemäß

$$H = H_r + F(p - J)^2 + V(\tau) = H_r + Fp^2 - 2FJp + FJ^2 + V(\tau) = H_R + H_T + H_{TR} \quad (4.2)$$

mit

$$\begin{aligned} H_R &= H_r + FJ^2 = A_x J_x^2 + B_y J_y^2 + C_z J_z^2 + FJ^2 \\ H_T &= Fp^2 + V(\tau) = Fp^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\tau) \\ H_{TR} &= -2FJp. \end{aligned} \quad (4.3a-c)$$

und den Rotationskonstanten A , B und C des starren Rotators, $F = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{rI_\tau}$ als reduzierter

Rotationskonstante der internen Rotation und p als Drehimpuls für die interne Rotation. Solange die Barriere zur internen Rotation ausreichend hoch ist, kann der Wechselwirkungsterm H_{TR} , auch als Coriolis-Kopplung bezeichnet, störungstheoretisch behandelt werden (*high barrier approximation*).

4.1.3. Permutations-Inversions-Gruppentheorie

Eine sehr wichtige Methode und eines der Haupthilfsmittel in dieser Arbeit zur Analyse und Zuordnung von hochaufgelösten Spektren ist die Permutations-Inversions-Gruppentheorie, die 1963 von J. T. Hougen und H. C. Longuet-Higgins eingeführt und seither etabliert wurde [40-43].

Eine PI-Gruppe setzt sich entsprechend ihres Namens aus Permutations- und Inversionselementen zusammen. Rotationen und Spiegelungen, also Symmetrieelemente, die auch in der Punktgruppentheorie nach Schoenflies enthalten sind, werden hier durch Permutationen und Inversionen beschrieben, wie in der nachfolgenden Anwendung deutlich wird. Man kann also mit der PI-Gruppentheorie, genau wie mit der Punktgruppentheorie, die Symmetrieelemente und -eigenschaften starrer Moleküle beschreiben.

Darüber hinaus jedoch erlaubt die PI-Gruppentheorie, im Gegensatz zur Punktgruppentheorie, auch die Behandlung nicht-starrer Moleküle. Longuet-Higgins diskutiert als prominente Beispiele unter anderem Ammoniak NH_3 und Ethan C_2H_6 [40]. Das NH_3 -Molekül hat C_{3v} -Symmetrie in seiner stabilsten Konfiguration, bei der Inversionsbewegung durchläuft es aber einen D_{3h} -symmetrischen, planaren Übergangszustand, so dass für die Bezeichnung der Zustände im Inversionspektrum die Gruppe D_{3h} benötigt wird. Eine eindeutige Beschreibung des Inversionstunnelpfades mit der Punktgruppentheorie ist also nicht möglich. C_2H_6 hat D_{3d} -Symmetrie in seiner gestaffelten, D_{3h} in der ekliptischen Konfiguration. Aber welche Symmetriegruppe kann zur Beschreibung der Energieniveaus verwendet werden, wenn Torsions-Tunnelprozesse zwischen beiden Konfigurationen auftreten? Diese LAM lassen sich PI-gruppentheoretisch beschreiben.

Eine der grundlegenden Überlegungen in der PI-Gruppentheorie ist das Konzept der *feasible operations* (durchführbare Operationen). Darunter werden Tunnelpfade verstanden, die das Molekül tatsächlich innerhalb der vom Experiment vorgegebenen Zeitspanne durchführen kann. Die Zeitspanne ist also von der Auflösung des Experiments abhängig. Daraus folgt, dass für verschiedene Experimente unterschiedliche PI-Operationen *feasible* sein können. Einer der Vorteile des *feasibility*-Konzeptes ist also, dass mit kleineren Gruppen, die dem Problem und der experimentellen Auflösung angepasst sind, gearbeitet werden kann.

Alle *feasible operations* bilden die molekulare Symmetriegruppe (MS-Gruppe, *molecular symmetry group*), die eine Untergruppe der vollständigen PI-Gruppe des Moleküls ist. Die MS-Gruppe kann also für jedes Experiment, abhängig von seinem Auflösungsvermögen, unterschiedlich sein. Ist die MS-Gruppe bekannt, so lässt sich das komplexe Wechselwirkungsproblem der internen Dynamik in einem Molekül sehr gut beschreiben. Man kann Aufspaltungsmuster, Übergangsintensitäten und Auswahlregeln vorhersagen, die sehr hilfreich bei der Analyse der oft äußerst komplizierten Rotationsspektren von Molekülen mit interner Dynamik sind.

4.2. Difluordimethylsilan (CH₃)₂SiF₂

4.2.1. Einleitung

Ein bereits umfassend studierter simpler Prototyp C_{2v}-symmetrischer Moleküle mit zwei Methylgruppen ist Dimethylether (CH₃)₂O [44]. Andere einfache Moleküle, in denen die interne Dynamik zweier Methylgruppen untersucht wurde, sind Propan (CH₃)₂CH₂ [45], Dimethylsulphid (CH₃)₂S [46], Dimethylgerman (CH₃)₂GeH₂ [47] und Dimethylsilan (CH₃)₂SiH₂ [48] wie auch die chlorierten Silane Chlordimethylsilan (CH₃)₂SiClH [49] und Dichlordimethylsilan (CH₃)₂SiCl₂ [50].

An diesen Molekülen lassen sich anschaulich die Faktoren erläutern, die die Höhe der Barriere zur internen Rotation beeinflussen: Zum einen spielen die Art und der Charakter der Bindung (Einfach- und Doppelbindungsanteile sowie ionische Beiträge) eine wesentliche Rolle, zum anderen tragen aber auch sterische Hinderungen, unter anderem durch sperrige Substituenten, deutlich bei. Die Barriere V₃ im 3-zähligen Potential für (CH₃)₂GeH₂ ist mit 1.183 kcal/mol [47] deutlich geringer als für (CH₃)₂SiH₂ (1.646 kcal/mol) [48]. Da Silizium und Germanium sehr ähnliche chemische Eigenschaften besitzen, werden als wichtiger Grund für die unterschiedlichen Barrieren die verschiedenen Kovalenzradien (1.22 Å (Ge) und 1.17 Å (Si)) angenommen.

Ein weiteres Beispiel für eine Barrierenerhöhung durch sperrige Substituenten ist die Reihe der chlorierten Dimethylsilane. Monochloriertes (CH₃)₂SiClH hat mit 1.766 kcal/mol eine um 0.12 kcal/mol verglichen mit (CH₃)₂SiH₂ höhere Barriere [49], während für (CH₃)₂SiCl₂ keine spektralen Hinweise über durch interne Rotation verursachte Tunnelaufspaltungen gefunden werden konnten [50]. Da jedoch keine höchstauflösenden Spektren aufgenommen wurden, können die Tunnelkomponenten auch das dichte Aufspaltungsmuster, das durch die Quadrupolkopplung der beiden Chlorkerne im Molekül hervorgerufen wird, verdeckt worden sein.

Werden elektronegative Substituenten in ein Molekül eingeführt, so verändern sich die Bindungseigenschaften durch ihren negativen induktiven Effekt maßgeblich. Dieser Einfluss auf die Barrierenhöhe soll in diesem Abschnitt beispielhaft am Difluordimethylsilan (CH₃)₂SiF₂ untersucht werden. Die Rotationsspektren der fluorierten Silane, Fluordimethylsilan (CH₃)₂SiFH und Difluordimethylsilan (CH₃)₂SiF₂, wurden bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Durch eine Bestimmung ihrer Barrierenhöhen und einen anschließenden Vergleich mit den Literaturwerten für (CH₃)₂SiH₂, (CH₃)₂SiClH und

(CH₃)₂SiCl₂ sind Aussagen zum Einfluss elektronegativer Substituenten auf die Bindungsart und somit auch auf die Barrierenhöhe möglich.

4.2.2. PI-gruppentheoretische Untersuchungen

4.2.2.1. Tunnelpfade und die korrespondierende Gruppe G₃₆

Es wurden MP2 und DFT/B3LYP-Berechnungen mit 6-311G*- und 6-311G**-Valenzbasissätzen zur Geometrieoptimierung und somit zur Vorhersage des Rotationsspektrums durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt die optimierte Struktur (MP2/6-311G**) von Difluordimethylsilan. Beide Methylgruppen befinden sich in ekliptischer Position. Die berechnete Barriere für die interne Rotation in die gestaffelte Konformation beträgt 1.37 kcal/mol (MP2/6-311G**). In der ekliptischen Position beträgt der Abstand zwischen zwei Wasserstoffatomen der beiden CH₃-Gruppen 3.2 Å, für den H-F-Abstand wurden 3.1 Å berechnet. Die Gleichgewichtsstruktur ist C_{2v}-symmetrisch und zeigt somit das Rotationsspektrum eines asymmetrischen Kreisels. Mit den berechneten Rotationskonstanten A = 3713.37 MHz, B = 3437.63 MHz und C = 3352.43 MHz. Außerdem wurde mit $\mu_b = 2.8$ D ausschließlich ein Dipolmoment entlang der b-Achse des Hauptträgheitssystems berechnet, so dass lediglich ein μ_b -Spektrum erwartet wird.

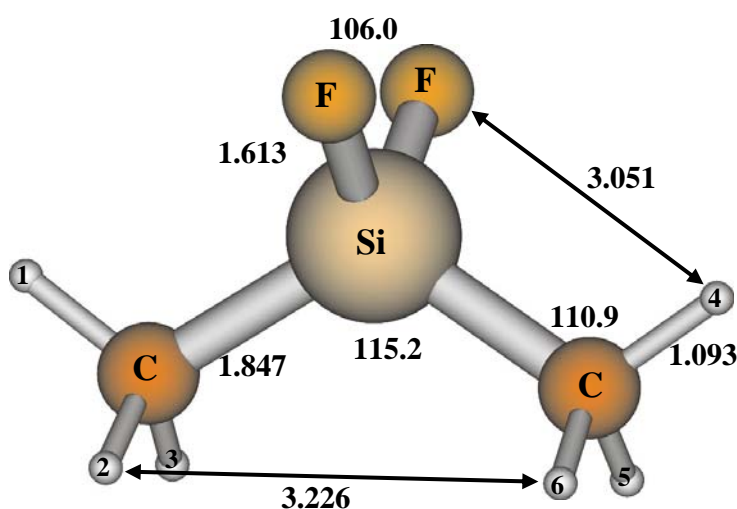


Abbildung 4.3: Optimierte Gleichgewichtsstruktur (MP2/6-311G**) des (CH₃)₂SiF₂.

An diesem Molekül soll beispielhaft eine Anwendung der PI-Gruppentheorie erfolgen und ihr Nutzen für die Auswertung der gemessenen Rotationsspektren ausgeführt werden. Die Nummerierung der neun Protonen ist in Abbildung 4.3 gegeben. Durch die interne Rotation treten je CH₃-Gruppe drei Minima auf (s. auch Abbildung 4.1, Kapitel 4.1.1), d. h. es gibt neun äquivalente Minima für das C_{2v}-symmetrische (CH₃)₂SiF₂, wobei der Schwingungsgrundzustand in ein nicht entartetes, zwei zweifach entartete und ein vierfach entartetes Torsionsniveaus aufspalten. Interne Rotation einer CH₃-Gruppe kann zum einen durch 2π/3-Rotation um die CH₃-Symmetrieachse beschrieben werden, zum anderen aber auch im Rahmen der PI-Gruppentheorie über Permutationen. Rotiert dabei eine der beiden CH₃-Gruppen (Abbildung 4.3) um 2π/3 im Uhrzeigersinn, so entspricht dieses der Permutation (132), während eine Rotation um 2π/3 gegen den Uhrzeigersinn durch (123) beschrieben wird. Der gleiche Vorgang kann auch für die zweite CH₃-Gruppe formuliert werden ((465) bzw. (456)).

Neben den Einzelrotationen der CH₃-Gruppen müssen auch noch kombinierte interne Bewegungen beider CH₃-Gruppen berücksichtigt werden. Abbildung 4.4 zeigt mögliche Tunnelpfade des (CH₃)₂SiF₂ und die resultierenden verschiedenen Konformationen (*frameworks*). Es werden sowohl Einzel- als auch kombinierte Rotationen beider Methylgruppen als *feasible* für die durchgeführten Experimente angenommen.

Die PI-Gruppe für (CH₃)₂SiF₂ beinhaltet neben diesen neun PI-Elementen (E, (132), (123), (465), (456), (123)(456), (132)(456), (123)(465), (132)(465)) auch ihre Kombinationen mit den Symmetrioperationen der C_{2v}-Punktgruppe (E, C₂, σ_v(zx), σ_v(yz)). Daraus resultiert die Gruppe G₃₆ mit 9×4 = 36 Gruppenelementen, die zunächst von Longuet-Higgins [40] für Dimethylethin eingeführt und schließlich auch auf das Torsionsproblem in Aceton angewandt wurde [43]. Ihre Charaktertafel ist in Tabelle 4.1 dargestellt. In der zweiten Zeile wird die Anzahl der Elemente pro Klasse angegeben.

Die PI-Operationen lassen sich wie folgt anschaulich beschreiben. Bei (14)(26)(35)* handelt es sich um die Spiegelung an der F-Si-F-Ebene (s. Abbildung 4.3) für die *frameworks* 1, 2 und 8. Die übrigen beiden Spiegelungselemente dieser Klasse sind (15)(24)(36)* für die *frameworks* 5, 6 und 9 sowie (16)(25)(34)* für 3, 4 und 7. (23)(56)* beschreibt die Spiegelung an der C-Si-C-Ebene für *framework* 1. Die Klasse beinhaltet neun Elemente, da jedes *framework* eine eigene PI-Operation zur Beschreibung dieser Spiegelung besitzt. (14)(25)(36) beschreibt die C₂-Drehung für die *frameworks* 1, 4 und 9.

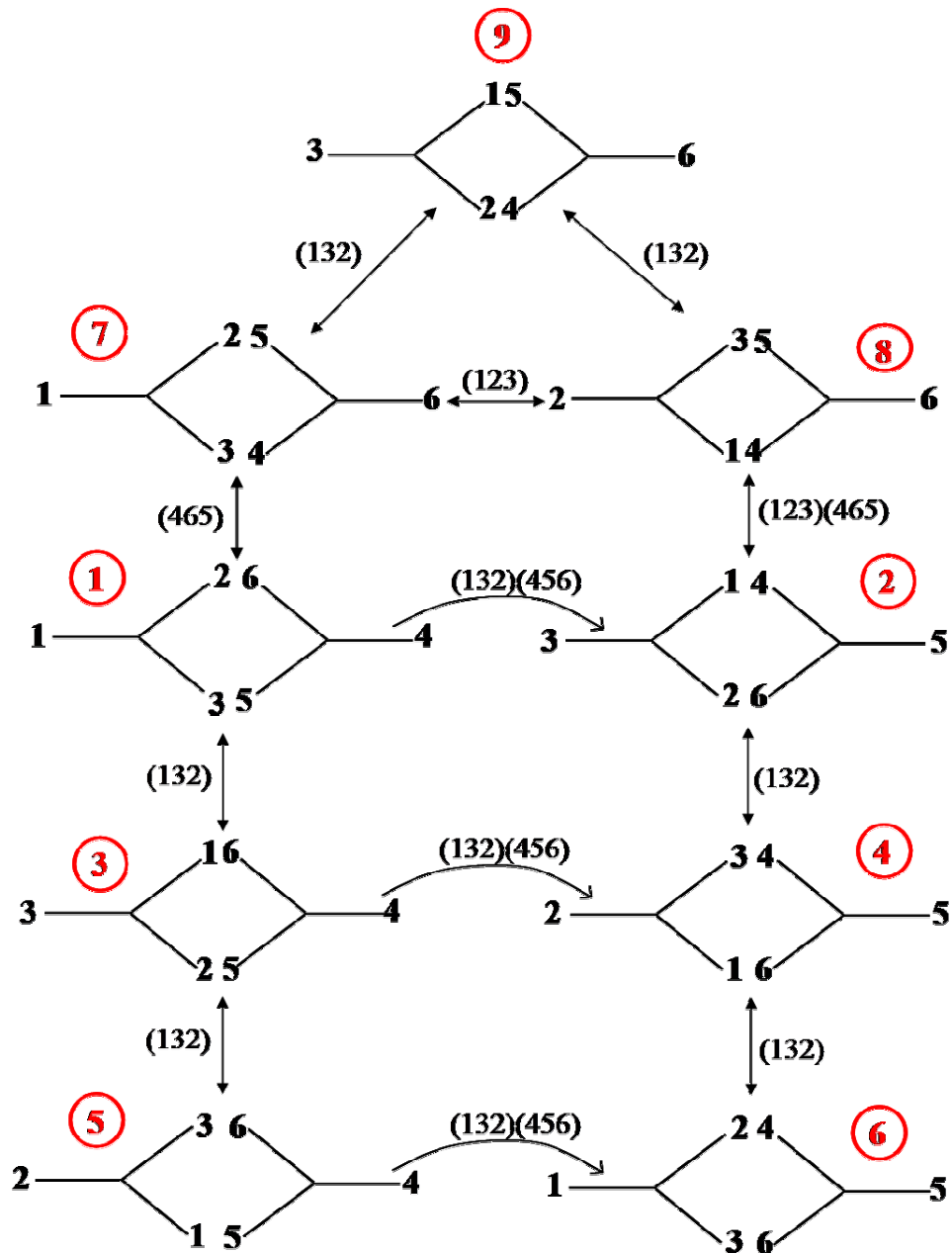


Abbildung 4.4: Die verschiedenen Tunnelpfade für $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ zwischen den neun frameworks.

Etwas komplizierter sind die Operationen $(142536)^*$ und $(142635)^*$. Es handelt sich hierbei um kombinierte Symmetrieeoperationen: Drehung um die C_2 -Achse mit anschließender Spiegelung an der C-Si-C-Ebene und interner Rotation (123) bzw. nur Drehung um die C_2 -Achse mit anschließender interner Rotation (123) .

Tabelle 4.1:
Charaktertafel der Gruppe G_{36}

	E	(123)(456)	(14)(26)(35)*	(123)(465)	(132)	(142635)*	(14)(25)(36)	(142536)	(23)(56)*
	1	2	3	2	4	6	3	6	9
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
A_3	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1
A_4	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1
E_1	2	2	2	-1	-1	-1	0	0	0
E_2	2	2	-2	-1	-1	1	0	0	0
E_3	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0
E_4	2	-1	0	2	-1	0	-2	1	0
G	4	-2	0	-2	1	0	0	0	0

4.2.2.2. Koordinatensystem und Transformationseigenschaften

Die Fragestellung, wie ein gegebenes Rotationsniveau eines Kreisels durch das Vorliegen von interner Rotation aufgespalten wird, kann gruppentheoretisch nur ausreichend beantwortet werden, wenn die Transformationseigenschaften der Rotationswellenfunktionen bekannt sind. Diese Transformationseigenschaften können nur bestimmt werden, wenn die Beziehung zwischen dem laborfesten und dem molekülfesten Koordinatensystem bekannt ist.

Eine grundlegende und wichtige Voraussetzung für die gruppentheoretische Behandlung von Molekülen mit interner Rotation ist daher die geeignete Wahl des Koordinatensystems. Viele der Terme im Hamiltonoperator verändern sich dramatisch bei einem Wechsel des Koordinatensystems.

Die in dieser Arbeit durchgehend verwendete allgemeine Gleichung für die Koordinaten der einzelnen Atome i im Molekül ist

$$R_i = R + S^{-1}(\chi\theta\varphi)[R_i^*(\tau) + d_i] \quad (4.4)$$

mit der Drehmatrix

$$S^{-1}(\chi\theta\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\chi & -\sin\chi & 0 \\ \sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = D(\varphi\theta\chi). \quad (4.5)$$

Gleichung (4.4) bedarf einiger Erläuterung. Sie sollte von rechts nach links gelesen bzw. aufgestellt werden. (i) Zunächst werden die vibratorischen Auslenkungsvektoren d_i der kleinamplitudigen Schwingungen berücksichtigt. (ii) Unter $R_i^*(\tau)$ versteht man die Referenzkonfiguration der Atome im molekülfesten Achsensystem in Abhängigkeit vom Torsionswinkel τ . Die Summe $[R_i^*(\tau)+d_i]$ stellt demnach eine vibratorisch ausgelenkte und intern rotierte Molekülkonfiguration dar. (iii) Im dritten Schritt wird diese Molekülkonfiguration unter Verwendung der (3×3) -Drehmatrix S^{-1} bzw. D rotiert, die eine Funktion der Eulerwinkel χ, θ, φ ist. Es werden hier die beiden in der Literatur am geläufigsten Ausdrücke der Drehmatrix angegeben. (iv) Anschließend wird das rotierte Molekül um R in den Massenschwerpunkt des laborfesten Achsensystems verschoben, so dass (v) die Koordinaten eines jeden Atoms i im laborfesten Koordinatensystem durch R_i gegeben sind.

Die Achsen des laborfesten Koordinatensystems sind wie folgt orientiert: Die z-Achse ist die F-C-F-Winkelhalbierende und befindet sich in den C-Si-C- und F-C-F-Ebenen (Abbildung 4.3). Die y-Achse liegt in der C-Si-C-Ebene, während die x-Achse senkrecht dazu und aus der Papierebene herausragt. Das Silizium-Atom liegt im Koordinatenursprung, die Si-F-Bindungen werden entlang der z-Achse definiert und anschließend aus der yz-Ebene rotiert. Analog sind die Si-C-Bindungen ebenfalls entlang der z-Achse gelegt und aus der xz-Ebene rotiert. Es schließt sich eine Verschiebung des Moleküls in den Massenschwerpunkt des molekülfesten Achsensystems an, der über

$$X = \sum_i m_i x_i \quad (4.6)$$

mit $x_x = x_y = 0$ und $x_z \neq 0$ definiert ist.

Für die Koordinaten des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ ergibt sich damit

$$R_{\text{Si}}^* = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - x_z, \quad (4.7)$$

$$R_{\text{F}_i}^* = S^{-1}(0, (-1)^i \beta, 0) \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{\text{Si-F}} \end{bmatrix} - x_z, \quad i = 1, 2; \quad (4.8)$$

$$R_{C_j}^* = S^{-1}((-1)^j \gamma, 0, 0) \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{Si-C} \end{bmatrix} - x_z, j = 1, 2 \quad (4.9)$$

und

$$R_{H_{jk}}^* = S^{-1}((-1)^j \gamma, 0, 0) \cdot \left[\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{Si-C} \end{bmatrix} + S^{-1}(\theta, 2\pi k / 3, 0) r_{H_{jk}}^0 \right] - x_z \quad (4.10)$$

mit $r_{H_{jk}}^0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{C-H} \end{bmatrix}$ und $k = 1-3$. Der Winkel τ_j beschreibt die interne Rotation der $C_{(j)}H_3$ -

Gruppen ($j = 1, 2$). Generell werden die Bindungsabstände wie auch die Winkel θ , β und γ als konstant angenommen. Anschließend erfolgen die Rotation des Gesamtmoleküls um die Eulerwinkel χ , θ , φ sowie eine Verschiebung in den Massenschwerpunkt des laborfesten Achsensystems unter Bildung von R_i analog zur allgemeinen Gleichung (4.4).

Es sind also die folgenden sechs Größen variabel: Die Torsionswinkel τ_j (im Folgenden τ_1 und τ_2 genannt), die Eulerwinkel χ , θ , φ und die Schwerpunktskoordinate R . Deren Transformationsverhalten unter den generierenden Symmetrieoperationen (123), (456), C_2 und $\sigma_v(xz)$ der Gruppe G_{36} sind für die folgenden Überlegungen von besonderer Bedeutung und daher in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2:
Transformationseigenschaften der Variablen
unter den generierenden Operationen von G_{36}

	R	τ_1	τ_2	Rotation
(123)	R	$\tau_1 + 2\pi/3$	τ_2	χ, θ, φ
(456)	R	τ_1	$\tau_2 + 2\pi/3$	χ, θ, φ
C_2	R	τ_2	τ_1	$\chi + \pi, \theta, \varphi$
$\sigma_v(xz)$	-R	$-\tau_2$	$-\tau_1$	$\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \varphi$

4.2.2.3. Tunnelhamiltonmatrix für $J \geq 0, K = 0$

Um das Aufspaltungsmuster eines Rotationsniveaus durch interne Rotation zu ermitteln, muss, basierend auf den als *feasible* angenommenen Tunnelpfaden, die Tunnelhamiltonmatrix aufgestellt werden. Durch Diagonalisierung derselben erhält man Energieeigenwerte der Torsionszustände eines Rotationsniveaus.

Die benötigte Wellenfunktion $|n\rangle$ für das Problem der internen Rotation kann als Produktansatz aus Torsions- $|v\rangle_n$ und Rotations-Wellenfunktion $|J,K\rangle_n$ für den symmetrischen Kreisel

$$|n\rangle = |v\rangle_n \cdot |J,K\rangle_n \quad (4.11)$$

formuliert werden. Die neun $|n\rangle$ werden durch Anwendung der PI-Symmetrieoperationen O_n auf die Torsions-Rotations-Wellenfunktion $|1\rangle$ erzeugt:

$$\begin{aligned} |n\rangle &\equiv O_n |1\rangle \\ |v\rangle_n &= O_n |v\rangle_1 \\ |J,K\rangle_n &= O_n |J,K\rangle_1 \end{aligned} \quad (4.12a-c)$$

Die $|n\rangle$ werden zur Entwicklung der Tunnelhamiltonmatrix benötigt. Für $K = 0$ brauchen allerdings nur die Torsionswellenfunktionen betrachtet zu werden, die für ein Molekül mit mehreren Methylgruppen als Produktansatz der Einzeltorsionswellenfunktionen der CH_3 -Gruppen erhalten werden. Dieser Produktansatz ist gültig, da für die Einzeltorsionswellenfunktionen verschiedene Funktionenräume bestehen. Die allgemeine Form der Torsionswellenfunktion ist für zwei interne Kreisel

$$|v\rangle_n = e^{-(\tau_1 - \tau_1^0)^2} \cdot e^{-(\tau_2 - \tau_2^0)^2} \quad (4.13)$$

τ_j^0 beschreibt den Torsionswinkel (s. Abbildung 4.1, Kapitel 4.1.1).

Die Torsionswellenfunktionen für die neun verschiedenen *frameworks* des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ werden vereinfachend als $|v\rangle_n = |n\rangle$ geschrieben und sind

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= [e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2}] \\
|2\rangle &= [e^{-(\tau_1-\frac{2\pi}{3})^2} \cdot e^{-(\tau_2-\frac{4\pi}{3})^2}] \\
|3\rangle &= [e^{-(\tau_1-\frac{2\pi}{3})^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2}] \\
|4\rangle &= [e^{-(\tau_1-\frac{4\pi}{3})^2} \cdot e^{-(\tau_2-\frac{4\pi}{3})^2}] \\
|5\rangle &= [e^{-(\tau_1-\frac{4\pi}{3})^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2}] \\
|6\rangle &= [e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-(\tau_2-\frac{4\pi}{3})^2}] \\
|7\rangle &= [e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-(\tau_2-\frac{2\pi}{3})^2}] \\
|8\rangle &= [e^{-(\tau_1-\frac{4\pi}{3})^2} \cdot e^{-(\tau_2-\frac{2\pi}{3})^2}] \\
|9\rangle &= [e^{-(\tau_1-\frac{2\pi}{3})^2} \cdot e^{-(\tau_2-\frac{2\pi}{3})^2}]
\end{aligned} \tag{4.14a-i}$$

Ein Tunnelmatrixelement $\langle n|H|n'\rangle$ setzt sich aus den beiden *frameworks* n und n' , zwischen denen der Tunnelvorgang stattfindet, und dem entsprechenden Hamiltonoperator zusammen. Aus Symmetriegründen sind einige Matrixelemente identisch, wie sich durch algebraische Anwendung der Symmetrieoperationen auf die Torsionswellenfunktionen zeigen lässt. Auf diese Weise erhält man die folgenden Gleichheiten für Tunnelpfade ausgehend von *framework* 1.

$$\begin{aligned}
\langle 1|H|3\rangle &= \langle 1|H|5\rangle = \langle 1|H|6\rangle = \langle 1|H|7\rangle = H_{13} \\
\langle 1|H|4\rangle &= \langle 1|H|9\rangle = H_{14} \\
\langle 1|H|2\rangle &= \langle 1|H|8\rangle = H_{12}
\end{aligned} \tag{4.15a-c}$$

Diese Beziehungen lassen sich anschaulich verstehen, indem man die Torsionswellenfunktionen bzw. die *frameworks* in Abbildung 4.4 betrachtet. Dabei wird deutlich, dass es sich bei H_{13} um einen Tunnelvorgang handelt, bei dem nur eine der beiden Methylgruppen intern rotiert. Bei H_{14} hingegen rotieren beide CH_3 -Gruppen gleichsinnig, während sie beim Tunnelpfad zu H_{12} gegensinnig gedreht werden.

Analog lassen sich auch Beziehungen ausgehend von den übrigen acht *frameworks* formulieren, so dass man schließlich die in Abbildung 4.5 dargestellte, symmetrische Tunnelhamiltonmatrix für $K = 0$ erhält.

	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 6\rangle$	$ 7\rangle$	$ 8\rangle$	$ 9\rangle$
$\langle 1 $	H_{11}	H_{12}	H_{13}	H_{14}	H_{13}	H_{13}	H_{13}	H_{12}	H_{14}
$\langle 2 $	H_{12}	H_{11}	H_{13}	H_{13}	H_{14}	H_{13}	H_{14}	H_{12}	H_{13}
$\langle 3 $	H_{13}	H_{13}	H_{11}	H_{12}	H_{13}	H_{14}	H_{12}	H_{14}	H_{13}
$\langle 4 $	H_{14}	H_{13}	H_{12}	H_{11}	H_{13}	H_{13}	H_{12}	H_{13}	H_{14}
$\langle 5 $	H_{13}	H_{14}	H_{13}	H_{13}	H_{11}	H_{12}	H_{14}	H_{13}	H_{12}
$\langle 6 $	H_{13}	H_{13}	H_{14}	H_{13}	H_{12}	H_{11}	H_{13}	H_{14}	H_{12}
$\langle 7 $	H_{13}	H_{14}	H_{12}	H_{12}	H_{14}	H_{13}	H_{11}	H_{13}	H_{13}
$\langle 8 $	H_{12}	H_{12}	H_{14}	H_{13}	H_{13}	H_{14}	H_{13}	H_{11}	H_{13}
$\langle 9 $	H_{14}	H_{13}	H_{13}	H_{14}	H_{12}	H_{12}	H_{13}	H_{13}	H_{11}

Abbildung 4.5: Symmetrische Tunnelhamiltonmatrix für $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ in der PI-Gruppe G_{36} für $K = 0$.

H_{11} entspricht der Energie eines nicht aufgespaltenen Rotationsniveaus ohne Torsionswechselwirkungen. Um ein theoretisches Aufspaltungsmuster eines Rotationsniveaus durch interne Dynamik zu erhalten, müssen Annahmen über die relativen Größen der Matrixelemente H_{12} , H_{13} und H_{14} getroffen werden. Da es sich bei dem zu H_{13} gehörigen Tunnelpfad nur um die Drehung einer Methylgruppe handelt, wird für diesen die geringste Barriere und damit die größte Aufspaltung angenommen. Die internen Bewegungen, die zu H_{12} und H_{14} gehören, beinhalten jeweils die Rotation beider Methylgruppen, daher wird deren Barriere höher angenommen, resultierend in einer kleineren Niveau-Aufspaltung. Basierend auf diesen Annahmen erhält man das in Abbildung 4.6 dargestellte Aufspaltungsmuster für ein Rotationsniveau: ein nicht entartetes (A_1), ein vierfach entartetes (G) und zwei zweifach entartete Niveaus (E_1 und E_3). Die Kenntnis dieses Musters kann sehr hilfreich für die Analyse des gemessenen Rotationsspektrums sein.

Die Bezeichnung der entstandenen Niveaus (Abbildung 4.6) erfolgt häufig mit Hilfe der Drehimpulsquantenzahlen der internen Rotation k_a und k_b , oft auch mit m_a bzw. m_b bezeichnet (Abbildung 4.2, Kapitel 4.1.1). In dieser Nomenklatur werden die Torsionswellenfunktionen mit $|k_a, k_b\rangle = |0,0\rangle, |\pm 1, \pm 1\rangle, |\pm 1, \mp 1\rangle$ und $|\pm 1, 0\rangle$ oder $|0, \pm 1\rangle$ bezeichnet und können durch die Symmetriespezies A_1 , E_1 , E_3 bzw. G klassifiziert werden.

Wird ein ^{12}C -Atom durch ein ^{13}C -Isotop substituiert, so verliert $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ seine C_2 -Drehachse und ist nur noch C_s -symmetrisch. Die entsprechende MS-Gruppe ist G_{18} . Die Torsionswellenfunktionen $|k_a, k_b\rangle = |0,0\rangle, |\pm 1, \pm 1\rangle, |\pm 1, \mp 1\rangle, |\pm 1, 0\rangle$ und $|0, \pm 1\rangle$ werden dann mit $\text{A}_1, \text{E}_1, \text{E}_2, \text{E}_3$ bzw. E_4 bezeichnet.

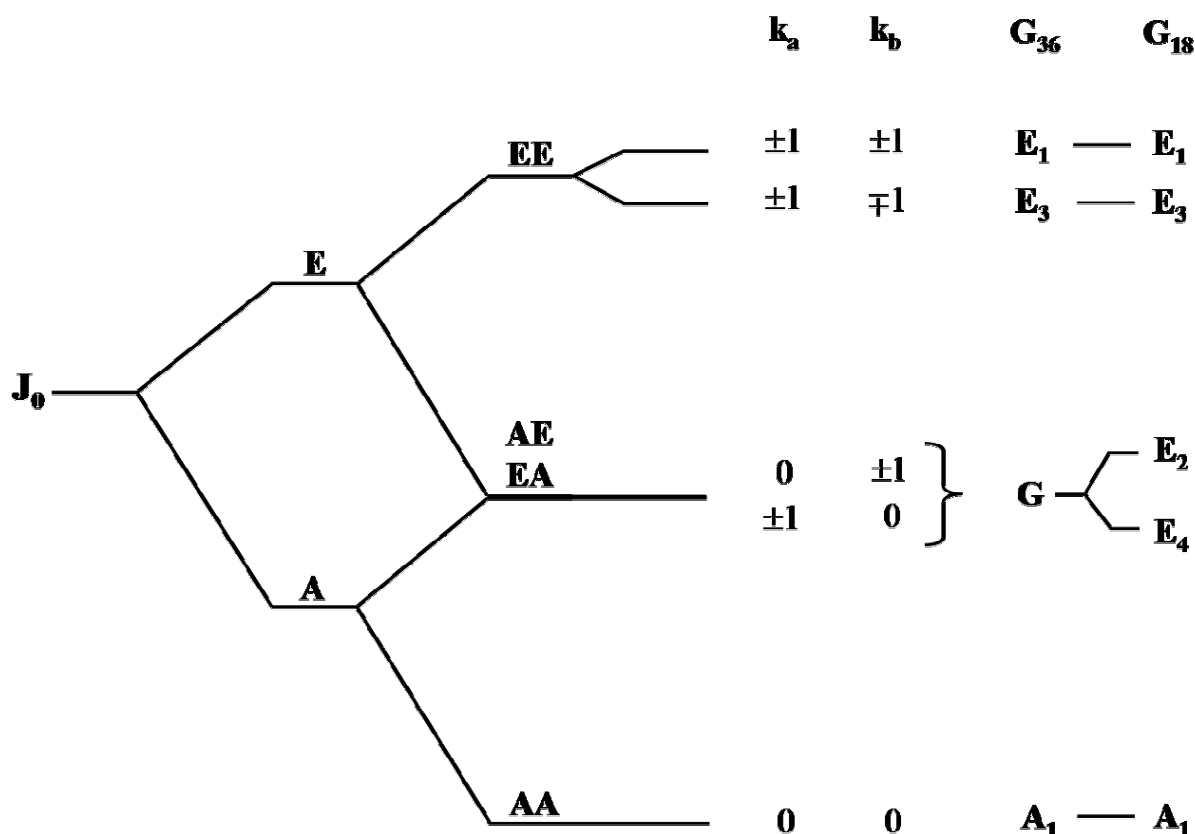


Abbildung 4.6: Aufspaltungsmuster des J_0 -Niveaus des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$. k_a und k_b beschreiben die Quantenzahlen der Drehimpulse der internen Rotation. Die Bezeichnungen der Symmetriespezies gelten für das separate Torsionsproblem, d. h. für $J = 0$.

4.2.3. Rotationspektroskopische Untersuchungen

Zur rotationspektroskopischen Untersuchung wurde $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$, kommerziell von ABCR erhältlich, ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. Es wurde ein COBRA FT-MW-Spektrometer im Frequenzbereich von 6 bis 18 GHz mit gepulstem Gaseinlass sowie ein Stark- und Puls-moduliertes Absorptions-Millimeterwellenspektrometer (MMW-Spektrometer) von 50 bis 80 GHz (*free jet absorption millimeter-wave spectrometer*) der Universität Bologna verwendet [51]. Der elektronische Aufbau des MMW-Spektrometers ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Mit letzterem wurde das Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$

aufgenommen, indem man eine ca. 5%-ige Mischung mit Argon von ca. $3 \cdot 10^4$ Pa bis 0.2 Pa durch eine Düse von 0.35 mm Durchmesser expandieren ließ, wobei sich Rotationstemperaturen von 10-20 K erreichen lassen.

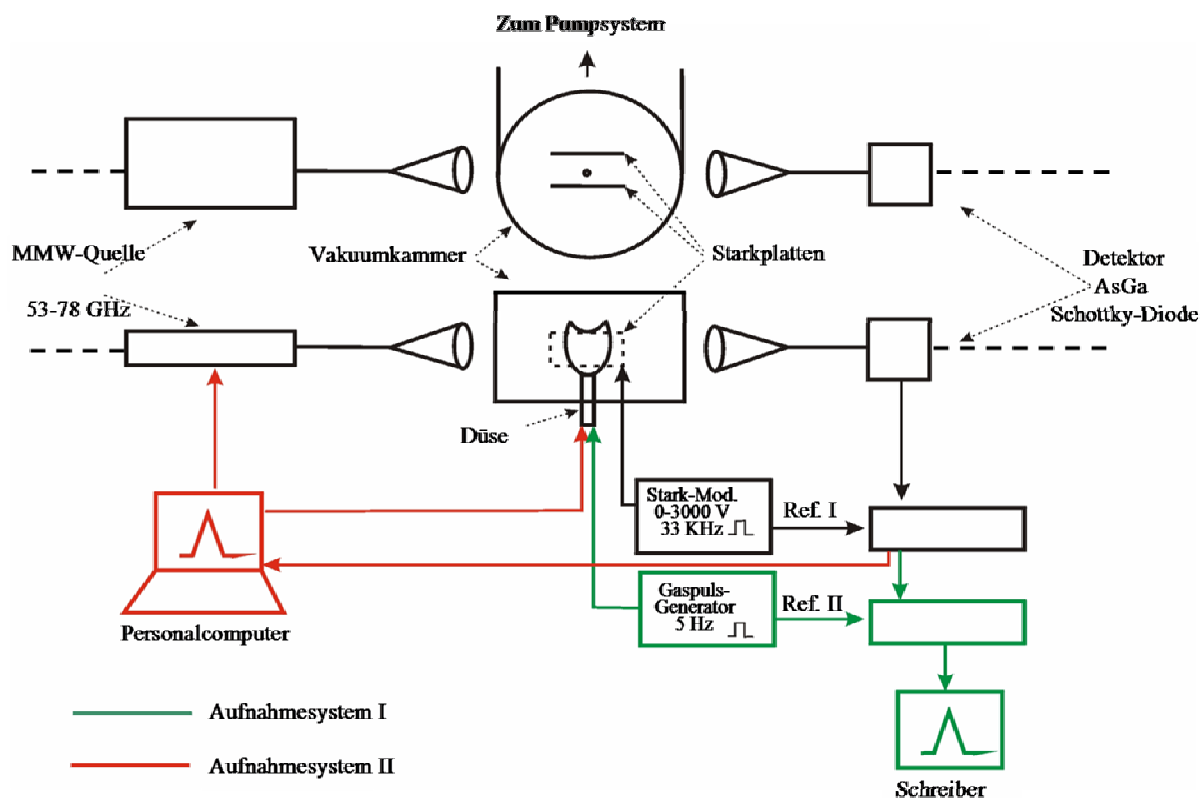


Abbildung 4.7: Schema des verwendeten MMW-Spektrometers der Universität Bologna.

Ein weiterer Teil des Spektrums wurde mit einem COBRA FT-MW-Spektrometer [2, 3, 52] bis 26 GHz an der Universität Kiel aufgenommen. Für die Experimente wurde eine 1%-ige Mischung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ in Argon bei einem Stagnationsdruck von $5 \cdot 10^4$ Pa verwendet. Die Mischung wurde mit einer Wiederholrate von 8 Hz und Pulslängen von 250-500 μs als Überschallstrahl in die Resonator-kammer expandiert. Die hierbei erreichte Rotationstemperatur wird auf 2 K geschätzt.

4.2.3.1. Das Rotationspektrum

Wie vorhergesagt, konnten nur μ_b -Typ-Übergänge für die A_1 -Spezies der $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ beobachtet werden. Die ersten zugeordneten Übergänge gehören zu den intensiven R -Zweig-Familien $(J+1)_{1,J+1} \leftarrow J_{0,J}$ und $(J+1)_{0,J+1} \leftarrow J_{1,J}$ ($J = 8-11$). Im Rahmen der Auflösung

des verwendeten MMW-Spektrometers waren diese Linien nicht in Torsionskomponenten aufgespalten. Untersucht man allerdings den nächst höheren K_a -Übergang ($K_a: 1 \leftrightarrow 2$), so erkennt man, dass die Übergänge sowohl verbreitert sind als auch Schultern zeigen. Für Übergänge, die Rotationsniveaus mit $K_a = 2$ oder 3 verbinden, wurden meist vier Komponenten, A_1 , E_1 , E_3 und G , beobachtet. Für größere $K_a \approx J$ -Werte überlagern sich die Rotationsübergänge aufgrund der asymmetrischen Entartung der beteiligten Niveaus, die sich wie die eines symmetrischen Kreisels verhalten [53]. Jeder Übergang erscheint als Sextett, da die E_3 - und G -Spezies jeweils in zwei weitere Komponenten aufgespalten sind, die unterschiedlichen Vorzeichenkombinationen von K und $(k_a - k_b)$ zugeordnet werden können.

Für die Torsionsspezies A_1 und E_1 mit $k_a - k_b = 0$, also $|k_a, k_b\rangle = |0, 0\rangle$ und $|\pm 1, \pm 1\rangle$, werden die J -Niveaus mit den Pseudo-Quantenzahlen K_a, K_c analog den Rotationsniveaus eines asymmetrischen Kreisels bezeichnet. Für E_3 und G hingegen, also $|k_a, k_b\rangle = |\pm 1, \mp 1\rangle$ bzw. $|\pm 1, 0\rangle$ oder $|0, \pm 1\rangle$, ist dieses nur im Falle hoher Barrieren sinnvoll. Besser werden die Energieniveaus unter Verwendung der Quantenzahlen J und K im Grenzfall des (prolaten) symmetrischen Kreisels beschrieben. Unter Berücksichtigung der zwei- bzw. vierfachen Entartung der Niveaus in den E_3 - und G -Torsionszuständen, d. h. $E_J(K, k_a, k_b) = E_J(-K, -k_a, -k_b)$, entspricht das Vorzeichen von K , dass in den folgenden Tabellen gegeben ist, den Werten $k_a - k_b = +2$ bzw. $+1$. Zustände mit $|k_a|, |k_b| > 1$ wurden nicht gefunden, vermutlich da sie aufgrund der niedrigen Rotationstemperatur des Strahles nicht ausreichend populiert sind.

Tabelle A.1 (Anhang) gibt die Frequenzen der A_1 -Torsionskomponenten aller gemessenen Übergänge wieder, während die E_1 -Torsionslinien in Tabelle A.2 (Anhang) gegeben sind.

Zuerst wurden die Frequenzen der A_1 -Komponenten ausgewertet und angepasst. Für sie ist die Coriolis-Kopplung Null, d. h. ihre Frequenzen sind lediglich von Termen mit geraden Exponenten der Drehimpulse abhängig, so dass Watsons Hamiltonoperator vierter Ordnung [54] in I^r -Darstellung verwendet werden kann. Alle Zentrifugalverzerrungskonstanten vierter Ordnung wurden durch die Anpassungsrechnung bestimmt. Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten für die A_1 -Torsionszustände sind in Tabelle 4.3 gegeben. Die resultierenden effektiven Rotationskonstanten, insbesondere die A -Konstante, sind etwas größer als die vorausgesagten. Das betrachtete Molekül ist demnach stärker prolat als angenommen.

Tabelle 4.3:
Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten
für die A₁-Torsionsspezies

	¹² C ¹² C	¹³ C ¹² C
<i>A</i> / MHz	3809.7815 (4) ^a	3784.596(2) ^a
<i>B</i> / MHz	3493.2870 (5)	3431.784 (2)
<i>C</i> / MHz	3389.1359 (5)	3311.879 (1)
Δ_J / kHz	1.112(5)	1.20(6)
Δ_{JK} / kHz	-0.52(2)	-0.8(2)
Δ_K / kHz	0.92(2)	1.2(2)
δ_J / kHz	0.199(3)	0.28(3)
δ_K / kHz	0.84(5)	0.6(4)
<i>N</i> ^b	49	23
<i>J</i> _{max}	11	11
$\sigma/\sigma_{\text{exp}}$ ^c / MHz	0.71	0.85

^a Der Standardfehler in Klammern ist in Einheiten der letzten Nachkommastelle gegeben.

^b Anzahl der angepassten Übergänge.

^c Reduzierte Abweichung der Anpassungsrechnung.

Das Rotationsspektrum der ¹³C-enthaltenden Isotomere wurde in natürlicher Häufigkeit gemessen. Zehn Übergänge mit $K_a = 0$, *I*-Werten, die nicht aufgespalten sind, wurden mit dem MMW-Spektrometer in Bologna gemessen, während 13 weitere torsionsaufgelöste Rotationsübergänge mit höherer Auflösung in Kiel aufgenommen wurden. Die Frequenzen der A₁-Komponenten sind ebenfalls in Tabelle A.1 (Anhang) gegeben. Die asymmetrische Isotopensubstitution generiert eine μ_a -Dipolmomentskomponente, so dass auch zwei μ_a -Typ-Übergänge beobachtet werden konnten. Die erhaltenen effektiven Rotationskonstanten für die A₁-Komponenten sind in Tabelle 4.3 gegeben.

Obwohl ²⁹Si häufiger ist als ¹³C, konnte das Spektrum des entsprechenden Isotomers nicht nachgewiesen werden. Die Erklärung dafür ist, dass die Übergänge für die ²⁹Si-Spezies exakt mit denen der normalen Spezies überlappen. Das bedeutet, dass das Siliziumatom praktisch im Massenschwerpunkt des Moleküls lokalisiert ist.

4.2.3.2. Konformation und Struktur

Es wurden die sechs effektiven Rotationskonstanten aus Tabelle 4.3 verwendet, um die r_0 -Struktur des Gerüsts der schwereren Atome für $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ zu bestimmen. Dieses ist in Tabelle 4.4 angegeben. Für die geometrischen Parameter der Wasserstoffatome an den Methylgruppen wurden die *ab initio*-Werte verwendet. Der Vergleich zwischen den experimentell und theoretisch bestimmten Geometrieparametern für das Gerüst der schweren Atome zeigt eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 4.4:

Strukturparameter des Gerüsts der schwereren Atome des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$

<u>r_0-Struktur</u> ^a			
Bindungslängen / Å		Valenzwinkel / °	
Si-C	1.8438(8)	C-Si-C	115.22(7)
Si-F	1.5853(8)	F-Si-F	106.06(8)
<u>r_s-Koordinaten der Kohlenstoffatome</u>			
	Exptl.	Ber. ^b	
$ a $ / Å	1.5560(4)	1.5569	
$ b $ / Å	1.0398(5)	1.0428	
$ c $ / Å	0.0 ^c	0.0	

^a Aus der Anpassungsrechnung der sechs Rotationskonstanten aus Tabelle 4.4. Es wurde C_{3v} -Symmetrie für die Methylgruppen angenommen mit konstanten C-H-Bindungslängen und Si-C-H-Winkeln von 1.093 Å und 110.8°.

^b Abgeleitet von der r_0 -Struktur.

^c Aus Symmetriegründen.

Sehr interessant ist auch der Vergleich der r_0 -Strukturparameter von $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ mit denen des $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiClH}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ [48-50]. Für diese Serie verkürzt sich die Si-C-Bindung mit zunehmender Anzahl an Chloratomen von 1.868 Å über 1.854 Å auf 1.845 Å. Für $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ wird in dieser Arbeit ein kürzerer Si-C-Bindungsabstand verglichen mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ sowie ein größerer C-Si-C-Winkel erhalten. Darüber hinaus ist der C-Si-C-Winkel im $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ mit 115.22° größer als der des $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (114.7°, [50]). Dieses Ergebnis ist konform mit dem erhöhten Platzbedarf der Chloratome, wobei der

ionische (polare) Anteil der Si-X-Bindungscharaktere (X = F, Cl) aufgrund der ähnlichen Elektronegativitäten vergleichbar sein sollte.

Die r_s -Position der Kohlenstoffatome wurde unter Verwendung der Kraitchman-Gleichungen [55] bestimmt und ist im unteren Teil der Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die r_s -Koordinaten der Kohlenstoffatome sind in guter Übereinstimmung mit den r_0 -Werten.

4.2.3.3. Interne Rotation der beiden Methylgruppen

Die verschiedenen spektralen Positionen der E_1 -, E_3 - und G-Komponenten relativ zum A_1 -Zustand wurden verwendet, um die Parameter der internen Rotation wie die Barrierenhöhe zu bestimmen. Die Theorie für die Behandlung des Problems zweier interner Rotatoren wurde bereits von verschiedenen Autoren behandelt [53, 56, 57] und in entsprechende Rechenprogramme, wie KC3IAM, umgesetzt [58-61]. Die relevanten Parameter zur Beschreibung der internen Rotation sind: (i) die Trägheitsmomente I_α der CH_3 -Rotatoren, (ii) der Winkel $\angle ai$ ($\angle bi$ ist redundant, $\angle ci = 0$ aufgrund der Symmetrie des Moleküls) und (iii) die Fourierkoeffizienten $w_1(s)$, wobei s die reduzierte Barriere ist, die mit V_3 für die interne Rotation der CH_3 -Kreisel verknüpft ist. Alle diese Parameter, zusammen mit ihren Standardabweichungen aus der Anpassungsrechnung, sind in Tabelle 4.5 gegeben.

Alternativ dazu wurden weitere Anpassungsrechnungen an die absolute spektrale Position der A_1 -, E_1 -, E_3 - und G-Komponenten zur internen Rotation der Methylgruppen unter Verwendung des Programms XIAM [62] durchgeführt, das die so genannte kombinierte Achsen-Methode (*combined axis method* (CAM)) verwendet. Tabelle A.3 (Anhang) gibt die Frequenzen der E_3 -Komponenten aller gemessenen Übergänge wieder, während die Frequenzen der G-, E_2 - und E_4 -Komponente in Tabelle A.4 (Anhang) gegeben sind.

Mit XIAM wurde so ein Satz an Rotationskonstanten für den Grenzfall des starren Rotators für alle A_1 -, E_1 -, E_3 - und G-Unterniveaus bestimmt. Zusätzlich konnten die Zentrifugalverzerrungskonstanten vierter Ordnung, die V_3 -Barriere, das Trägheitsmoment I_α sowie der Winkel $\angle ai$ ermittelt werden. Für den Fall der ^{13}C -Spezies ist das Muster der Unterniveaus komplizierter, da die beiden Methylgruppen nicht mehr äquivalent sind. Als Konsequenz wird die vierfache Entartung des G-Zustandes unter Bildung zweier zweifach entarteter Zustände E_2 und E_4 aufgehoben. Außerdem werden die E_1 -Energieniveaus mit den J - und K -Quantenzahlen für den Grenzfall des (prolaten) symmetrischen Kreisels bezeichnet. Tabelle A.2 (Anhang) gibt die Frequenzen der E_1 -Komponenten aller gemessenen Übergänge

an, während die der E_3 -Komponenten in Tabelle A.3 (Anhang) enthalten sind. Die E_2 - und E_4 -Komponenten sind in Tabelle A.4 (Anhang) gegeben. Die mit dem Programm XIAM erhaltenen spektroskopischen Parameter werden für beide Isotopomere in Tabelle 4.6 wiedergegeben.

Tabelle 4.5:
Torsionsparameter (KC3IAM)
der $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ -Spezies des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$

$I_\alpha/(\text{u}\text{\AA})$	3.177(10) ^a
$w_1(\text{s})$	-0.0003933(7)
$\langle \text{ai}/^\circ$	32.5(2)
$\langle \text{bi}/^\circ$	57.6
$\langle \text{ci}/^\circ$	90.0 ^b
N^c	90
σ^d/MHz	0.11
F/GHz	163.0(5)
$V_3/(\text{kcal/mol})^e$	1.248(4)
S	35.69(1)

^a Der Standardfehler in Klammern ist in Einheiten der letzten Nachkommastelle gegeben.

^b symmetriebedingt; ^c Anzahl der angepassten Übergänge

^d Standardabweichung der Anpassungsrechnung

^e $V_3 = 5.22(2) \text{ kJ mol}^{-1}$

Die V_3 -Barriere des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ ($5.22(2) \text{ kJ mol}^{-1}$) ist deutlich niedriger als die für Dimethylsilan bestimmte ($V_3 = 6.89 \text{ kJ mol}^{-1}$, [48]). Dieses ist in Übereinstimmung mit dem größeren C-Si-C-Winkel im $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$, so dass die sterische Hinderung geringer ist. Außerdem könnte ein Aufweichen der C-Si-Bindungen aufgrund des elektronegativen Effekts der Fluor-Substituenten eine wichtige Rolle für die Barrierenhöhe spielen.

Tabelle 4.6:
 Rotations-, Zentrifugalverzerrungs- und Torsionsparameter (XIAM)
 der $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ - und $^{13}\text{C}^{12}\text{C}$ -Spezies des $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$

	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$
A_r / MHz	3809.5245(2) ^a	3784.3465(8)
B_r / MHz	3493.2075(2)	3431.7044(3)
C_r / MHz	3389.1324(2)	3311.8750(3)
Δ_J / kHz	1.111(4)	1.077(8)
Δ_{JK} / kHz	-0.57(2)	-0.31(9)
Δ_K / kHz	0.92(2)	0.79(9)
δ_J / kHz	0.194(2)	0.194 ^b
δ_K / kHz	0.89(5)	0.89 ^b
V_3 (kJ mol ⁻¹)	5.256(3)	5.256 ^b
I_α (uÅ)	3.162(2)	3.162 ^b
F/GHz	163.64 ^d	163.64 ^{d, e} 163.56 ^{d, f}
$\angle ai$ (Grad)	31.96(3)	25.615(9) ^e 38.693(7) ^f
$\angle bi$	58.04(3)	64.385(9) ^e 51.307(7) ^f
$\angle ci$	90.0 ^c	90.0 ^c
N ^g	181	77
σ^h /kHz	3.8	4.6

^aDer Standardfehler ist in den Einheiten der letzten Nachkommastelle gegeben.

^bWerte des $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ -Isotopomers.

^csymmetriebedingt. ^dabgeleitet.

^eRotor 1. ^fRotor 2.

^gAnzahl der angepassten Übergänge.

^hStandardabweichung der Anpassungsrechnung.

4.3. Chlortrimethylstannan ($(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$)

4.3.1. PI-gruppentheoretische Untersuchungen

4.3.1.1. Tunnelpfade und die korrespondierende Gruppe G_{162}

Das starre Chlortrimethylstannan besitzt C_{3v} -Symmetrie nach Schoenflies. Die optimierte Struktur (MP2/def-TZVPP, ecp-46-mwb (Zinn)) ist in Abbildung 4.8 dargestellt; es werden Rotationskonstanten von $A = 2330.6656$ MHz und $B = C = 1614.2095$ MHz berechnet. Die Populationsanalyse nach Mulliken sagt negative Partialladungen von -0.2984 bzw. -0.3465 am Chlor und an den Kohlenstoffatomen voraus, während das Sn-Atom mit 0.6367 partiell positiv polarisiert ist.

Die neun Protonen lassen sich entsprechend Abbildung 4.8 nummerieren. Die Barrierenhöhe zur internen Rotation der Methylgruppen am Zinn liegt in der Größenordnung von ~ 150 cm^{-1} (MP2/def-TZVPP, ecp-46-mwb (Zinn)). Weiterhin wird angenommen, dass unabhängige Bewegungen aller drei Methylgruppen möglich sind, d. h. sowohl die Einzel- als auch die kombinierten Rotationen aller drei Methylgruppen sind für das COBRA FT-MW-Experiment *feasible* Tunnelpfade. Daraus resultieren 27 verschiedene Konformationen (*frameworks*), die untereinander nicht zur Deckung gebracht werden können. Abbildung 4.9 zeigt einige *frameworks* mit den dazugehörigen Tunnelpfaden.

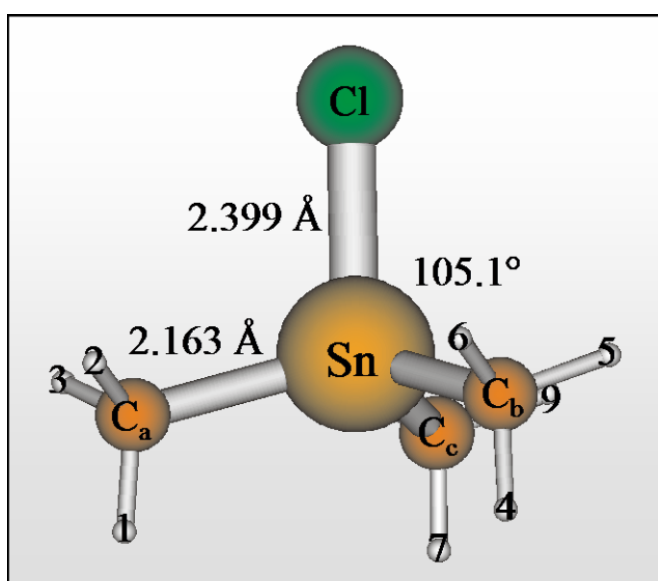


Abbildung 4.8: Optimierte Gleichgewichtsstruktur des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (MP2/def-TZVPP/ecp-46-mwb).

Die Nummerierung orientiert sich an der Anzahl der Methylgruppen, die ausgehend von *framework* 1 während des Tunnelpfades intern rotiert werden mussten. Für die *frameworks* 2-7 wurde jeweils nur eine Methylgruppe intern rotiert, während sich zum Erreichen der *frameworks* 8-19 jeweils zwei Methylgruppen kombiniert drehen müssen. Die Tunnelpfade zu den *frameworks* 20-27 beinhalten die interne, kombinierte Bewegung aller drei Methylgruppen.

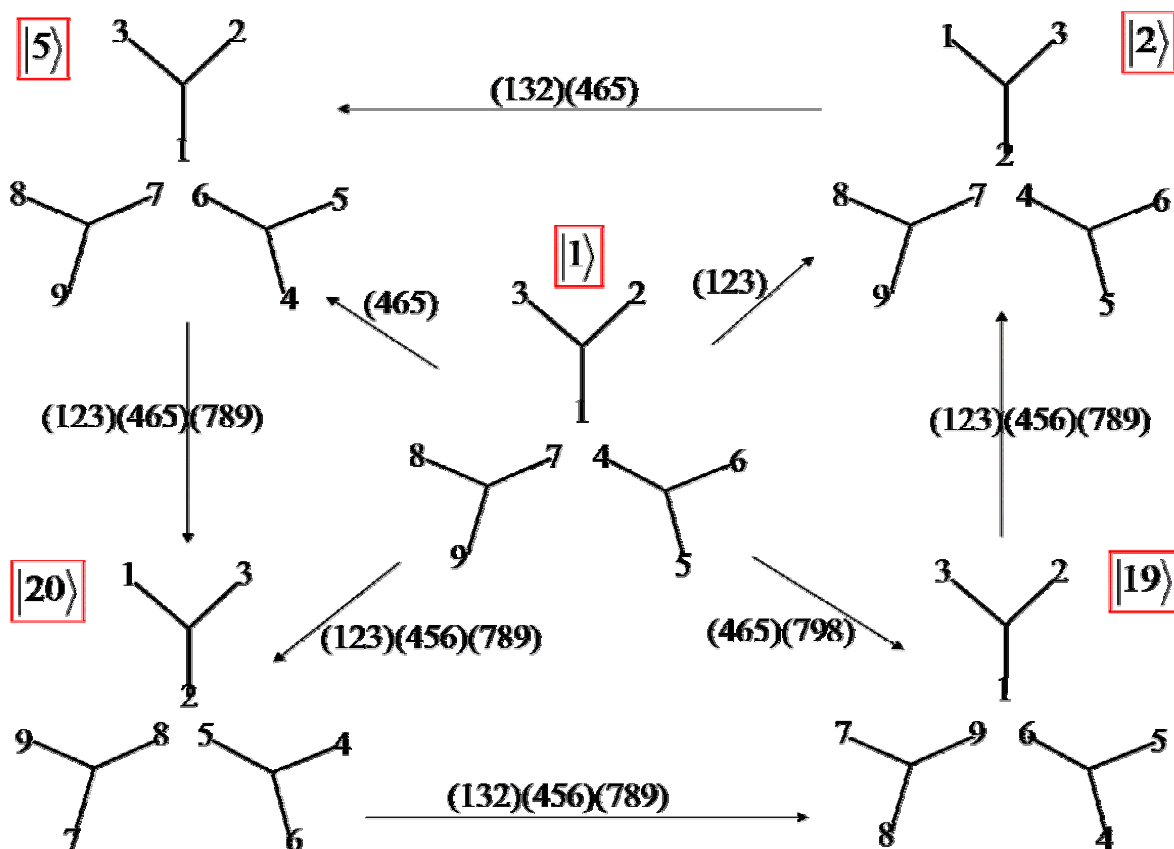


Abbildung 4.9: Fünf *frameworks* des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und die dazugehörigen Tunnelpfade.

Die MS-Gruppe für C_{3v} -symmetrische $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ -Moleküle unter Berücksichtigung der internen Rotation aller drei Methylgruppen als *feasible* wurde bereits in der Literatur diskutiert [63, 64]. Zusätzlich zu den Symmetrieoperationen der C_{3v} -Punktgruppe (E, $2 C_3$, $3 \sigma_v$) enthält sie die 27 PI-Operationen, die die $2\pi/3$ -Rotationen der drei Methylgruppen und ihre Kombinationen beschreiben. Es wird die folgende Notation verwendet: $\alpha = (1, 2, 3)$, $\beta = (4, 5, 6)$, $\gamma = (7, 8, 9)$ für Rotationen der Methylgruppen mit den Kohlenstoffatomen C_a , C_b bzw. C_c um $2\pi/3$ um die jeweilige Bindungsachse im Uhrzeigersinn; $D = (a, b, c) (1, 4, 7) (2, 5, 8) (3, 6, 9)$ als $2\pi/3$ -Gesamtrotation um die C_{3v} -Symmetrieachse

des Moleküls und $R = (b, c) (2, 3) (4, 7) (5, 9) (6, 8)^*$ als Spiegelung an einer der drei σ_v -Ebenen.

Die Gruppe, die aus diesen Operationen gebildet wird, besteht aus 162 in 13 Klassen unterteilten Elementen. In Tabelle 4.7 ist ihre Charaktertafel dargestellt. Da die Anzahl der Klassen prim ist, kann sie nicht weiter in kleinere Untergruppen zerlegt werden. G_{162} hat jeweils zwei irreduzible, dreidimensionale Darstellungen (I_{4a} , I_{4b} und I_{5a} , I_{5b}), deren Charaktere komplex konjugiert zueinander sind. Es kann gezeigt werden, dass Eigenfunktionen, die zu dieser Art von irreduziblen Darstellungen gehören, entartet sein müssen, wenn der entsprechende Hamiltonian invariant unter Zeitumkehr ist [65]. Diese Entartung, die nicht gruppentheoretischen Ursprungs ist, wird als trennbare Entartung (*separable degeneracy*) [66, 67] bezeichnet. (I_{4a} , I_{4b}) und (I_{5a} , I_{5b}) können also zu I_4 und I_5 , jeweils sechs-dimensionalen irreduziblen Darstellungen mit nur reellen Charakteren, zusammengefasst werden (Tabelle 4.8). Dieses kann sehr hilfreich für die physikalische Interpretation sein, da unter anderem die statistischen Gewichte besser den experimentell beobachteten Intensitäten entsprechen. Allerdings handelt es sich bei I_4 und I_5 um reduzible Darstellungen, so dass einige gruppentheoretische Grundregeln nicht mehr gelten. Beispielsweise entspricht die Anzahl der Symmetriespezies nicht länger der Anzahl an Klassen in der Gruppe.

Tabelle 4.7:

Charaktertafel für G_{162} .

Die Symmetrieoperationen sind im Text beschrieben.

	E	$\alpha\beta\gamma$	$\alpha\beta^2\gamma$	$\alpha\alpha^2\beta$	α	$\alpha\beta$	$\alpha\alpha^2\beta\gamma$	D	$\alpha\beta D$	$\alpha\alpha^2 D$	R	βR	$\beta^2 R$	
	1	2	3	3	6	6	6	18	18	18	27	27	27	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T_1 (gerade)
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	R_1 (ungerade)
E_1	2	2	2	2	2	2	2	-1	-1	-1	0	0	0	$(T_2, T_3) (R_2, R_3)$
E_2	2	2	2	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	0	0	0	
E_3	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	0	0	0	
E_4	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	0	0	0	
I_1	6	-3	0	0	0	-3	3	0	0	0	0	0	0	
I_2	6	-3	0	0	3	0	-3	0	0	0	0	0	0	
I_3	6	-3	0	0	-3	3	0	0	0	0	0	0	0	
I_{4a}	3	3	$3e^*$	$3e$	0	0	0	0	0	0	1	e	e^*	
I_{4b}	3	3	$3e$	$3e^*$	0	0	0	0	0	0	1	e^*	e	
I_{5a}	3	3	$3e^*$	$3e$	0	0	0	0	0	0	1	e	e^*	
I_{5b}	3	3	$3e$	$3e^*$	0	0	0	0	0	0	-1	e^*	e	

$e = \exp(2\pi i/3)$

Tabelle 4.8:

Charaktertafel für G_{162} unter Berücksichtigung der *separable degeneracies*.

	E 1	$\alpha\beta\gamma$ 2	$\alpha\beta^2$ 3	$\alpha^2\beta$ 3	α 6	$\alpha\beta$ 6	$\alpha^2\beta\gamma$ 6	D 18	αD 18	$\alpha^2 D$ 18	R 27	βR 27	$\beta^2 R$ 27	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T_2 (gerade) R_2 (ungerade)
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	
E_1	2	2	2	2	2	2	2	-1	-1	-1	0	0	0	$(T_2, T_3)(R_2, R_3)$
E_2	2	2	2	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	0	0	0	
E_3	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	0	0	0	
E_4	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	0	0	0	
I_1	6	-3	6	0	0	-3	3	0	0	0	0	0	0	
I_2	6	-3	6	0	3	0	-3	0	0	0	0	0	0	
I_3	6	-3	6	0	-3	3	0	0	0	0	0	0	0	
I_4	6	6	-3	-3	0	0	0	0	0	0	2	-1	-1	
I_5	6	6	-3	-3	0	0	0	0	0	0	-2	1	1	
$e^{-\exp(2\pi i/3)}$														

Die Multiplikationstabelle von G_{162} ist in Tabelle 4.9 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen den Symmetriespezies der Gruppen G_{162} und C_{3v} ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 A_1 &\rightarrow A_1; & I_1, I_2, I_3 &\rightarrow A_1 \oplus A_2 \oplus 2E; \\
 A_2 &\rightarrow A_2; & I_4 &\rightarrow 2A_1 \oplus 2E; \\
 E_1, E_3, E_4 &\rightarrow E; & I_5 &\rightarrow 2A_2 \oplus 2E; \\
 E_2 &\rightarrow A_1 \oplus A_2.
 \end{aligned}
 \tag{4.16a-g}$$

Eine interessante Eigenschaft von G_{162} ist, dass alle *feasible operations* gerade Permutationen sind, d.h. dieselben Darstellungen A_1 (mit gerader Parität) und A_2 (mit ungerader Parität) lassen sich sowohl auf Bosonen als auch auf Fermionen der Methylgruppen anwenden. Wenn man den häufigen Fall mit H oder D (Deuterium) in den Methylgruppen betrachtet, lässt sich voraussagen, dass es 512 (H) bzw. 19683 (D) Spinfunktionen gibt. Die Darstellungen, die von diesen Spinfunktionen aufgespannt werden, sind

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{spin}(H) &= 20A_1 + 4A_2 + 20E_1 + 4E_2 + 2E_3 + 2E_4 + 16I_1 + 32I_2 + 8I_3 + 12I_4 + 4I_5 \\
 \Gamma_{spin}(D) &= 275A_1 + 176A_2 + 440E_1 + 176E_2 + 168E_3 + 168E_4 + 704I_1 + 968I_2 + 512I_3 + 388I_4 + 316I_5.
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Tabelle 4.9:
Multiplikationstabelle für G_{162} .

	A_2	E_1	E_2	E_3	E_4	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
A_2	A_1									
E_1	E_1	$A_1+A_2+E_1$								
E_2	E_2	E_2+E_4	$A_1+A_2+E_2$							
E_3	E_3	E_2+E_4	E_1+E_4	$A_1+A_2+E_3$						
E_4	E_4	E_2+E_3	E_1+E_3	E_1+E_2	$A_1+A_2+E_4$					
I_1	I_1	$2I_1$	I_2+I_3	I_2+I_3	I_2+I_3	$A_1+A_2+2E_1$ $+I_1+2I_2+I_4+I_5$				
I_2	I_2	$2I_2$	I_1+I_3	I_1+I_3	I_1+I_3	$E_2+E_3+E_4+2I_2$ $+I_2+I_4+I_5$	$A_1+A_2+2E_1+2I_1$ $+I_2+I_4+I_5$			
I_3	I_3	$2I_3$	I_1+I_2	I_1+I_2	I_1+I_2	$E_2+E_3+E_4+2I_1$ $+I_2+I_4+I_5$	$E_2+E_3+E_4+I_1$ $+2I_2+I_4+I_5$	$A_1+A_2+2E_1+2I_2$ $+I_2+I_4+I_5$		
I_4	I_4	I_4+I_5	I_4+I_5	I_4+I_5	I_4+I_5	$2I_1+2I_2+2I_3$	$2I_1+2I_2+2I_3$	$2I_1+2I_2+2I_3$	$2A_1+2E_1+2E_2$ $+2E_3+2E_4+2I_4+I_5$	
I_5	I_4	I_4+I_5	I_4+I_5	I_4+I_5	I_4+I_5	$2I_1+2I_2+2I_3$	$2I_1+2I_2+2I_3$	$2I_1+2I_2+2I_3$	$2A_2+2E_1+2E_2$ $+2E_3+2E_4+2I_4+I_5$	$2A_1+2E_1+2E_2$ $+2E_3+2E_4+2I_4+I_5$

Tabelle 4.10 beinhaltet die Kernspingewichte der Torsionszustände für verschiedene J - und K -Werte. Die Torsionszustände sind mit den m -Quantenzahlen der internen Rotation (gelegentlich auch k -Quantenzahl genannt) jedes einzelnen Kreisels $|m_a, m_b, m_c\rangle$ bezeichnet.

Tabelle 4.10:
Kernspingewichte für die Torsionsniveaus von $(CH_3)_3SnCl$ mit $I(H) = 1/2$.

$ m_a, m_b, m_c\rangle$	Γ_{tors}	$K=0$		$K=3n+1$	$K=3n$
		J -gerade	J -ungerade		
$ 0, 0, 0\rangle$	A_1	A_1 (20)	A_2 (4)	E_1 (20)	A_1+A_2 (20+4)
$ \pm 1, 0, 0\rangle$	I_2	I_2 (32)	I_2 (32)	$2I_2$ (64)	$2I_2$ (64)
$ \pm 1, \pm 1, 0\rangle$	I_1	I_1 (16)	I_1 (16)	$2I_1$ (32)	$2I_1$ (32)
$ \pm 1, \mp 1, 0\rangle$	I_4	I_4 (12)	I_5 (4)	I_4+I_5 (12+4)	I_4+I_5 (12+4)
$ \pm 1, \pm 1, \mp 1\rangle$	I_3	I_3 (8)	I_3 (8)	$2I_3$ (16)	$2I_3$ (16)
$ \pm 1, \pm 1, \pm 1\rangle$	E_2	E_2 (4)	E_2 (4)	E_3+E_4 (2+2)	E_3+E_4 (8)

4.3.1.2. Koordinatensystem und Transformationseigenschaften

Zur Aufstellung der Tunnelhamiltonmatrix und Ermittlung des darauf basierenden Aufspaltungsmusters eines J_{0J} -Rotationsniveaus werden, wie in Kapitel 4.2.2.2. bereits ausgeführt, die Koordinaten sowie ihre Transformationseigenschaften benötigt. Für die Koordinaten des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ergeben sich unter Verwendung der allgemeinen Gleichung (4.4)

$$R_i = R + S^{-1}(\chi\theta\varphi)[R_i^*(\tau) + d_i] \quad (4.4)$$

die folgenden Beziehungen:

Im Rahmen dieser gruppentheoretischen Untersuchungen werden die kleinamplitudigen vibratorischen Auslenkungen vernachlässigt. Zur Bildung der Referenzkonfiguration $R_i^*(\tau)$ ist die Definition eines molekülfesten Ausgangskordinatensystems R_i^0 notwendig. Dieses hat seinen Ursprung im Sn-Atom, ist also weder im Schwerpunkt lokalisiert noch ist es ein Hauptträgheitsachsensystem. Die z-Achse wird entlang der Sn-Cl-Bindung definiert. Es schließt sich eine Verschiebung des Moleküls in den Massenschwerpunkt des molekülfesten Achsensystems an, der über

$$X = \sum_i m_i x_i \quad (4.6)$$

mit $x_x = x_y = 0$ und $x_z \neq 0$ definiert ist.

Man erhält die folgenden Koordinaten für das Sn- und das Cl-Atom

$$R_{\text{Sn}}^* = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - x_z \quad (4.18)$$

$$R_{\text{Cl}}^* = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{\text{Sn-Cl}} \end{bmatrix} - x_z \quad (4.19)$$

Die drei internen Rotatoren bestehen aus den C_j -Atomen als „Anker“ ($j=0, 1, 2$) und den H_{jk} -Atomen ($j = 0, 1, 2; k = 0, 1, 2$). Zur Beschreibung der Positionen der internen Rotatoren

werden die C_j-Atome zunächst ebenfalls entlang der z-Achse definiert ($R_{C_j}^0$, mit dem r_{Sn-C}-Bindungsabstand). Anschließend werden sie unter Verwendung einer Drehmatrix $S^{-1}(0, \theta, 2\pi j/3) = D(2\pi j/3, \theta, 0)$ aus der zx-Ebene rotiert, wobei hier die Vereinfachung vorgenommen wird, dass θ dem Tetraederwinkel von $\sim 109.5^\circ$ entspricht. Es resultiert $R_{C_j}^*$. Man erhält also für die „Anker“-Kohlenstoffatome C_j:

$$R_{C_j}^* = S^{-1}(0, \theta, 2\pi j/3) R_{C_j}^0 - x_z \quad (4.20)$$

mit $j = 0, 1, 2$ und

$$R_{C_j}^0 = \begin{bmatrix} R_{jx} \\ R_{jy} \\ R_{jz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{\text{Sn-C}_j} \end{bmatrix}. \quad (4.21)$$

Die Positionen der Wasserstoffatome H_{jk} ergeben sich, indem sie mit dem Abstand r_{C-H} an die entsprechenden C_j-Atome gebunden und, je nach gewünschter Endposition, gar nicht (für H_{j0}), bzw. um die Winkel $2\pi/3$ (für H_{j1}) und $4\pi/3$ (für H_{j2}) um die C-Sn-Bindung rotiert werden. Es resultiert

$$R_{H_{jk}}^* = S^{-1}(0, \theta, 2\pi j/3) \left[R_{C_j}^0 + D(\tau_j + 2\pi k/3, \beta_j, 0) r_{H_{jk}}^0 \right] - x_z \quad (4.22)$$

mit $j = 0, 1, 2$; $k = 0, 1, 2$; τ_j als Torsionswinkel und β_j als Winkel zwischen der Sn-C_j- und der C_j-H_{jk}-Achse, der hier als konstant mit 109.5° angenommen wird, und

$$r_{H_{jk}}^0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{\text{C-H}} \end{bmatrix}. \quad (4.23)$$

Folglich wirkt eine Veränderung der Torsionswinkel τ_j nur auf die Positionen der H_{jk}-Atome. Generell werden die Bindungsabstände wie auch der Winkel θ als konstant angenommen. Anschließend erfolgen die Rotation des Gesamtmoleküls um die Eulerwinkel χ, θ, φ sowie eine Verschiebung in den Massenschwerpunkt des laborfesten Achsensystems unter Bildung von R_i analog zur allgemeinen Gleichung (4.4).

Zusammengefasst sind also die folgenden sieben Größen variabel: Die Torsionswinkel τ_j (im Folgenden τ_1 , τ_2 und τ_3 genannt), die Eulerwinkel χ , θ , φ und die Schwerpunktskoordinate R . Deren Transformationsverhalten unter den generierenden Symmetrieoperationen (123), (456), (789), C_3 und σ_{xz} der Gruppe G_{162} sind für die folgenden Überlegungen in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Tabelle 4.11:
Transformationsverhalten der Variablen
unter den generierenden Operationen von G_{162}

	R	τ_1	τ_2	τ_3	Rotation
(123)	R	$\tau_1+2\pi/3$	τ_2	τ_3	χ, θ, φ
(456)	R	τ_1	$\tau_2+2\pi/3$	τ_3	χ, θ, φ
(789)	R	τ_1	τ_2	$\tau_3+2\pi/3$	χ, θ, φ
C_3	R	τ_2	τ_3	τ_1	$\chi+2\pi/3, \theta, \varphi$
σ_{xz}	-R	$-\tau_1$	$-\tau_3$	$-\tau_2$	$\pi-\chi, \pi-\theta, \pi+\varphi$

4.3.1.3. Tunnelhamiltonmatrix für $J \geq 0, K = 0$

Als nächster Schritt soll die Tunnelhamiltonmatrix für $J \geq 0, K = 0$ aufgestellt werden. Dazu werden, analog zu den Ausführungen beim $(CH_3)_2SiF_2$ (Kapitel 4.2.2.3.), die Torsionswellenfunktionen sowie die Tunnelhamiltonmatrixelemente $\langle n|H|n' \rangle$ benötigt. Die Torsionswellenfunktionen sind in Tabelle 4.12 als Produktansatz der drei Einzeltorsionswellenfunktionen der Methylkreisel dargestellt. *Framework* 1 ist die Ausgangskonformation, *frameworks* 2-7 entsprechen internen Rotationen von nur einer Methylgruppe, während für *frameworks* 8-20 ausgehend von *framework* 1 zwei Methylgruppen intern bewegt werden. In den *frameworks* 20-27 wurden alle drei Methylgruppen bewegt.

Tabelle 4.12:

Torsionswellenfunktionen der 27 Frameworks des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |10\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |19\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|2\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |11\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |20\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|3\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |12\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] & |21\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|4\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |13\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] & |22\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|5\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |14\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] & |23\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|6\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] & |15\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] & |24\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|7\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-(\tau_2-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] & |16\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] & |25\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|8\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |17\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] & |26\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right] \\
|9\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-(\tau_3-0)^2} \right] & |18\rangle &= \left[e^{-(\tau_1-0)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{2\pi}{3}\right)^2} \right] & |27\rangle &= \left[e^{-\left(\tau_1-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_2-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \cdot e^{-\left(\tau_3-\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right]
\end{aligned}$$

Für die Tunnelmatrixelemente gelten aufgrund der im Molekül vorhandenen Symmetrien folgende Gleichheiten und Bezeichnungen:

$$\begin{aligned}
\langle 1|H|2\rangle &= \langle 1|H|3\rangle = \langle 1|H|4\rangle = \langle 1|H|5\rangle = \langle 1|H|6\rangle = \langle 1|H|7\rangle = H_R \\
\langle 1|H|21\rangle &= \langle 1|H|22\rangle = \langle 1|H|23\rangle = \langle 1|H|24\rangle = \langle 1|H|25\rangle = \langle 1|H|26\rangle = H_E \\
\langle 1|H|20\rangle &= \langle 1|H|27\rangle = H_L \\
\langle 1|H|8\rangle &= \langle 1|H|19\rangle = \langle 1|H|11\rangle = \langle 1|H|12\rangle = \langle 1|H|15\rangle = \langle 1|H|16\rangle = H_A \\
\langle 1|H|9\rangle &= \langle 1|H|10\rangle = \langle 1|H|13\rangle = \langle 1|H|13\rangle = \langle 1|H|14\rangle = \langle 1|H|17\rangle = \langle 1|H|18\rangle = H_G
\end{aligned} \tag{4.24a-e}$$

Damit ergibt sich die in Abbildung 4.10 dargestellte symmetrische Tunnelhamiltonmatrix für $J \geq 0$, $K = 0$. Durch Diagonalisierung derselben erhält man die Eigenwerte E_1-E_6 (Gleichung 4.25a-f). Um schließlich das Aufspaltungsmuster für ein Rotationsniveau zu ermitteln, müssen Annahmen über die Größenordnungen der verschiedenen Tunnelbarrieren und damit über die Größenordnung der Aufspaltungen getroffen werden.

	1⟩	4⟩	6⟩	2⟩	3⟩	5⟩	7⟩	16⟩	12⟩	8⟩	15⟩	11⟩	19⟩	9⟩	17⟩	14⟩	10⟩	18⟩	13⟩	22⟩	24⟩	21⟩	25⟩	23⟩	26⟩	20⟩	27⟩	
1⟩	H ₁₁	H _R	H _R	H _R	H _R	H _R	H _R	H _A	H _A	H _A	H _A	H _A	H _A	H _G	H _G	H _G	H _G	H _G	H _G	H _E	H _E	H _E	H _E	H _E	H _E	H _L	H _L	
4⟩		H ₁₁	H _G	H _G	H _A	H _R	H _A	H _R	H _E	H _R	H _L	H _G	H _G	H _A	H _R	H _E	H _R	H _A	H _E	H _G	H _G	H _L	H _E	H _E	H _A	H _A	H _E	
6⟩			H ₁₁	H _G	H _A	H _A	H _R	H _R	H _R	H _E	H _G	H _L	H _G	H _E	H _A	H _R	H _E	H _E	H _A	H _L	H _G	H _G	H _A	H _E	H _E	H _A	H _E	
2⟩				H ₁₁	H _R	H _A	H _A	H _E	H _R	H _R	H _G	H _G	H _L	H _R	H _E	H _A	H _A	H _E	H _R	H _G	H _L	H _G	H _E	H _A	H _E	H _A	H _E	
3⟩					H ₁₁	H _G	H _G	H _L	H _G	H _G	H _R	-h _F	H _E	H _A	H _E	H _R	H _R	H _E	H _A	H _E	H _A	H _E	H _G	H _L	H _G	H _E	H _A	
5⟩						H ₁₁	H _G	H _G	H _L	H _G	H _E	H _R	H _R	H _R	H _A	H _E	H _A	H _R	H _E	H _E	H _E	H _A	H _G	H _G	H _L	H _E	H _A	
7⟩							H ₁₁	H _G	H _G	H _L	H _R	H _E	H _R	H _E	H _R	H _A	H _E	H _A	H _R	H _A	H _E	H _E	H _L	H _G	H _G	H _E	H _A	
16⟩								H ₁₁	H _G	H _G	H _E	H _E	H _A	H _E	H _R	H _A	H _A	H _R	H _E	H _A	H _R	H _A	H _G	H _L	H _G	H _R	H _E	
12⟩									H ₁₁	H _G	H _A	H _E	H _E	H _A	H _E	H _R	H _E	H _A	H _R	H _A	H _A	H _R	H _G	H _G	H _L	H _R	H _E	
8⟩										H ₁₁	H _E	H _A	H _E	H _R	H _A	H _E	H _R	H _E	H _A	H _R	H _A	H _A	H _L	H _G	H _G	H _R	H _E	
15⟩											H ₁₁	H _G	H _G	H _E	H _A	H _R	H _A	H _E	H _R	H _G	H _G	H _L	H _A	H _A	H _R	H _E	H _R	
11⟩												H ₁₁	H _G	H _R	H _E	H _A	H _R	H _A	H _E	H _L	H _G	H _G	H _R	H _A	H _A	H _E	H _R	
19⟩													H ₁₁	H _A	H _R	H _E	H _E	H _R	H _A	H _G	H _L	H _G	H _A	H _R	H _A	H _E	H _R	
9⟩														H ₁₁	H _L	H _L	H _G	H _G	H _G	H _A	H _E	H _R	H _A	H _R	H _E	H _G	H _G	
17⟩															H ₁₁	H _L	H _G	H _G	H _G	H _R	H _A	H _E	H _E	H _A	H _R	H _G	H _G	
14⟩																H ₁₁	H _G	H _G	H _G	H _E	H _R	H _A	H _R	H _E	H _A	H _G	H _G	
10⟩																	H ₁₁	H _L	H _L	H _A	H _R	H _E	H _A	H _E	H _R	H _G	H _G	
18⟩																		H ₁₁	H _L	H _E	H _A	H _R	H _R	H _A	H _E	H _G	H _G	
13⟩																			H ₁₁	H _R	H _E	H _A	H _E	H _R	H _A	H _G	H _G	
22⟩																					H ₁₁	H _G	H _G	H _E	H _R	H _R	H _R	H _A
24⟩																						H ₁₁	H _G	H _R	H _E	H _R	H _R	H _A
21⟩																							H ₁₁	H _R	H _R	H _E	H _R	H _A
25⟩																								H ₁₁	H _G	H _G	H _A	H _R
23⟩																									H ₁₁	H _G	H _A	H _R
26⟩																										H ₁₁	H _A	H _R
20⟩																											H ₁₁	H _L
27⟩																												H ₁₁

Abbildung 4.10: Tunnelhamiltonmatrix für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $J \geq 0$, $K = 0$

$$\begin{aligned}
E_1 &= H_{11} + 6H_R + 6H_E + 2H_L + 6H_A + 6H_G \\
E_2 &= H_{11} - 3H_R - 3H_E + 2H_L - 3H_A + 6H_G \\
E_3 &= H_{11} + 3H_E - H_L - 3H_A \\
E_4 &= H_{11} + 3H_R - 3H_E - H_L \\
E_5 &= H_{11} - 3H_R - H_L + 3H_A \\
E_6 &= H_{11} + 2H_L - 3H_G
\end{aligned}
\tag{4.25a-f}$$

Bei den zu H_R gehörenden Tunnelpfaden handelt es sich jeweils um die Rotation einer CH_3 -Gruppe. Hierfür wird die kleinste Barriere und somit die größte Aufspaltung angenommen. Die Tunnelpfade zu H_A und H_G beinhalten die nicht-verzahnte (*antigeared*) bzw. verzahnte (*geared*) interne Bewegung zweier Methylgruppen. Für diese beiden Rotationstypen werden ähnliche Barrieren erwartet, die aber größer als die zu H_R gehörende sein werden. Bei den zu H_E und H_L gehörenden Tunnelpfaden rotieren jeweils alle drei CH_3 -Gruppen: alle gleichsinnig für H_L , und eine CH_3 -Gruppe gegensinnig zu den beiden übrigen für H_E . Hierfür werden die höchste Barriere und damit die kleinsten Aufspaltungen angenommen. Man erhält also die folgende Abfolge:

$$H_E < H_A \approx H_G < H_E \approx H_L, \tag{4.26}$$

die zu dem in Abbildung 4.11 dargestellten Aufspaltungsdiagramm für ein Rotationsniveau ($J \neq 0, K = 0$) führt. Es resultieren sechs Energieniveaus. Die kernstatistischen Gewichte w geben einen Hinweis auf die zu erwartenden Intensitäten im Spektrum. Von links nach rechts gelesen kann das Aufspaltungsdiagramm wie folgt qualitativ verstanden werden: Es wird zunächst ein Methylkreisel angenommen, dessen interne Rotation zu einer Aufspaltung des Rotationsniveaus in A- und E-Niveaus führt. Diese beiden Niveaus spalten durch Berücksichtigung der internen Bewegungen der beiden übrigen Methylkreisel weiter auf in schließlich sechs Niveaus: AAA, (AAE, EAA, AEA), (EAE, AEE, EEA) und EEE, wobei die bestehenden Entartungen durch Klammern angezeigt sind. Die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Methylgruppen führt zu der im rechten Verlauf des Aufspaltungsdiagramms gezeigten Feinaufspaltung. Die relative Nähe der Spezies I_1 und I_4 bzw. I_3 und E_2 sowie die Lage der als intensiv zu erwartenden Gruppe I_2 sollte bei der Analyse des Spektrums hilfreich sein.

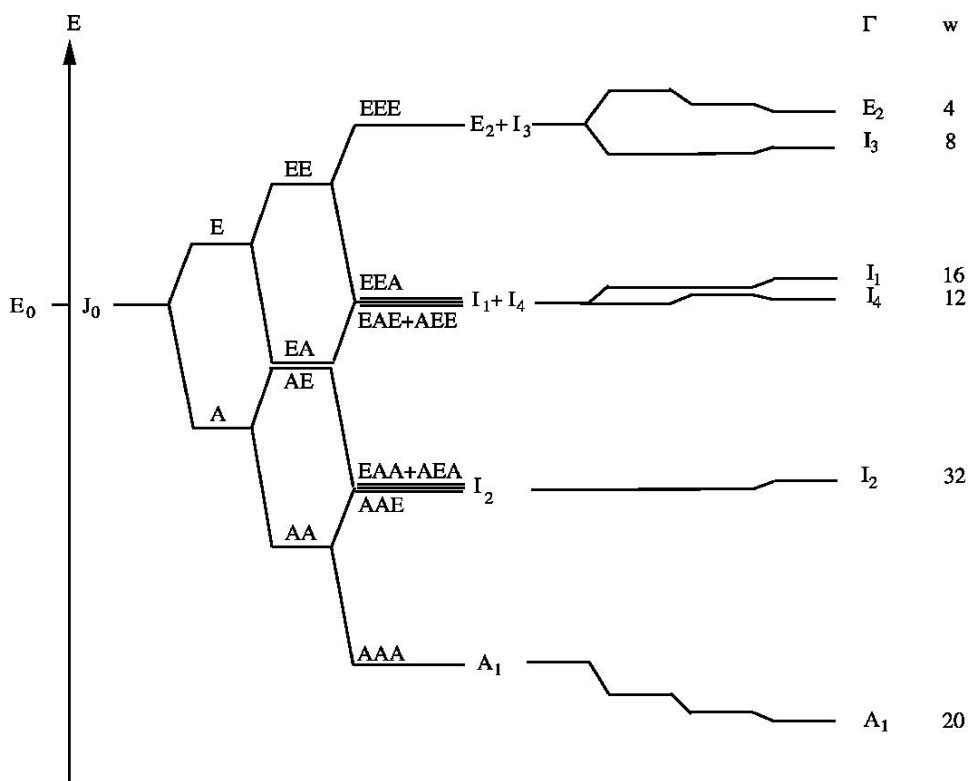


Abbildung 4.11: Qualitatives Aufspaltungsdiagramm für Trimethylzinnchlorid mit drei identischen internen Rotatoren für $J \neq 0$, $K = 0$ und den dazugehörigen Symmetriespezies sowie den berechneten spinstatistischen Gewichten w .

4.3.1.4. Effektiver Torsions-Rotations-Hamiltonoperator

Für die quantitative Analyse eines Rotationsspektrums ist die Kenntnis des für das Problem geeigneten Hamiltonoperators notwendig. In der Mikrowellenspektroskopie gibt es bereits für unterschiedlichste molekulare Probleme entsprechende Rechenprogramme, mit deren Hilfe die Spektren analysiert werden können. Am häufigsten werden asymmetrische Kreisel mit verschiedenen Arten von Wechselwirkungen behandelt.

$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ hingegen ist C_{3v} -symmetrisch und somit ein symmetrischer Kreisel. Die C_{3v} -Punktgruppe beinhaltet die beiden nicht entarteten irreduziblen Darstellungen (*irreps*) A_1 und A_2 sowie die zweifach entartete *irrep* E . Es treten also, verglichen mit asymmetrischen Kreiseln, zusätzliche Entartungen durch die E -*irrep* auf. Darüber hinaus ist die Barriere für interne Rotation der drei Methylgruppen mit ca. 150 cm^{-1} relativ niedrig und führt zu großen Aufspaltungen und starken Wechselwirkungen mit anderen Drehimpulsen im molekularen System. Wie später noch näher erläutert wird, scheinen in diesem Molekül z. B. die Drehimpulse der LAM auch mit dem Kernspin des Chlors koppeln zu können.

In der Konsequenz gibt es bisher kein Rechenprogramm, das $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ als einen symmetrischen Kreisel mit drei internen Rotatoren bei verhältnismäßig kleiner Barriere und stark koppelnden Kernmomenten mit experimenteller Genauigkeit behandeln kann. Das für die Auswertung des Rotationsspektrums des FMS verwendete Computerprogramm XIAM [62] ist für Moleküle mit niedrigen Rotationsbarrieren nicht geeignet.

Bei der Analyse des komplexen Rotationsspektrums des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ist es deshalb essentiell, sich auf gruppentheoretische Voraussagen und Symmetriebeschränkungen stützen zu können. Es ist in der Literatur bekannt, dass es für das Problem der internen Rotation in asymmetrischen Kreiseln stets eine Symmetriespezies gibt, die sich wie ein starrer asymmetrischer Rotator auswerten lässt. Für den symmetrischen Kreisel mit E-Entartung wurde dieses bisher noch nicht ausgearbeitet.

Eine Torsions-Rotationsspezies lässt sich wie ein starrer Rotator anpassen, wenn die Matrixelemente für Coriolis-Kopplung erster Ordnung Null sind (s. auch Kapitel 4.1.2):

$$\langle v'_\Gamma | p_\tau | v_\Gamma \rangle = 0. \quad (4.27)$$

p_τ ist hier der Drehimpuls durch interne Rotation, er gehört den *irreps* $A_2 \oplus E_1$ der Gruppe G_{162} an und wechselt unter Zeitumkehr sein Vorzeichen.

Watson hat ein generelles Theorem erarbeitet [13], nachdem für einen Operator, der sein Vorzeichen unter Zeitumkehr wechselt, das Matrixelement $\langle n'_\Gamma | O | n_\Gamma \rangle$ gleich Null wird, wenn $\Gamma(O)$ nicht zur Darstellung des antisymmetrisierten Produktes $[\Gamma(n^2)]_{\text{antisym}}$ gehört. Die Definitionen für symmetrisierte und antisymmetrisierte Produkte sind in „Group Theory and its application to Physics“ von Morton Hamermesh [68] gegeben:

Das Produkt einer Darstellung mit sich selbst ist immer reduzibel in eine Summe aus einem symmetrisierten und einem antisymmetrisierten Produkt

$$D^{(\mu)} \times D^{(\mu)} = [D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}]_{\text{sym}} + [D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}]_{\text{antisym}}. \quad (4.28)$$

Dabei erfolgt die Berechnung nach

$$[D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}]_{\text{sym}} = \left(\frac{1}{2} \right) [(\chi(R)^2 + \chi(R^2))] \quad (4.29)$$

und

$$[D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}]_{\text{antisym}} = \left(\frac{1}{2}\right) [\chi(R)^2 - \chi(R^2)]. \quad (4.30)$$

Angewandt auf den Drehimpuls p_τ für interne Rotation bedeutet es, dass weder A_2 noch E_1 im antisymmetrisierten Produkt der Torsions-Rotationsspezies enthalten sein dürfen, damit die Matrixelemente der Coriolis-Kopplung erster Ordnung verschwinden. Basierend auf Watsons Theorem [7] gilt dieses für A_1 ($K = 0$, gerades J) und A_2 ($K = 0$, ungerades J), den Spezies für $|0,0,0\rangle$, der auch als AAA-Zustand in Abbildung 4.11 bezeichnet wird. Sie lassen sich also effektiv wie ein starrer symmetrischer Kreisel auswerten. Wie Tabelle 4.10 zu entnehmen ist, treten die Torsions-Rotationsspezies A_1 und A_2 für $K = 0$ und $K = 3n$ auf, nicht allerdings für $K = 1, 2$ ($K = 3n \pm 1$). Deren $|0,0,0\rangle$ -Torsionsniveaus haben die Symmetriespezies E_1 , dessen Produkt mit sich selbst A_2 im antisymmetrisierten Teil enthält. Gemäß Watsons Theorem können diese Zustände wechselwirken und damit nicht als starrer Rotator ausgewertet werden. Zwar gibt es in diesem speziellen Fall keine weiteren Torsionszustände der E_1 -Symmetrie, mit denen Kopplungen auftreten können. Allerdings wird es niedrig liegende, kleinamplitudige Schwingungen von E_1 -Symmetrie geben, mit denen Wechselwirkungen möglich sind.

Um auch eine Auswertung der übrigen Torsions-Rotationsspezies zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit mit der Entwicklung des effektiven Torsions-Rotations-Hamiltonoperators für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ begonnen, der zukünftig auch Grundlage für ein entsprechendes Rechenprogramm sein kann. Mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen, die auf dem bereits vorgestellten Koordinatensystem basieren, lassen sich die erlaubten Terme des Hamiltonians beliebiger Ordnung bestimmen [69]. Der resultierende Torsions-Rotations-Hamiltonoperator muss totalsymmetrisch in G_{162} und invariant unter Zeitumkehr sein [70]. Als ein erster Schritt soll untersucht werden, wie die Drehimpulskomponenten der Molekülrotation und der internen Rotation durch die generierenden Operationen der Symmetriegruppe G_{162} transformiert werden. Das Problem wird also in einen Rotations- und einen Torsionsteil aufgeteilt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.13 und 4.14 zusammengefasst. Terme ungerader Ordnung wechseln stets ihr Vorzeichen unter Zeitumkehr (-), während Terme gerader Ordnung invariant sind (+).

Tabelle 4.13:
Symmetrieklassifizierung der Rotationsterme bis zweiter Ordnung

Ordnung m	A_1	A_2	Verhalten unter Zeitumkehr
0	J^0	-	+
1	-	J_z	-
2	J_z^2, J^2	$[J_+, J_-]^a$	+

^a $J_{\pm} = J_x \mp iJ_y$

Tabelle 4.14:
Symmetrieklassifizierung der Torsionsterme bis zweiter Ordnung

Ordnung m	A_1	A_2	Verhalten unter Zeitumkehr
0	1	-	+
1	-	$3(p_{\tau_j})^a$	-
2	$3(p_{\tau_j}^2), 3(\cos 3\tau_j)$	$3(\sin 3\tau_j)$	+

^a τ_j ($j=1, 2, 3$) ist der Winkel für interne Rotation der drei Methylgruppen.

Tabelle 4.15 beinhaltet die möglichen Kombinationen für den Torsions-Rotations-Hamiltonoperator im gewählten Koordinatensystem unter der Forderung von Totalsymmetrie in G_{162} und der Invarianz gegenüber Zeitumkehr. Aufbauend auf diesen Prämissen können noch Terme höherer Ordnung hinzugefügt werden.

Tabelle 4.15:
Erlaubte Ausdrücke für den Torsions-Rotations-Hamiltonoperator
bis zweiter Ordnung

Ordnung nlm^a	$H_n(lm)$
0 0 0	J^0
2 2 0	$3(p_{\vec{q}}^2)$ $3(\cos 3\tau_j)$ $3(p_{\vec{q}} p_{\vec{a}})$
2 1 1	$3(p_{\vec{q}}) \cdot J_{\pm}$ $3(p_{\vec{q}}) \cdot J_z$
2 0 2	J_z^2 J^2

^a Die Bezeichnungen l und m geben die Ordnung der Terme der Torsions- bzw. Rotationsoperatoren an. Mit n wird die Gesamtordnung $n=l+m$ bezeichnet.

4.3.2. Rotationspektroskopische Untersuchungen

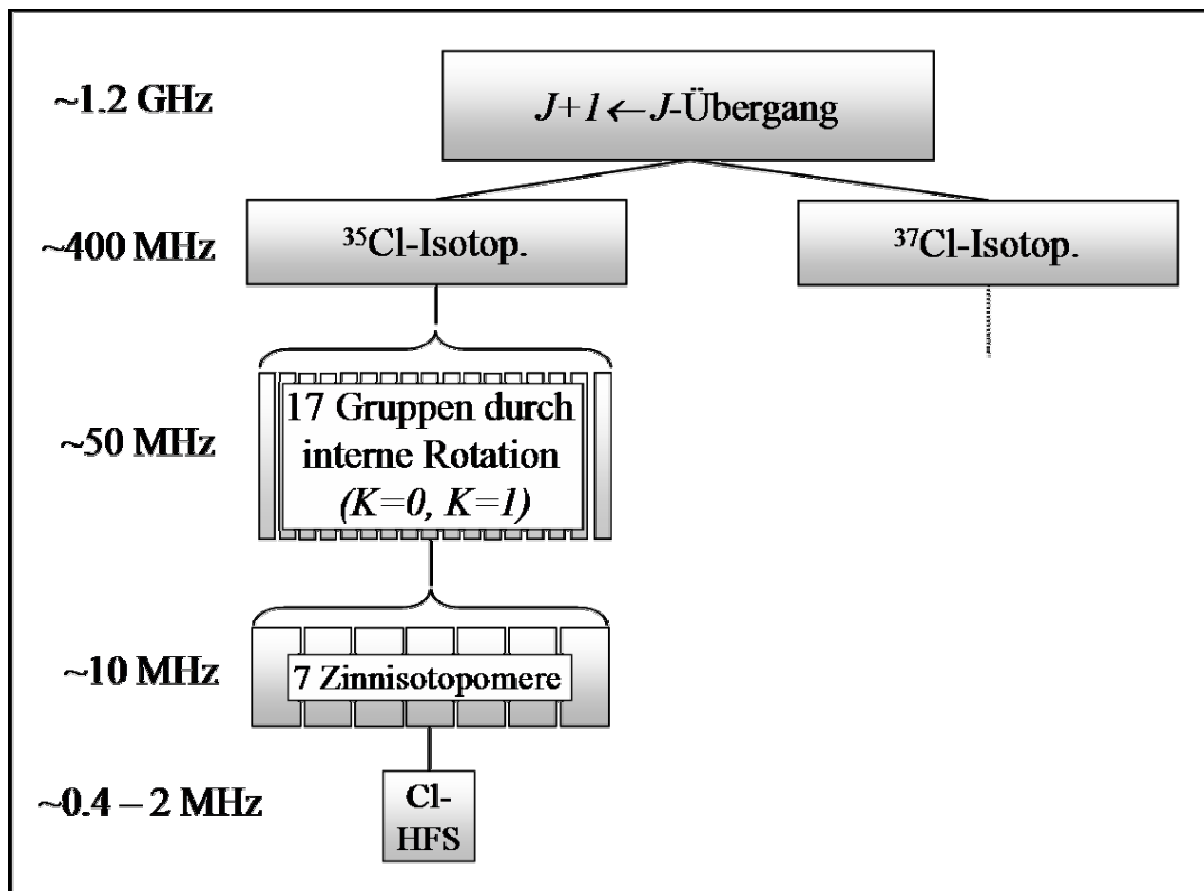


Abbildung 4.12: Gemessene Aufspaltungsverhältnisse eines $J+1 \leftarrow J$ -Übergangs des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$.

Wie bereits erwähnt, ist $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ C_{3v} -symmetrisch und besitzt somit zunächst das Rotationsspektrum eines symmetrischen Kreisels. Dieses Spektrum weist jedoch vier verschiedene Arten der Aufspaltung unterschiedlicher Größenordnungen auf, wie in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt. Ein $J+1 \leftarrow J$ -Übergang ($J \neq 0$) spaltet in mehr als 1000 Linien auf und erstreckt sich mit hoher Liniendichte über ca. 1.2 GHz. Die größte Aufspaltung erfolgt durch die beiden Chlor-Isotope (^{35}Cl und ^{37}Cl ; Häufigkeitsverhältnis 75.529 : 24.471). Durch diese Isotopomerenaufspaltung entstehen zwei Gruppen von jeweils 400 MHz Breite, die ca. 400 MHz voneinander separiert sind. Die nächst kleinere Aufspaltung wird durch die interne Rotation verursacht, die für $J \neq 0$ zu 17 Gruppen ($K=0$ und $K=1$) mit einer Breite von jeweils ca. 50 MHz führt. Diese Aufspaltung kann mit Hilfe der gruppentheoretischen Voraussagen (Abbildung 4.10, Kapitel 4.3.1.3.) analysiert werden. Darüber hinaus müssen für das Zinn sieben Isotope berücksichtigt werden (^{120}Sn : 32.85 %, ^{118}Sn : 23.84 %, ^{117}Sn : 7.68 %, ^{116}Sn : 14.74 %, ^{115}Sn : 14.74 %, ^{114}Sn : 16.53 %, ^{112}Sn : 29.24 %).

^{118}Sn : 24.03 %; ^{116}Sn : 14.30 %; ^{119}Sn : 8.58 %; ^{117}Sn : 7.61 %; ^{124}Sn : 5.94 %; ^{122}Sn : 4.72 %). Die Isotope mit einer Häufigkeit < 1% können aufgrund ihrer geringen Intensität vernachlässigt werden. Das beobachtete Zinnisotopomerenmuster mit Aufspaltungen von ca. 10 MHz ist sehr charakteristisch und daher sehr hilfreich für die Auswertung der gemessenen Rotationsspektren. Die kleinste Aufspaltung von einigen hundert kHz bis zu einigen MHz entsteht durch Quadrupolhyperfeinwechselwirkung des Chlorkerns.

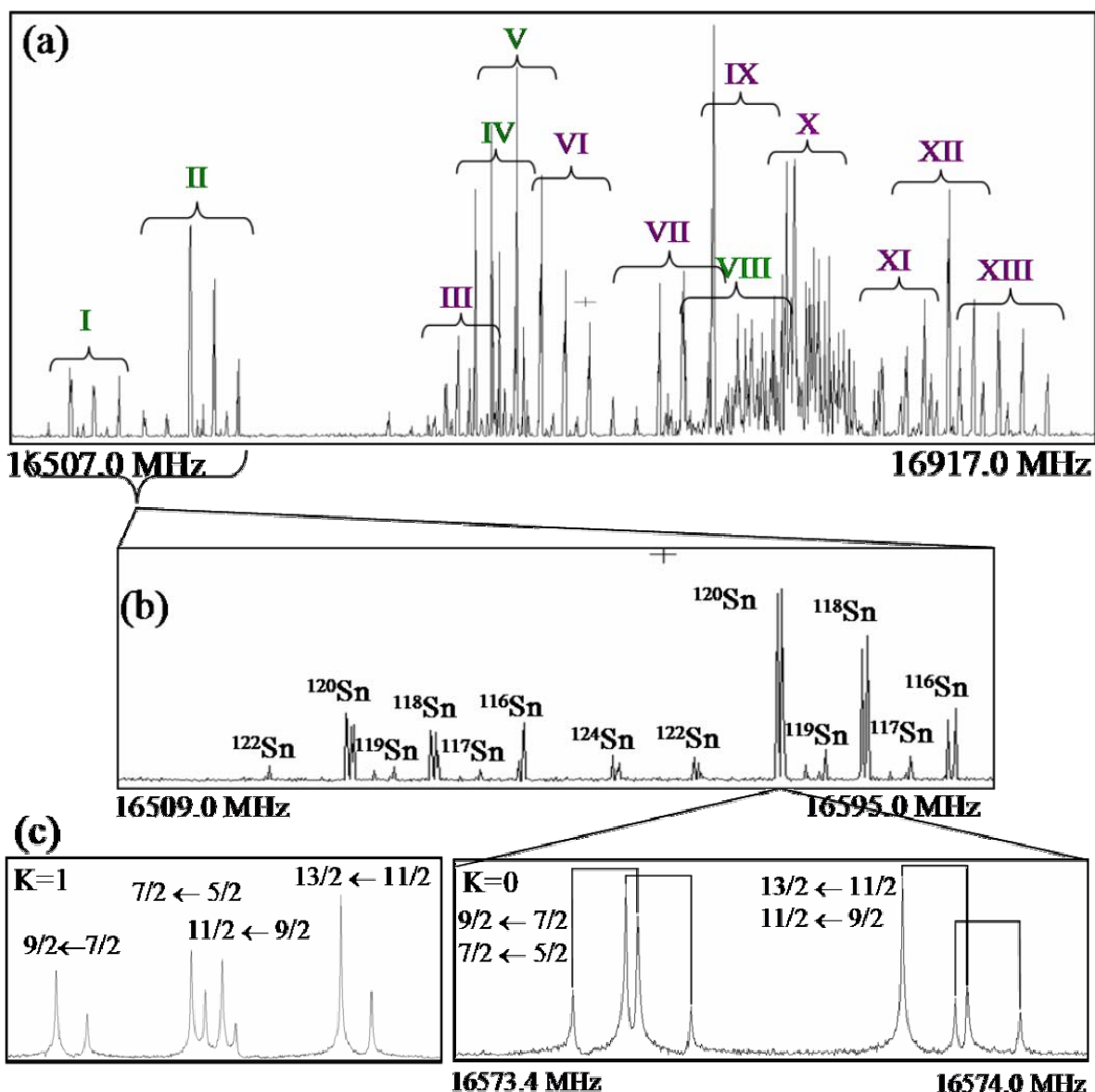


Abbildung 4.13: Übersichtsspektrum des $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergangs (^{35}Cl) von 16507.0 MHz bis 16917.0 MHz mit den einzelnen Rotations-Torsionsgruppen (a). Im vergrößerten Ausschnitt ist das Zinnisotopomerenmuster für zwei $K=0$ -Torsionsgruppen aufgelöst (b). Weitere Vergrößerung zeigt die jeweils vier intensivsten Cl-Hyperfeinkomponenten für $K=1$ (links) und $K=0$ (rechts) eines ^{120}Sn -Isotopomers.

Abbildung 4.13 (a) zeigt ein Übersichtsspektrum des $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergangs (^{35}Cl) mit den unterschiedlichen Gruppen der internen Rotation, die sehr gut an ihrem charakteristischen Sn-Isotopomerenmuster zu erkennen sind. In (b) sind zwei Torsionsgruppen ($K = 0$) vergrößert dargestellt. Sie weisen als Unterstruktur das Sn-Isotopomerenmuster auf, welches wiederum selbst durch Quadrupolkopplung aufgespalten ist. Es ist erkennbar, dass die natürlichen Häufigkeiten der Sn-Isotopomere sehr gut durch die gemessenen Intensitäten wiedergegeben werden.

Weitere Vergrößerung (c) zeigt hier die jeweils vier intensiven Komponenten des Cl-Quadrupolaufspaltungsmusters eines ^{120}Sn -Isotopomers für $K = 0$ (rechts) bzw. $K = 1$ (links) ($F' \leftarrow F: 13/2 \leftarrow 11/2, 11/2 \leftarrow 9/2, 9/2 \leftarrow 7/2, 7/2 \leftarrow 5/2$). Man erkennt hier auch die gemessenen Dupletts, die durch Doppler-Verschiebung auftreten. Die Unterschiede im Kernquadrupolaufspaltungsmuster ermöglichen eine Zuordnung der K-Quantenzahlen der einzelnen Torsionsgruppen.

In Abbildung 4.14 ist vergleichend dazu ein Übersichtsspektrum des $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ -Übergangs ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^{35}\text{Cl}$) dargestellt. Es beinhaltet die entsprechenden sechs $K = 0$ -Torsionsgruppen (a), das Sn-Isotopomerenmuster und Cl-Hyperfeinstruktur (b). Für den $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ -Übergang gibt es drei Quadrupolkomponenten: $F' \leftarrow F: 5/2 \leftarrow 3/2, 3/2 \leftarrow 3/2, 1/2 \leftarrow 3/2$. Es wird deutlich, dass für den $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ -Übergang die Isotopomerenaufspaltung des Zinns (~ 1.2 MHz) eine Aufspaltung der Cl-Quadrupolkomponenten (5-9 MHz) darstellt, im Gegensatz zu den umgekehrten Verhältnissen bei den höheren J -Übergängen.

Die Vielzahl an unterschiedlichen Aufspaltungstypen und damit die Flut an auftretenden Linien im Spektrum erschwert eine Analyse des hochaufgelösten Spektrums. Die gruppentheoretischen Voraussagen des Aufspaltungsmusters sowie der Intensitäten aus Kapitel 4.3.1. können hier sehr hilfreich sein. Für $J = 0, K = 0$ werden sechs Torsionsgruppen vorhergesagt: A_1, I_2, I_1, I_4, I_3 und E_2 , für $K = 1$ hingegen elf ($E_1, 2I_2, 2I_1, I_4+I_5, 2I_3, E_3+E_4$) (Tabelle 4.10, Kapitel 4.3.1.3.), so dass 17 Torsionsgruppen erwartet werden unter der Annahme, dass Übergänge aus Niveaus mit $K \geq 2$ nur noch geringe Intensitäten haben. Besonders charakteristisch für $K = 0$ sind die intensive I_2 -Spezies sowie die nahe beieinander liegenden Gruppen E_2 und I_3 sowie I_1 und I_4 .

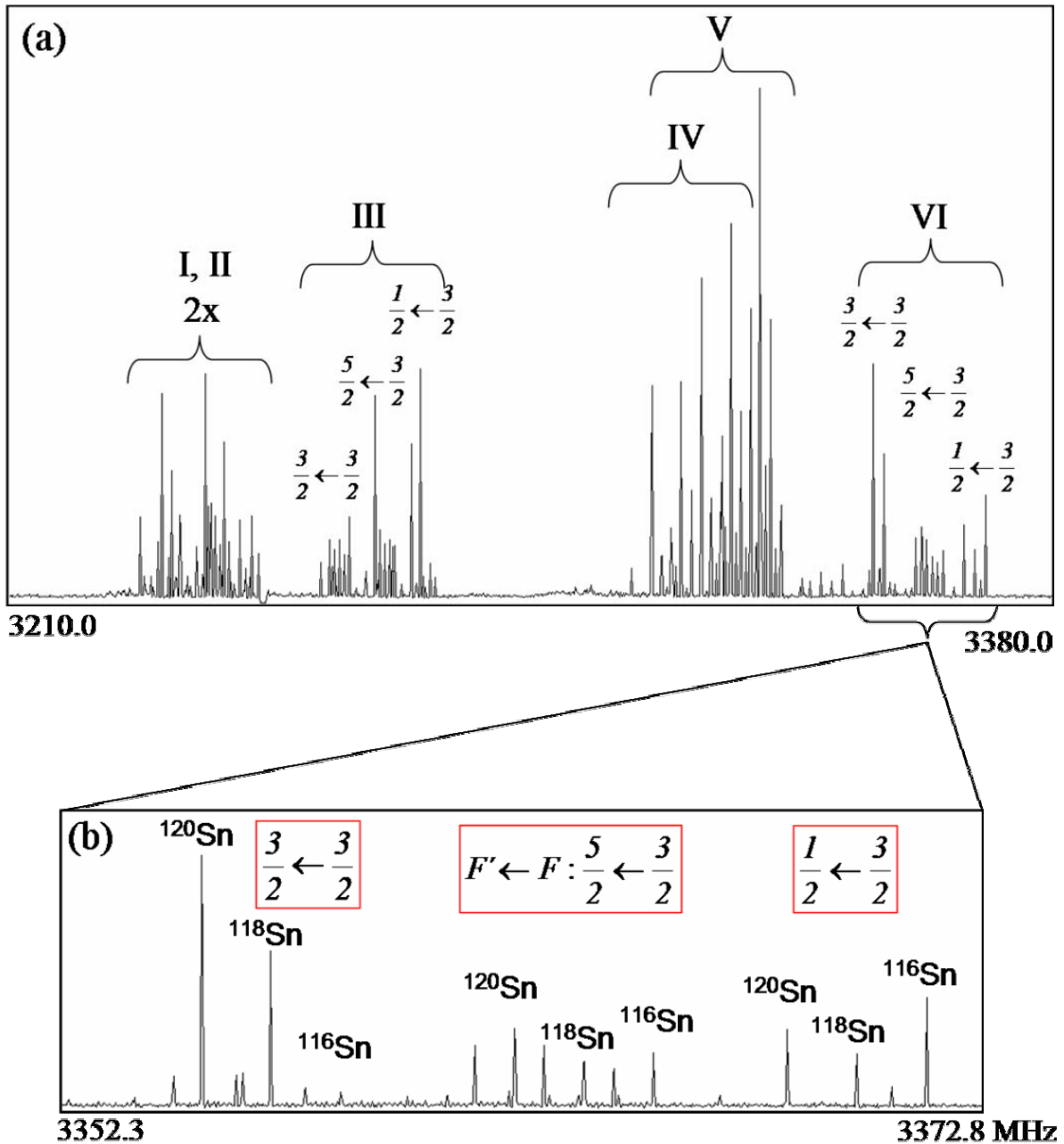


Abbildung 4.14: Übersichtsspektrum des $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ -Übergangs (^{35}Cl) von 3210.0 bis 3380.0 MHz (a) mit sechs Rotations-Torsionsgruppen und Cl-Hyperfeinaufspaltung. Die vergrößerte Ansicht (b) zeigt das Zinnisotopomerenmuster der dominanten Spezies (^{120}Sn , ^{118}Sn und ^{116}Sn) der einzelnen Cl-Quadrupolkomponenten.

Bei der Zuordnung des Spektrums soll sich zunächst auf die A_1 - (gerades J) bzw. A_2 -Spezies (ungerades J) konzentriert werden, da sich diese, wie in Kapitel 4.2.1.4. gezeigt, wie ein starrer symmetrischer Kreisel anpassen lassen und somit Watsons Hamiltonoperator vierter Ordnung verwendet werden kann. Wie in Abbildung 4.13 (a) deutlich wird, gibt es für den

$J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergang eine extrem hohe Liniendichte zwischen 16650 und 16850 MHz. In diesem Bereich muss der A_1 ($K = 0$) liegen. Eine eindeutige Identifikation desselben ist allerdings aufgrund der hohen Liniendichte nicht ohne weitergehende Untersuchungen möglich.

Sehr hilfreich bei der Identifizierung eines Übergangs können Stark-Effekt-Messungen sein, deren (gruppen)-theoretische Grundlagen und Ergebnisse im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Kombiniert mit gruppentheoretischen Symmetrieüberlegungen können diese Messungen, unter Verwendung des in Kapitel 3.1. vorgestellten CAESAR-Aufbaus, Rückschlüsse auf die Symmetriespezies der Torsionsgruppen ermöglichen.

4.3.2.1. Stark-Effekt und interne Rotation

Bevor es in der hochauflösenden Fouriertransform-Mikrowellenspektroskopie die technische Möglichkeit zur Durchführung von breitbandigen Messungen über große Frequenzbereiche gab, die eindeutige spektrale Muster erkennbar werden lassen, sondern lediglich kürzere Frequenzabschnitte untersucht werden konnten, wurde oft der Stark-Effekt als Zuordnungshilfe herangezogen. Ziel dieses Abschnittes ist das Auffinden der $A_2 \leftarrow A_1$ -Torsionsgruppe im dem sehr dichten Spektrum, deren Übergangsfrequenzen als einzige wie ein starrer Rotator angepasst werden können.

Für einen starren symmetrischen Kreisel mit bis zu zwei Quadrupolkernen lässt sich das Programm Sym2qs [71] benutzen, das die Kernquadrupolwechselwirkungsenergien durch direkte Diagonalisierung explizit berechnet, so dass Anpassungsrechnungen für die $A_2 \leftarrow A_1$ -Torsionsgruppe des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ möglich sind. In diesem Abschnitt werden die (gruppen)-theoretischen Grundlagen für eine Analyse und Unterscheidung der einzelnen Torsionsgruppen unter Verwendung von Stark-Effekt-Messungen erarbeitet und vorgestellt.

Allerdings muss dafür auch die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments des Chlors bei Anwesenheit des elektrischen Feldes berücksichtigt werden, die bei der vorangegangenen Diskussion des Stark-Effektes in Kapitel 3.1. bisher nicht behandelt wurde. Dieses Kapitel gliedert sich daher in drei Abschnitte, wobei der erste kurz auf die Problematik des Stark-Effektes bei vorhandener Hyperfeinstruktur eingeht und der zweite ausführlich behandelt, wie sich lineares und quadratisches Aufspaltungsverhalten gegenüber der Feldstärke (linearer und quadratischer Stark-Effekt) für die einzelnen Torsionssymmetriespezies gruppentheoretisch ableiten lassen und somit eine Unterscheidung derselben im elektrischen Stark-Feld

ermöglichen. Im dritten Abschnitt werden die Ergebnisse der Stark-Effekt-Studie vorgestellt und diskutiert.

a) Stark-Effekt bei vorhandener Kernquadrupolwechselwirkung

Beim Stark-Effekt von Molekülspektren mit Kernquadrupolhyperfeinaufspaltung hängt die Anzahl der Stark-Komponenten nunmehr von F statt von J ab:

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I| \quad (4.31)$$

und

$$M_F = F, F - 1, F - 2, \dots, -F. \quad (4.32)$$

Gewöhnlich wird der Stark-Effekt bei Kernquadrupolhyperfeinstruktur unter drei verschiedenen Bedingungen diskutiert: Bei schwachem, starkem und mittlerem Feld [15]: Bei schwachem Feld ist die Starkenergie deutlich geringer als die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Quadrupolkern und dem Molekül, der Hyperfeinenergie. Für den Fall starken Feldes sind hingegen die Stark-Aufspaltungen deutlich größer als die Kernquadrupolaufspaltung. Im mittleren Feld haben beide Aufspaltungen die gleichen Größenordnungen.

Für Trimethylzinnchlorid $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ beträgt die Aufspaltung durch Quadrupolkopplung des Chlorkernes einige wenige MHz. Die Größe der Stark-Aufspaltungen einzelner J -, K -, F -Komponenten ist neben dem elektrischen Feld auch von der Rotationskonstanten B und dem Dipolmoment μ abhängig. Dichtefunktionalrechnungen (RI-DFT, Funktional B3P86, def-TZVPP, ecp-46-mwb (Sn) [72]) sagen ein Dipolmoment von 3.3 D entlang der molekülfesten z -Achse für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ voraus. Damit sind Aufspaltungen der Stark-Komponenten von ca. 500 kHz bei 240 V/cm^2 zu erwarten (zum Vergleich: Für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ mit einem Dipolmoment von 2.07 D wurde eine Aufspaltung von 185 kHz bei 231 V/cm^2 gemessen). Man sollte hier also den Fall für mittleres Feld annehmen.

Für gewöhnlich müssen dann die Energieniveaus durch Gleichungen zweiter und höherer Ordnung bestimmt werden. Es gibt allerdings eine Kernquadrupol-Komponente

($M_F = F = J+I$, $I = 1.5$ für einen Chlorkern), die sich einfach verhält, da ihre Säkulargleichung nur erster Ordnung ist. Für Stark-Effekt erster Ordnung erhält man dann

$$\Delta v^{(1)}(J+1 \leftarrow J, \Delta M = \pm 1, M_F = J+I) = -\mu EK \left[\frac{1}{J+2} - \frac{1}{J+1} \right] \quad (4.33)$$

mit $M_F = F = J+I$. Die Energie eines Rotationsniveaus für die übrigen Komponenten für den Fall schwachen Feldes lässt sich nach

$$E_E^{(1)} = -\frac{\mu EK M_F [F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)]}{2J(J+1)F(F+1)} \quad (4.34)$$

und damit die Linienverschiebungen nach

$$\begin{aligned} \Delta v^{(1)}(\Delta J = 1, \Delta F = 1, \Delta M_F = \pm 1, \Delta K = 0) = \\ = -\frac{\mu EK M_F}{h} \cdot \left[\frac{(M_F + 1)[(F+1)(F+2) + (J+1)(J+2) - I(I+1)]}{2(J+1)(J+2)(F+1)(F+2)} - \frac{M_F [F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)]}{2J(J+1)(F(F+1))} \right] \end{aligned} \quad (4.35)$$

berechnen.

Für quadratischen Stark-Effekt erhält man hingegen bei schwachem Feld für alle M_F -Komponenten

$$\begin{aligned} \Delta v^{(2)}(K = 0, \Delta F = 1, \Delta J = 1, \Delta M_F = \pm 1, \Delta K = 0) = \\ = -\frac{\mu^2 E^2}{hB} \left[\frac{[3(M_F + 1)^2 - (F+1)(F+2)] \cdot [3D'(D'-1) - 4(F+1)(F+2)(J+1)(J+2)]}{2(J+1)(J+2)(2(J+1)-1)(2(J+1)+3)2(F+1)(F+2)(2(F+1)-1)(2(F+1)+3)} \right] \\ \left[-\frac{[3M_F^2 - F(F+1)] \cdot [3D(D-1) - 4F(F+1)J(J+1)]}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)(2F(F+1)(2F-1)(2F+3))} \right] \cdot \left(-\frac{\mu^2 E^2}{hB} \right) \end{aligned} \quad (4.36)$$

mit

$$E_E^{(2)}(K=0) = -\frac{\mu^2 E^2}{hB} \left[\frac{[3M_F^2 - F(F+1)] \cdot [3D(D-1) - 4F(F+1)(J(J+1))]}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)(2F(F+1)(2F-1)(2F+3)} \right] \quad (4.37a)$$

für ein Niveau und

$$D = F(F+1) - I(I+1) + J(J+1). \quad (4.37b)$$

Den Ausdruck für die $M_F = F = J+I$ -Komponente erhält man durch Einsetzen in Gleichung (4.36):

$$\Delta v^{(2)}(\Delta J = 1, \Delta F = 1, \Delta M_F = \pm 1, M_F = J+I) = -\frac{\mu^2 E^2}{2hB} \left[\frac{1}{(J+2)(2J+5)} - \frac{1}{(J+1)(2J+3)} \right]. \quad (4.38)$$

Stark- und Hyperfeinenergie addieren sich somit für $M_F = F = J+I$ einfach. Für die Unterscheidung der einzelnen Torsionssymmetriespezies der internen Rotation soll sich hier deshalb nur auf die Untersuchung des Stark-Effektes dieser M_F -Komponenten konzentriert werden.

b) Linearer und quadratischer Stark-Effekt der einzelnen Symmetriespezies

Watson veröffentlichte 1974 eine Arbeit über die Symmetriebedingungen für linearen Stark-Effekt [13]. Aufbauend auf seinen Ergebnissen soll in diesem Abschnitt geprüft werden, ob eine Unterscheidung der Symmetriespezies der internen Rotation in lineares und quadratisches Verhalten und somit eine experimentell unterstützte Identifizierung der einzelnen gemessenen Torsionsgruppen möglich ist.

Die einfache Symmetriebedingung für einen Stark-Effekt erster Ordnung für einen rovibronischen Zustand der Spezies Γ ist

$$\Gamma(\mu_f) \subset \Gamma^2 \quad (4.39)$$

wobei $\Gamma(\mu_f)$ die Symmetriespezies der raumfesten Dipolmomentskomponenten ist. Watson [13] hat gruppentheoretisch eine striktere Bedingung unter Berücksichtigung von Zeitumkehr explizit erarbeitet.

Eine Komponente eines rovibronischen Niveaus wird mit $|J, M, \Gamma, n\rangle$ bezeichnet, wobei J die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls, M der Eigenwert von J bezogen auf die raumfeste Z-Achse (J_z), Γ die rovibronische Symmetriespezies und n eine Bezeichnung der Komponenten von Γ ist. Durch einen Stark-Effekt erster Ordnung resultieren Matrixelemente im Stark-Hamiltonian zwischen entarteten Komponenten, wie auch in Kapitel 3.1. bereits angesprochen wurde:

$$\langle J, M, \Gamma, n | H_{Stark} | J, M', \Gamma, n' \rangle = -E \left\langle J, M, \Gamma, n \left| \sum_{\alpha} \Phi_{Z\alpha} \mu_{\alpha} \right| J, M', \Gamma, n' \right\rangle \quad (4.40)$$

wobei die Richtung des elektrischen Feldes E die raumfeste Z-Achse definieren soll, $\Phi_{Z\alpha}$ die Richtungskosinu und μ_{α} die molekülfesten Komponenten des elektrischen Dipolmomentsoperators sind. Der Operator in der obigen Gleichung ist diagonal in M . Damit erhält man durch Umformen die Stark-Hamiltonian-Matrixelemente

$$\langle J, M, \Gamma, n | H_{Stark} | J, M', \Gamma, n' \rangle = -\delta_{mm'} EM \langle J, \Gamma, n | J \cdot \mu | J, \Gamma, n' \rangle / J(J+1) \quad (4.41)$$

Die Matrixelemente für den Skalar $J \cdot \mu$ sind unabhängig von M . Die rovibronische Symmetriespezies für $J \cdot \mu$ ist dieselbe wie für die raumfesten Komponenten μ_f von μ . Der Operator $J \cdot \mu$ ist hermitisch und verändert unter Zeitumkehr sein Vorzeichen.

Nach Watsons Theorem [13] (s. auch Kapitel 4.2.2.4.) muss für einen Operator, der sein Vorzeichen unter Zeitumkehr wechselt, $\Gamma(\mu_f)$ zur Darstellung des antisymmetrisierten Produktes $[\Gamma(\Psi^2)]_{antisym}$ gehören. Ändert sich das Vorzeichen für einen Operator unter Zeitumkehr nicht, so gehört $\Gamma(\mu_f)$ zur Darstellung des symmetrisierten Produktes $[\Gamma(\Psi^2)]_{sym}$. Die Definitionen für symmetrisierte und antisymmetrisierte Produkte wurden bereits in Kapitel 4.3.1.4 ausgeführt und sind in „Group Theory and its application to Physics“ von Morton Hamermesh [68] gegeben.

Mit Watsons Theorem erhält man die folgende Symmetriebedingung für die Matrixelemente von $J \cdot \mu$ ungleich Null:

$$\Gamma(\mu_f) = \Gamma(J \cdot \mu) \subset [\Gamma^2]_{\text{antisym}}. \quad (4.42)$$

Dieses Ergebnis (4.42), das fordert, dass $\Gamma(\mu_f) = A_2$ zur antisymmetrisierten Komponente von Γ^2 gehört und somit stärker einschränkend ist als die oben genannte Bedingung (4.39), ist die gewünschte Symmetriebedingung für einen linearen Stark-Effekt. Damit diese Bedingung erfüllt werden kann, muss Γ entartet sein.

Um den Stark-Effekt zur Unterscheidung der einzelnen Symmetriespezies der internen Rotation zu nutzen, müssen daher die antisymmetrisierten Produkte der Torsions-Rotations-Spezies (Tabelle 4.16) daraufhin untersucht werden, ob sie die Komponente $\Gamma(\mu_f)$ beinhalten. Hierbei handelt es sich um die Symmetriespezies der Komponenten des raumfesten Dipolmomentoperators, die immer A_2 zugehörig sind.

Tabelle 4.16:
Direkte Produkte der Torsionssymmetriespezies
sowie ihre symmetrisierten und antisymmetrisierten Produkte.

Γ	$[\Gamma^2]$	$[\Gamma^2]_{\text{sym}}$	$[\Gamma^2]_{\text{antisym}}$
A_1	A_1	A_1	--
A_2	A_1	A_1	--
E_1	$A_1 \oplus A_2 \oplus E_1$	$A_1 \oplus E_1$	A_2
E_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus E_2$	$A_1 \oplus E_2$	A_2
E_3	$A_1 \oplus A_2 \oplus E_3$	$A_1 \oplus E_3$	A_2
E_4	$A_1 \oplus A_2 \oplus E_4$	$A_1 \oplus E_4$	A_2
I_1	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E_1 \oplus I_1 \oplus 2I_3 \oplus I_4 \oplus I_5$	$A_1 \oplus E_1 \oplus I_1 \oplus I_3 \oplus I_4$	$A_2 \oplus E_1 \oplus I_3 \oplus I_5$
I_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E_1 \oplus 2I_1 \oplus I_2 \oplus I_4 \oplus I_5$	$A_1 \oplus E_1 \oplus I_1 \oplus I_2 \oplus I_4$	$A_2 \oplus E_1 \oplus I_1 \oplus I_5$
I_3	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E_1 \oplus 2I_2 \oplus I_3 \oplus I_4 \oplus I_5$	$A_1 \oplus E_1 \oplus I_2 \oplus I_3 \oplus I_5$	$A_2 \oplus E_1 \oplus I_2 \oplus I_4$
I_4	$2A_1 \oplus 2E_1 \oplus 2E_2 \oplus 2E_3$ $\oplus 2E_4 \oplus 2I_4 \oplus I_5$	$A_1 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$ $\oplus E_4 \oplus 2I_4$	$A_1 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3 \oplus E_4 \oplus I_5$
I_5	$2A_1 \oplus 2E_1 \oplus 2E_2 \oplus 2E_3$ $\oplus 2E_4 \oplus 2I_4 \oplus I_5$	$A_1 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$ $\oplus E_4 \oplus 2I_4$	$A_1 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3 \oplus E_4 \oplus I_5$

Die direkten und die korrespondierenden antisymmetrisierten und symmetrisierten Produkte der einzelnen Spezies sind in Tabelle 4.16 gegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass A_2 nicht in den direkten Produkten der Spezies A_1 , A_2 , I_4 und I_5 enthalten ist und somit auch nicht im antisymmetrisierten Produkt auftreten kann. Für $K = 0$ haben die Symmetriespezies A_1 und I_4 (gerades J) bzw. A_2 und I_5 (ungerades J) quadratischen Stark-Effekt, während die übrigen Torsions-Rotations-Spezies linearen Stark-Effekt zeigen. Für $K = 1$ hingegen besitzen alle Spezies linearen Stark-Effekt, mit Ausnahme von I_4 und I_5 (vergleiche auch Tabelle 4.10).

Dieses Ergebnis macht deutlich, dass zumindest für $K = 0$ eine eindeutige Identifizierung der $A_2 \leftarrow A_1$ - und $I_5 \leftarrow I_4$ -Torsionsübergänge ($J_{\text{ungerade}} \leftarrow J_{\text{gerade}}$) möglich sein sollte, da sie beide als einzige nur quadratischen Stark-Effekt zeigen und zudem bei sehr unterschiedlichen Frequenzen erwartet werden.

Es ist interessant, im Vergleich zum linearen Stark-Effekt eine ähnliche Rechnung für den linearen magnetischen Zeeman-Effekt mit dem Operator $J \cdot \mu^{\text{mag}}$ durchzuführen. Dieser Operator ist invariant unter Zeitumkehr, damit ist die resultierende Symmetriebedingung für einen linearen Zeeman-Effekt

$$\Gamma(\mu_f^{\text{mag}}) = \Gamma(J \cdot \mu^{\text{mag}}) \subset [\Gamma^2]_{\text{sym}}. \quad (4.43)$$

Da μ_f^{mag} der totalsymmetrischen rovibronischen Spezies angehört und $[\Gamma(\Psi^2)]_{\text{sym}}$ immer die totalsymmetrische Komponente enthält, bedeutet diese Bedingung, im Gegensatz zum linearen Stark-Effekt, keine weitere Symmetriebeschränkung für einen linearen Zeeman-Effekt.

c) Ergebnisse der Stark-Effekt-Messungen

Für die Stark-Effekt-Untersuchungen wurden zum einen der $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ -Übergang ausgewählt, der nur $K=0$ -Komponenten besitzt, und zum anderen, aufgrund der hohen Intensität, der $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergang. Abbildungen 4.12 und 4.13 (Kapitel 4.3.2.) zeigen Übersichtsspektren der $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ - und $J: 5 \leftarrow 4$ -Übergänge des $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^{35}\text{Cl}$. Die einzelnen Gruppen der internen Rotation sind durch geschweifte Klammern gekennzeichnet. Die Ausschnitte zeigen die unterschiedlichen Sn-Isotopomere und die Hyperfeinstruktur durch die

Kernquadrupolkopplung des Chlors ($I = 3/2$). Die einzelnen, intensiven Kernquadrupolhyperfeinkomponenten sind gekennzeichnet.

Wie bereits erläutert, eignen sich für die Untersuchung des Stark-Effektes und insbesondere für eine quantitative Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes nur die $M_F = F = J + I$ -Komponenten, d. h. für den $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ -Übergang $M_F' \leftarrow M_F: 5/2 \leftarrow 3/2$ und für $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ $M_F' \leftarrow M_F: 13/2 \leftarrow 11/2$, die auch in den Abbildungen 4.13 und 4.14 markiert sind. Es wurden jeweils die Komponenten des $^{35}\text{Cl}^{120}\text{Sn}$ -Isotopomers analysiert, die am Intensivsten sind.

Abbildung 4.15 zeigt Beispielspektren für den linearen Stark-Effekt einer Torsionsspezies bei 16770.2740 MHz ($J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$, $K = 1$, $F' \leftarrow F: 13/2 \leftarrow 11/2$) für die beiden verschiedenen Feldstärken 1.6 V/cm und 4.05 V/cm. Bereits bei diesen sehr geringen Feldstärken treten signifikante Aufspaltungen auf. Die einzelnen Komponenten haben jeweils gleichen Abstand zueinander, der sich mit Hilfe von Gleichung (4.33) berechnen lässt. Für den $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergang kann lediglich die $M_F' \leftarrow M_F: 13/2 \leftarrow 11/2$ -Komponente zur quantitativen Bestimmung des Dipolmomentes hinzugezogen werden, da nur sie sich wie im quadrupolfreien Fall verhält. Tabelle 4.17 gibt die Frequenzen der $F' \leftarrow F: 5/2 \leftarrow 3/2$ - und $F' \leftarrow F: 13/2 \leftarrow 11/2$ -Quadrupolkomponenten der $^{35}\text{Cl}^{120}\text{Sn}$ -Isotopomere für die unterschiedlichen Torsionsgruppen beider Übergänge und ihr Verhalten unter Stark-Effekt an.

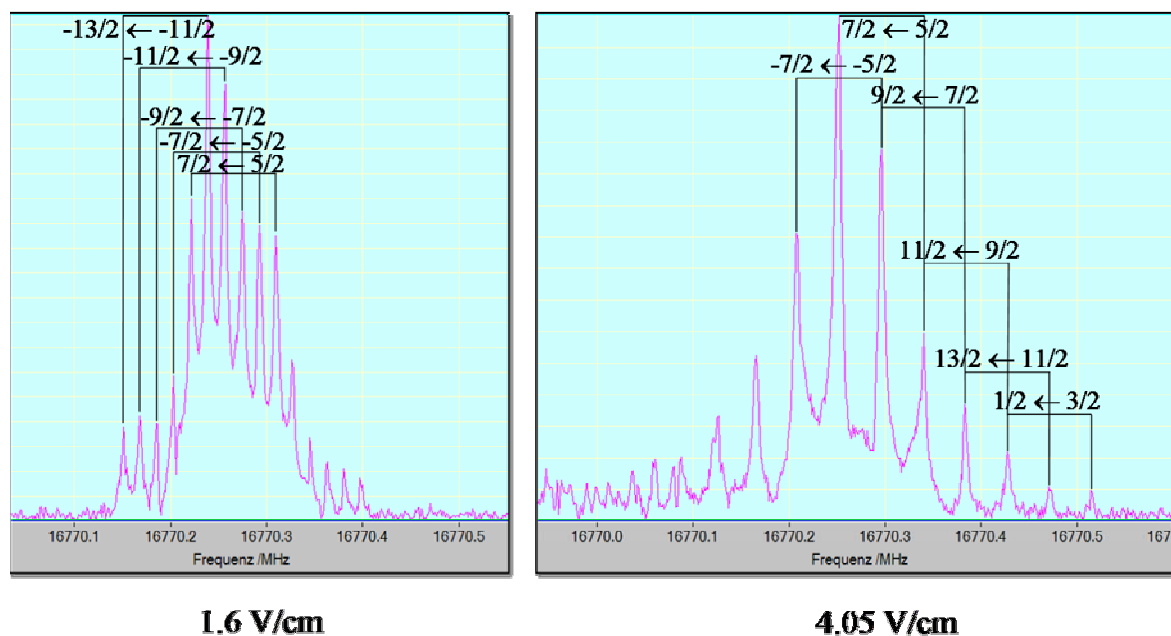


Abbildung 4.15: Linearer Stark-Effekt der verschiedenen M_F -Komponenten für eine Torsionsspezies des $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergangs bei 16770.2740 MHz ($K = 1$) ($F' \leftarrow F: 13/2 \leftarrow 11/2$) bei zwei verschiedenen Feldstärken. Man erkennt das symmetrische Aufspaltungsverhalten.

Mit den Ergebnissen der Stark-Effekt-Messungen für die einzelnen Torsionsgruppen in Verbindung mit Intensitätsbetrachtungen, d. h. den vorausgesagten statistischen Gewichten (Tabelle 4.10), ist es möglich, den Torsionsgruppen für den $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ -Übergang und somit allen $K = 0$ -Übergängen Symmetriespezies zuzuordnen, die in Tabelle 4.17 enthalten sind.

Tabelle 4.17:

Übergangsfrequenzen der unterschiedlichen Torsionsgruppen für $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ und $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ ($K = 0, K = 1$), ihr Verhalten beim Stark-Effekt und die korrespondierenden Symmetriespezies.

$J+1 \leftarrow J$	Gruppe	ν/MHz	K	Stark-Effekt	$\Gamma(\text{G}_{162})$
$1 \leftarrow 0$		3186.0119 (³⁷ Cl)	K=0	quadratisch	$A_2 \leftarrow A_1$
$1 \leftarrow 0$	I	3239.20389	K=0	linear	$E_2 \leftarrow E_2$
$1 \leftarrow 0$	II	3240.5808	K=0	linear	$I_3 \leftarrow I_3$
$1 \leftarrow 0$	III	3269.2923	K=0	quadratisch	$I_5 \leftarrow I_4$
$1 \leftarrow 0$	IV	3324.5110	K=0	linear	$I_1 \leftarrow I_1$
$1 \leftarrow 0$	V	3327.7603	K=0	linear	$I_2 \leftarrow I_2$
$1 \leftarrow 0$	VI	3353.6660	K=0	quadratisch	$A_2 \leftarrow A_1$
$5 \leftarrow 4$	I	16529.4376	K=0	linear	
$5 \leftarrow 4$	II	16574.2915	K=0	quadratisch	$I_5 \leftarrow I_4$
$5 \leftarrow 4$	III	16665.6313	K=1	linear	
$5 \leftarrow 4$	IV	16680.8408	K=0	linear	$I_1 \leftarrow I_1$
$5 \leftarrow 4$	V	16687.2832	K=0	linear	$I_2 \leftarrow I_2$
$5 \leftarrow 4$	VI	16705.5882	K=1	quadratisch	$I_4 \leftarrow I_4$
$5 \leftarrow 4$	VII	16749.8756	K=1	linear	
$5 \leftarrow 4$	VIII	16770.2740	K=1	linear	$I_2 \leftarrow I_2$
$5 \leftarrow 4$	IX	16800.9	K=1	linear	
$5 \leftarrow 4$	X	16833.4363	K=1	linear	
$5 \leftarrow 4$	XI	16849.3636	K=1	linear	
$5 \leftarrow 4$	XII	16877.1907	K=1	quadratisch	$I_5 \leftarrow I_5$

Ebenso gelingt für $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ die Eingrenzung der Torsionsgruppen mit quadratischem Stark-Effekt, da dieser für $K = I$ nur für die Spezies I_4 und I_5 auftritt. Die statistischen Gewichte von I_4 und I_5 werden im Verhältnis 3:1 vorhergesagt. Die Gruppe bei 16705.5882 MHz ist ca. doppelt so intensiv wie die bei 16877.1907 MHz. Der intensiveren Gruppe wird folglich die Symmetriespezies I_4 zugeordnet.

4.3.2.2. Bestimmung des Dipolmomentes des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$

Basierend auf den Stark-Effekt-Messungen zur Unterscheidung der einzelnen Torsionssymmetriespezies lässt sich in einem weiteren Schritt unter Verwendung von Gleichung (4.36) bzw. (4.37) das Dipolmoment des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bestimmen. Wie bereits erwähnt, kann hierfür nur die Stark-Komponente $M_{F' \leftarrow M_F: 13/2 \leftarrow 11/2}$ ($J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergang) verwendet werden, da ausschließlich diese Komponente durch die Kernquadrupolkopplung in ihrem Verhalten nicht beeinflusst wird. Für die Bestimmungen des Dipolmomentes wurde der $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ -Übergang bei 16574.2915 MHz mit $K = 0$ gewählt, der einen quadratischen Stark-Effekt aufweist (Tabelle 4.17). Diese Auswahl erfolgte aus zwei Gründen: Zum einen wurde das elektrische Feld im CAESAR-Aufbau mit Hilfe von Stark-Effekt-Messungen an den OC^{36}S - und ^{18}OCS -Isotopomeren bestimmt, deren Übergänge um 11.5 GHz lokalisiert sind. Die Übergangsfrequenzen für $J' \leftarrow J: 5 \leftarrow 4$ liegen im Bereich um 16.5 GHz, während Übergangsfrequenzen für $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ um 3.3 GHz lokalisiert sind. Da die Strahlentaille des Mikrowellenfeldes bei tiefen Frequenzen signifikant breiter ist als bei höheren Frequenzen, kann das effektive Feld für Resonatormoden um 3.3 GHz unter Umständen von dem Wert für Moden bei hohen Frequenzen etwas abweichen. Zum anderen wurde ein Übergang mit quadratischem Stark-Effekt ausgewählt, da für diesen die Unterscheidung der einzelnen Stark-Komponenten M_F wesentlich übersichtlicher und daher einfacher ist als für linearen Stark-Effekt. Die $M_{F' \leftarrow M_F: 13/2 \leftarrow 11/2}$ -Komponente ist die intensivste Spezies. Nach der $9/2 \leftarrow 7/2$ -Komponente, die allerdings von nur sehr geringer Intensität ist, hat sie den stärksten positiven Stark-Effekt.

Es ergibt sich ein Dipolmoment von 4.0925(41) D für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Dieses ist aufgrund der polaren Sn-Cl-Bindung erwartungsgemäß sehr groß und resultiert zu einem überwiegenden Teil aus der Einführung des sehr elektronegativen Chloratoms. Im Vergleich dazu erhält man mit MP2 (def-TZVPP, ecp-46-mwb) 3.318 D.

4.3.2.3. Rotationspektroskopische Ergebnisse

Unter Verwendung des Programms Sym2qs [71] wurden Anpassungsrechnungen für die $A_2 \leftarrow A_1$ -Übergänge und die Isotopomere $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3^{118}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{37}\text{Cl}$ durchgeführt. Für $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{SnCl}$ wurden 29 Linien von insgesamt sechs $J+1 \leftarrow J$ -Übergängen für die Anpassungsrechnungen berücksichtigt, während für $(\text{CH}_3)_3^{118}\text{SnCl}$ 15 Linien aus vier $J+1 \leftarrow J$ -Übergängen verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.18 und die verwendeten Übergangsfrequenzen in den Tabellen A.5 und A.6 im Anhang gegeben.

Tabelle 4.18:
Molekulare Parameter für die beiden Isotopomere
 $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_3^{118}\text{SnCl}$.

	$(\text{CH}_3)_3^{120}\text{SnCl}$	$(\text{CH}_3)_3^{118}\text{SnCl}$
B/MHz	1675.935103(17)	1676.8390042(74)
D_J /MHz	0.0001376(1)	0.0002341(1)
eQq/MHz	-35.7733(80)	-35.7731(24)
N^a	29	15
J_{\max}	6	4
σ /kHz	4.802	0.755

^a Anzahl der angepassten Übergänge

Die Kernquadrupolkopplungskonstanten der beiden Isotopomere sind sehr ähnlich, während sich die Rotationskonstanten B um 0.9039 MHz unterscheiden. Aus diesem Unterschied lässt sich die Position des Sn-Atoms im Molekül relativ zum Ursprung des Hauptträgheitsachsensystems berechnen. Sie ist gegeben durch

$$|z| = \left[\frac{1}{\mu} (I_x - I_y) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.44)$$

mit dem Trägheitsmoment I_y bzw. I'_y der beiden Isotopomere und der reduzierten Masse der Isotopierung

$$\mu = \frac{M \cdot \Delta m}{M + \Delta m}, \quad (4.45)$$

wobei M die Masse des $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ -Isotopomers und Δm der Massenunterschied zwischen den beiden betrachteten Isotopomere ist [73]. Unter Verwendung der in Tabelle 4.8 enthaltenen Rotationskonstanten der beiden Isotopomere ergibt sich, dass das ^{118}Sn -Atom im $(\text{CH}_3)_3^{118}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ um 0.2836 \AA bzw. 28.36 pm relativ zum Massenschwerpunkt des $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ verschoben ist. Analoge Rechnungen können mit der effektiven Rotationskonstanten $B = 1592.391(1) \text{ MHz}$ für die A_1 -Torsionsspezies des $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{37}\text{Cl}$ durchgeführt werden. Das ^{37}Cl im $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{37}\text{Cl}$ ist um 2.8284 \AA relativ zum Massenschwerpunkt des Hauptisotopomers verschoben. Da sich sowohl das Sn- als auch das Cl-Atom im $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ auf der positiven z-Achse im Hauptträgheitsachsensystem befinden, erhält man einen Sn-Cl-Abstand von $2.5448(4) \text{ \AA}$. Der *ab initio*-Wert ist mit 2.399 \AA deutlich kürzer, was u. a. mit der fehlenden Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung bei den Rechnungen erklärt werden kann.

Interessant ist hier auch ein Vergleich der Kernquadrupolkopplungskonstanten eQq/h der Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{XCl}$. Für $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$ wurde eQq/h zu $-66.321(5) \text{ MHz}$ bestimmt [74]. Für $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{35}\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ erhält man hingegen Kopplungskonstanten, die sehr ähnlich zueinander sind, aber deutlich verschieden von dem für $X = \text{C}$ erhaltenen Wert: $-34.81134(83) \text{ MHz}$ [75] bzw. $-35.7733(80) \text{ MHz}$ (Tabelle 4.18). Diese für eine Cl-Kernquadrupolkopplung vergleichsweise kleinen Werte lassen sich mit dem stark ionischen Charakter der Si-Cl- und der Sn-Cl-Bindung verstehen. Im Grenzfall des Cl^- -Ions liegt sphärische Ladungsverteilung vor, bei der die Kernquadrupolkopplung gänzlich verschwindet. Mit zunehmendem Ionencharakter der Bindung nimmt die Kernquadrupolkopplung folglich ab.

Unter Verwendung eines Modells nach Townes und Dailey [76] lassen sich über die Kernquadrupolkopplungskonstanten eQq/h Aussagen zum Bindungscharakter im Molekül treffen. Für $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$ wird ein verschwindender Doppelbindungscharakter angenommen, da der Kohlenstoff bereits vierfach gebunden ist und seine Bindungssituation keine Möglichkeit zur Hyperkonjugation gibt. Im Rahmen des Modells findet man dann für die C-Cl-Bindung 36.6% Ionenbindungs- und 63.7% σ -Bindungscharakter, für die Si-Cl-Bindung

im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{35}\text{Cl}$ 53.7% Ionenbindungs-, 38.3% σ -Bindungs- und 8.0% Doppelbindungscharakter. Für die Sn-Cl-Bindung im $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ findet man erwartungsgemäß, dass der Doppelbindungscharakter verschwindet. Man erhält, im Vergleich zur Si-Cl-Bindung, einen deutlich größeren Ionenbindungscharakter mit 64.5% sowie 35.5% σ -Bindungscharakter.

4.3.2.4. Vergleich mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}_2\text{H}$

Die Ergebnisse der Untersuchungen am $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ lassen sich mit verwandten Molekülen, die ein zu Sn homologes Element als Zentralatom besitzen, vergleichen. Trimethylchlorsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zeigt ebenfalls eine Feinstruktur durch interne Rotation [75]. Aufgrund des deutlich kleineren Kovalenzradius des Siliziums von 1.17 Å verglichen mit 1.44 Å für Zinn sind die auftretenden Barrieren für die interne Dynamik signifikant höher und damit die resultierenden Aufspaltungen deutlich niedriger. Merke *et al.* [75] finden Gesamtaufspaltungen lediglich in der Größenordnung von 50 kHz für den $J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$ - und von 200 kHz für den $J' \leftarrow J: 4 \leftarrow 3$ -Übergang. Die Abstände zwischen den einzelnen Torsionskomponenten liegen zwischen 15 kHz ($J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$) und 60 kHz ($J' \leftarrow J: 4 \leftarrow 3$). Daraus lässt sich eine Barriere für die interne Rotation von $V_3: 576.91 \text{ cm}^{-1}$ ermitteln, die ca. 250 cm^{-1} geringer ist als die für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ vorausgerechnete. Die gemessenen Torsionsaufspaltungen für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ liegen zwischen 20 - 50 MHz sowie die Gesamtaufspaltung um 400 MHz und sind somit um einen Faktor 1000 größer. Dieser direkte Vergleich verdeutlicht nochmals die Problematik der Auswertung des komplizierten Rotationsspektrums des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$.

Ein weiterer interessanter Vergleich lässt sich zum Molekül Trimethylethynylgerman $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}_2\text{H}$ ziehen; $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ hingegen wurde bisher nicht rotationsspektroskopisch untersucht. Für $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}_2\text{H}$ wurde eine Gesamtaufspaltung von ca. 400 kHz gefunden [77], wobei die Abstände zwischen den einzelnen Torsionsspezies im Bereich von 100-150 kHz liegen ($J' \leftarrow J: 1 \leftarrow 0$). Der Kovalenzradius des Germaniums ist mit 1.22 Å etwas größer als der des Siliziums. Voges *et al.* bestimmten eine Torsionsbarriere von $V_3: 375.5 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1.08 kcal/mol [77]. Die Barrierenhöhe für die Germaniumverbindung liegt also zwischen der für die Sn- und Si-Spezies. Dieses verwundert zunächst, da man aufgrund der Ähnlichkeiten in den Kovalenzradien auch relativ ähnliche Barrierenhöhen für Silizium und Germanium erwarten würde. Allerdings spielt auch der Bindungscharakter eine wichtige Rolle für die

Barrierenhöhe. Bindungen, die Doppelbindungsanteile aufweisen, haben in der Regel deutlich höhere Rotationsbarrieren. Weiter besitzt die Ge-Verbindung statt eines sehr voluminösen Chloratoms eine eher gestreckte Ethinylgruppe als Substituenten, so dass sich die drei Methylgruppen besser gegenseitig ausweichen können, ihre internen Bewegungen also eine geringere sterische Hinderung erfahren.

4.4. Dimethylsilyltrimethylstannan ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$)

Überträgt man das Konzept der PI-Gruppen von Longuet-Higgins und Hougen [40-42] auf das hier untersuchte Dimethylsilyltrimethylstannan $(\text{CH}_3)_2\text{SiH-Sn}(\text{CH}_3)_3$ (Abbildung 4.16), welches von Schollmeier und Uhlig [78] synthetisiert wurde, so muss für das durchgeführte FT-MW-Experiment die interne Rotation jeder der fünf Methylgruppen als *feasible* berücksichtigt werden. Dieses Molekül stellt somit ein Prototypsystem für das Studium der komplexen internen Dynamik in größeren Verbindungen mit vielen Freiheitsgraden dar.

4.4.1. *ab initio*-Berechnungen

Abbildung 4.16 zeigt die optimierte C_s -symmetrische Gleichgewichtsstruktur des $(\text{CH}_3)_2\text{SiH-Sn}(\text{CH}_3)_3$ (MP2/def-TZVPP-Basissatz, ecp-46-mwb (Sn) [72]). C_A liegt in der Spiegelebene und unterscheidet sich somit von den beiden identischen Kohlenstoffatomen C_B und C_C , wie auch an den Bindungsabständen zu erkennen ist. Die Sn-C-Bindungen sind signifikant länger als die Si-C-Bindungen. Beachtenswert ist auch der Si-H₁-Bindungsabstand, der mit 1.490 Å in der Größenordnung von $r(\text{Si-H}) = 1.481 \text{ Å}$ in Silan SiH_4 liegt [79]. Aus dieser Struktur ergeben sich die Rotationskonstanten $A = 1704.475$, $B = 824.6249$ und $C = 743.0102$ MHz.

Basierend auf einer Populationsanalyse nach Mulliken sind am Sn und am Si positive Partialladungen lokalisiert (0.5553 bzw. 0.2043). Folglich ist die Si-Sn-Bindung nur wenig polar. Das ist konsistent mit der Tatsache, dass Si und Sn mit 1.9 bzw. 1.96 nach Pauling nahezu identische Elektronegativitätswerte haben. Die Kohlenstoffatome am Zinn wie auch am Silizium sind mit -0.3167 bzw. -0.2537 negativ polarisiert. Aus diesen Ladungsverteilungen resultiert ein recht unpolares Molekül mit einem berechneten Dipolmoment von nur 0.575 D (MP2).

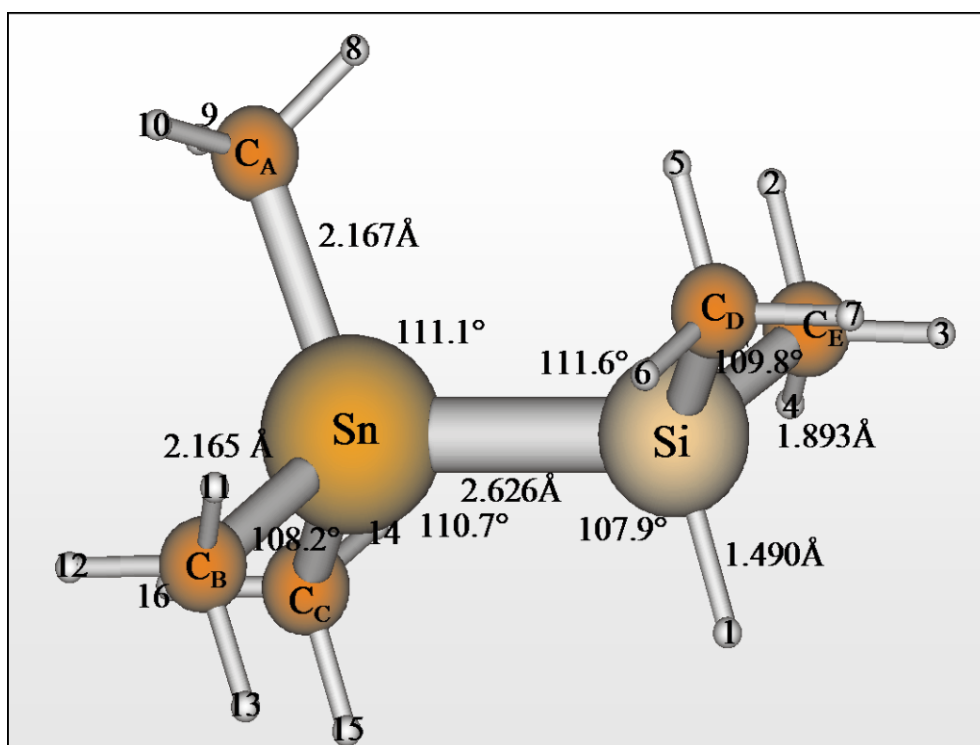


Abbildung 4.16: Optimierte Gleichgewichtsgeometrie des Dimethylsilyltrimethylstannans (MP2/def-TZVPP/ecp-46-mwb).

Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen die berechneten Potentialkurven für die interne Rotation jeweils einer Methylgruppe am Zinn bzw. am Silizium. Basierend auf diesen MP2-Berechnungen sind die Barrieren mit 0.68 kcal/mol (238 cm^{-1}) für die interne Rotation der Methylgruppe $C_A H_3$ und mit 0.61 kcal/mol (213 cm^{-1}) für $C_{B/C} H_3$ am Zinn deutlich niedriger als für die interne Rotation am Silizium (1.7 kcal/mol (594 cm^{-1})). Dieses Ergebnis kann mit dem signifikant größeren Kovalenzradius des Zinns von 1.40 \AA (Si: 1.17 \AA) und mit dem starken Einfachbindungscharakter der Sn-C-Bindung erklärt werden, der auch in einem größeren Sn-C-Bindungsabstand deutlich wird.

Während der Unterschied in der Barrierenhöhe zwischen interner Rotation einer bzw. Rotation mehrerer Methylgruppen am Zinn aufgrund ihres großen Abstandes voneinander nur gering ist, kann für die interne Bewegung der CH_3 -Gruppen am Silizium eine Konfiguration auftreten, bei der sich jeweils ein Wasserstoffatom beider Gruppen direkt gegenüberliegen. Diese Konfiguration ist aus sterischen Gründen ungünstig und liegt 3.8 kcal/mol (1325 cm^{-1}) über der Gleichgewichtsstruktur. Eine interne Rotation um die Si-Sn-Achse ist hier nicht von Bedeutung, da sowohl die $(CH_3)_2 SiH$ - als auch die $(CH_3)_3 Sn$ -Gruppe zu große Trägheitsmomente besitzen, um eine beobachtbare Aufspaltung zu verursachen.

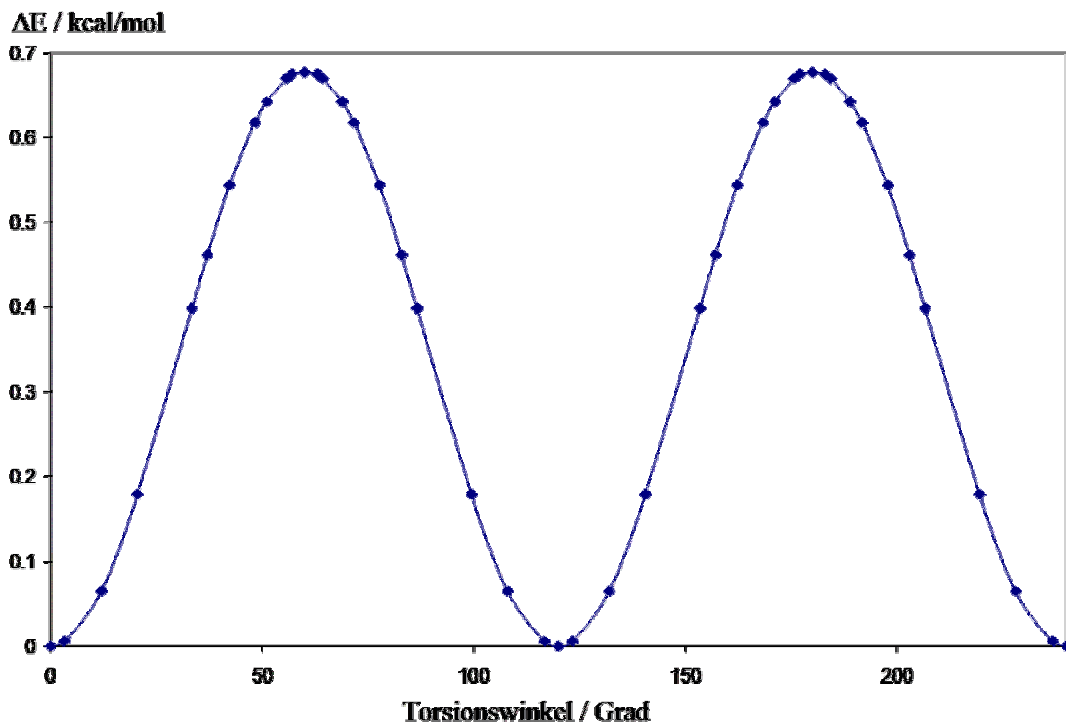


Abbildung 4.17: Berechnete Barriere (MP2/def-TZVPP/ecp-46-mwb) für die interne Rotation einer Sn-Methylgruppe.

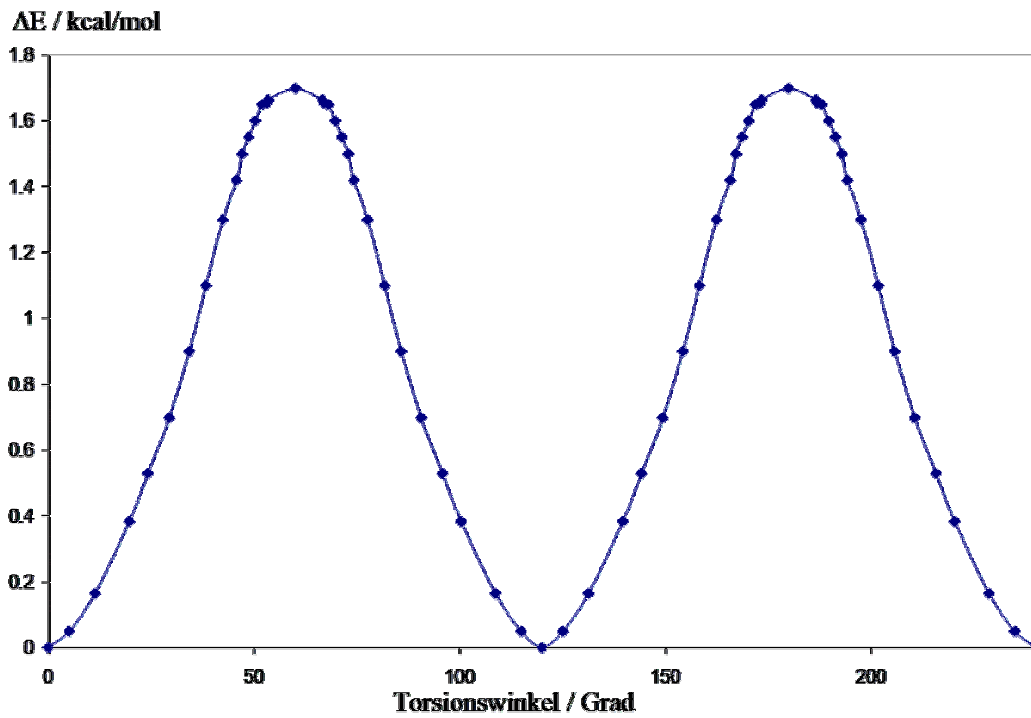


Abbildung 4.18: Berechnete Barriere (MP2/def-TZVPP/ecp-46-mwb) für die interne Rotation einer Si-Methylgruppe.

Da für die internen Rotationen der Methylgruppen am Zinn und am Silizium aufgrund der unterschiedlichen Barrierenhöhen völlig verschiedene Aufspaltungsgrößenordnungen vorhergesagt und auch experimentell beobachtet werden, können sie in der gruppentheoretischen Diskussion getrennt voneinander behandelt werden.

4.4.2. Interne Dynamik der CH₃-Gruppen am Zinn

4.4.2.1. Bildung der MS-Gruppe G₅₄

Hier wird zunächst exemplarisch die MS-Gruppe für interne Rotationen der drei CH₃-Gruppen am Zinn erarbeitet. Dafür müssen alle *feasible* Permutationen und Inversionen gefunden werden. Die interne Rotation der C_AH₃-Gruppe kann durch die PI-Operationen (8 9 10) (Rotation um $2\pi/3$ im Uhrzeigersinn, Abbildung 4.16) beschrieben werden. Für die C_BH₃- und C_CH₃-Gruppen gelten analog (11 12 13) und (14 15 16). Aufgrund des großen Abstandes zwischen den Methylgruppen am Zinn und der niedrigen Rotationsbarriere (Abbildung 4.17) müssen auch kombinierte Bewegungen wie (8 10 9) (11 12 13) (14 15 16) berücksichtigt werden, die die gleichzeitige interne Rotation von zwei bzw. aller drei Methylgruppen beschreiben. Insgesamt erhält man so 27 verschiedene Symmetrieoperationen. Da das Stannan eine Spiegelebene besitzt, beinhaltet die MS-Gruppe Inversionsoperationen, die Spiegelungen in der Punktgruppentheorie entsprechen. Zusätzlich zu der Inversion (11 14) (12 16) (13 15) (B C) (9 10)*, die die bloße Spiegelung an der Spiegelebene beschreibt, gibt es kombinierte Operationen aus Inversionen und Permutationen wie (11 15 13 16 12 14) (B C) (9 10)*. Alle diese Symmetrieelemente werden als *feasible* im COBRA-Mikrowellenexperiment angenommen und bilden zusammen die MS-Gruppe G₅₄ mit 54 Elementen, die zur Beschreibung des Stannans mit interner Rotation der CH₃-Gruppen am Zinn benötigt wird. Tabelle 4.19 umfasst alle 54 Symmetrieoperationen der Gruppe G₅₄ und ordnet ihnen Abkürzungen zu.

Tabelle 4.19:

Bezeichnung der Symmetrieelemente der Gruppe G_{54}

O_1	E	O_{10}	(11 15 13 16 12 14)(B C)(9 10)*
O_2	(11 12 13)(14 15 16)	O_{11}	(11 16 13 14 12 15)(B C)(9 10)*
O_3	(11 13 12)(14 16 15)	O_{12}	(11 14 13 15 12 16)(B C)(9 10)*
O_4	(14 15 16)	O_{13}	(11 16 12 15 13 14)(B C)(9 10)*
O_5	(11 12 13)(14 16 15)	O_{14}	(11 14 12 16 13 15)(B C)(9 10)*
O_6	(11 13 12)	O_{15}	(11 15 12 14 13 16)(B C)(9 10)*
O_7	(14 16 15)	O_{16}	(11 14)(12 16)(13 15)(B C)(9 10)*
O_8	(11 12 13)	O_{17}	(11 15)(12 14)(13 16)(B C)(9 10)*
O_9	(11 13 12)(14 15 16)	O_{18}	(11 16)(12 15)(13 14)(B C)(9 10)*

$$O_{19} = (8\ 9\ 10), O_{18+n} = (8\ 9\ 10)O_n, O_{37} = (8\ 10\ 9), O_{36+n} = (8\ 10\ 9)O_n, 1 \leq n \leq 18$$

Um die Charaktertafel der Gruppe abzuleiten, muss zunächst ihre Multiplikationstabelle aufgestellt werden. Multiplikation zweier Symmetrieelemente bedeutet, dass sie hintereinander ausgeführt werden, wobei die Schreibweise $P \circ Q$ bedeutet, dass Q gefolgt von P durchgeführt wird. Die Multiplikationstabelle der G_{54} ist in Tabelle A.8 (Anhang) gegeben.

Um die Gruppe G_{54} weiter zu charakterisieren, ist eine Einteilung ihrer Symmetrieelemente in Klassen notwendig. Klassen einer Gruppe beinhalten Elemente, die zueinander konjugiert sind. Diese Elemente besitzen dann dieselben Charaktere. Eine Gruppe besitzt genau so viele Symmetriespezies wie Klassen. Eine besondere Form einer Gruppe ist eine abelsche Gruppe. In ihr ist jedes Element eine Klasse für sich, d.h. die Gruppe hat genau so viele Symmetriespezies wie -elemente.

Zwei zueinander konjugierte Elemente Q und R müssen die Bedingung

$$P^{-1} \circ Q \circ P = R \tag{4.46}$$

erfüllen. Das Inverse P^{-1} ist definiert über

$$P^{-1} \circ P = E \tag{4.47}$$

E ist die Einheitsoperation. Eine Klasse kann bestimmt werden, indem man ein beliebiges Element Q wählt und über Gleichung (4.46) mit allen beliebigen Elementen P und ihren

Inversen P^{-1} die zu Q konjugierten Elemente R bildet. Die Klassen von G_{54} kann man der in Tabelle 4.20 dargestellten Charaktertafel entnehmen.

Peter Groner [80] hat 1993 eine Untersuchung über die PI-Gruppen von Molekülen mit drei internen Rotatoren veröffentlicht, in der diese Gruppe als $[333]C_3$ bezeichnet wird, wobei C_3 auf die im Molekül vorhandene Spiegelebene und $[333]$ auf die dreizählige Symmetrie der drei Rotatoren hinweist. Ohashi und Hougen [81] verwendeten diese Gruppe zur theoretischen Beschreibung des Rotationsspektrums von (Dimethyl)methylphosphonat (DMMP). Wie in [80] ausführlich diskutiert wird, setzt sich G_{54} aus dem direkten Produkt $G_{18} \otimes C_3$ zusammen, wobei G_{18} nur reelle Charaktere besitzt und aus den Operationen $(11\ 12\ 13)\ (14\ 15\ 16)$, $(8\ 9\ 10)$ und $(11\ 14)\ (12\ 16)\ (13\ 15)\ (B\ C)\ (9\ 10)^*$ gebildet wird. C_3 ist die allgemein bekannte Punktgruppe mit dem Erzeuger $(11\ 12\ 13)\ (14\ 16\ 15)$, die der Vollständigkeit halber in Tabelle 4.21 gegeben ist.

Tabelle 4.20:
Charaktertafel für die Gruppe G_{54} mit spinstatistischen Gewichten für
Dimethylsilyltrimethylstannan ($\varepsilon=2\pi i/3$)

G_{54}	E	O_2 O_3	O_{19} O_{37}	O_{20} O_{39}	O_{21} O_{38}	O_{16}, O_{17}, O_{18} O_{34}, O_{35}, O_{36} O_{52}, O_{53}, O_{54}	O_9	O_7 O_8	O_{27} O_{45}	O_{25} O_{44}	O_{26} O_{34}	O_{13}, O_{14}, O_{15} O_{31}, O_{32}, O_{33} O_{49}, O_{50}, O_{51}	O_5	O_4 O_6	O_{23} O_{41}	O_{24} O_{40}	O_{22} O_{42}	O_{10}, O_{11}, O_{12} O_{28}, O_{29}, O_{30} O_{46}, O_{47}, O_{48}	Statist. weight
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	64
A_2	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	64
E_1	2	2	-1	-1	-1	0	2	2	-1	-1	-1	0	2	2	-1	-1	-1	0	64
E_2	2	-1	2	-1	-1	0	2	-1	2	-1	-1	0	2	-1	2	-1	-1	0	32
E_3	2	-1	-1	2	-1	0	2	-1	-1	2	-1	0	2	-1	-1	2	-1	0	16
E_4	2	-1	-1	-1	2	0	2	-1	-1	-1	2	0	2	-1	-1	-1	2	0	16
A_{1+}	1	1	1	1	1	1	ε	ε	ε	ε	ε	ε	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	16
A_{2+}	1	1	1	1	1	-1	ε	ε	ε	ε	ε	$-\varepsilon$	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	$-\varepsilon^*$	16
E_{1+}	2	2	-1	-1	-1	0	2ε	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	0	$2\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	0	16
E_{2+}	2	-1	2	-1	-1	0	2ε	$-\varepsilon$	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	0	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	0	64
E_{3+}	2	-1	-1	2	-1	0	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	2ε	$-\varepsilon$	0	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	0	32
E_{4+}	2	-1	-1	-1	2	0	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	2ε	0	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	0	32
A_{1-}	1	1	1	1	1	1	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	ε	ε	ε	ε	ε	ε	16
A_{2-}	1	1	1	1	1	-1	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	ε^*	$-\varepsilon^*$	ε	ε	ε	ε	ε	$-\varepsilon$	16
E_{1-}	2	2	-1	-1	-1	0	$2\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	0	2ε	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	0	16
E_{2-}	2	-1	2	-1	-1	0	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	0	2ε	$-\varepsilon$	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	0	64
E_{3-}	2	-1	-1	2	-1	0	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	0	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	2ε	$-\varepsilon$	0	32
E_{4-}	2	-1	-1	-1	2	0	$2\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	$2\varepsilon^*$	0	2ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	2ε	0	32

Tabelle 4.21:
Charaktertafel der Gruppe C_3
mit dem erzeugenden Element (11 12 13) (14 16 15)

C_3	E	C_3	C_3^2
	E	(11 12 13)(14 16 15)	(11 13 12)(14 15 16)
A	1	1	1
A ₊	1	ε^*	ε
A ₋	1	ε	ε^*
E=A ₊ ⊕A ₋	2	-1	-1

Wie aus der Charaktertafel der Gruppe G_{54} ersichtlich wird (Tabelle 4.20), enthält diese Gruppe auch komplexe Charaktere ($\varepsilon=2\pi i/3$). Es handelt sich, wie schon in Kapitel 4.3.1.1. diskutiert, um *separable degeneracies*. Tabelle 4.22 stellt daher eine Version der Charaktertafel von G_{54} dar, in der jedes Paar von irreduziblen Darstellungen, die trennbar entartet sind, zu reduzierbaren Symmetriespezies zusammengefasst wurden, die nur reelle Charaktere besitzen.

Tabelle 4.22
Charaktertafel für die Gruppe G_{54}
mit Berücksichtigung der trennbaren Entartungen

G_{54}	E	O ₂ O ₃	O ₁₉ O ₃₇	O ₂₀ O ₃₉	O ₂₁ O ₃₈	O _{16, O_{17, O₁₈} O_{34, O_{35, O₃₆} O_{52, O_{53, O₅₄}}}}	O ₉	O ₇ O ₈	O ₂₇ O ₄₅	O ₂₅ O ₄₄	O ₂₆ O ₃₄	O _{13, O_{14, O₁₅} O_{31, O_{32, O₃₃} O_{49, O_{50, O₅₁}}}}	O ₅	O ₄ O ₆	O ₂₃ O ₄₁	O ₂₄ O ₄₀	O ₂₂ O ₄₂	O _{10, O_{11, O₁₂} O_{28, O_{29, O₃₀} O_{46, O_{47, O₄₈}}}}	stat. weight
A ₁	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	64
A ₂	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	64
E ₁	2	2	-1	-1	-1	0	2	2	-1	-1	-1	0	2	2	-1	-1	-1	0	64
E ₂	2	-1	2	-1	-1	0	2	-1	2	-1	-1	0	2	-1	2	-1	-1	0	32
E ₃	2	-1	-1	2	-1	0	2	-1	-1	2	-1	0	2	-1	-1	2	-1	0	16
E ₄	2	-1	-1	-1	2	0	2	-1	-1	-1	2	0	2	-1	-1	-1	2	0	16
E _{1sep}	2	2	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	32
E _{2sep}	2	2	2	2	2	-2	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	32
G _{1sep}	4	4	-2	-2	-2	0	-2	-2	1	1	1	0	-2	-2	1	1	1	0	32
G _{2sep}	4	-2	4	-2	-2	0	-2	1	-2	1	1	0	-2	1	-2	1	1	0	128
G _{3sep}	4	-2	-2	4	-2	0	-2	1	1	-2	1	0	-2	1	1	-2	1	0	64
G _{4sep}	4	-2	-2	-2	4	0	-2	1	1	1	-2	0	-2	1	1	1	-2	0	64

Ebenfalls in den Tabellen 4.20 und 4.22 sind die berechneten spinstatistischen Gewichte für die einzelnen Symmetriespezies dargestellt. Die spinstatistischen Gewichte erlauben Aussagen über die relativen Intensitäten der Übergänge im Spektrum. G_{2sep} in Tabelle 4.22 hat ein spinstatistisches Gewicht von 128, während E_{1sep} beispielsweise nur 32 hat, d. h. das im Spektrum zu erwartende relative Intensitätsverhältnis für die beiden Spezies wäre 4:1. Besitzt außerdem eine Symmetriespezies ein spinstatistisches Gewicht von Null, so werden Übergänge, die mit dieser Symmetriespezies klassifiziert werden, keine Intensität haben. Die Berechnung der spinstatistischen Gewichte ist sehr ausführlich und anschaulich in [43] beschrieben, daher sollen hier nur Zwischenschritte und -ergebnisse gegeben werden. Zunächst wird die Gesamtdarstellung der Spinfunktionen benötigt. Die Charaktere $\chi_{nspin}^{tot}[P]$ in der Gesamtdarstellung können nach Landau und Lifschitz [82] mit der allgemeinen Formel

$$\chi_{nspin}^{tot}[P] = \prod_a (2I_a + 1), \quad (4.48)$$

wobei P allgemein eine Permutation oder Permutation-Inversion bezeichnet und $I_a = 1/2$ der Kernspin für Wasserstoff ist, berechnet werden. Die Produktbildung erfolgt hier über alle Wasserstoffatome im Molekül. Nach Ausreduktion gemäß Gleichung

$$a_i = \frac{1}{n} \sum_p \chi^\Gamma [P] \chi^{\Gamma_i} [P]^* \quad (4.49)$$

mit n als Ordnung der Gruppe und einer *irrep* Γ , erhält man die Gesamtdarstellung Γ_{nspin}^{tot} der Kernspinfunktionen

$$\begin{aligned} \Gamma_{nspin}^{tot} = & 2112 \cdot A_1 \oplus 1984 \cdot A_2 \oplus 2048 \cdot E_1 \oplus 1024 \cdot E_2 \oplus 512 \cdot E_3 \oplus 512 \cdot E_4 \oplus 1088 \cdot E_{1sep} \\ & \oplus 960 \cdot E_{2sep} \oplus 1024 \cdot G_{1sep} \oplus 4096 \cdot G_{2sep} \oplus 2048 \cdot G_{3sep} \oplus 2048 \cdot G_{4sep} \end{aligned} \quad (4.50)$$

für die Gruppe G_{54} mit Berücksichtigung der trennbaren Entartungen (Tabelle 4.22).

Zur Berechnung des spinstatistischen Gewichtes sind nur Kerne mit halbzahligem Spin (Fermionen, hier nur die Protonen) relevant. Die Gesamtwellenfunktion setzt sich aus den Einzelwellenfunktionen für Rotation (Φ_{rve}), interne Rotation (Φ_{int}) und Kernspin (Φ_{nspin}) zusammen

$$\Phi_{ges} = \Phi_{rve} \cdot \Phi_{int} \cdot \Phi_{nspin} \quad (4.51)$$

Zur Bildung einer gültigen Gesamtwellenfunktion Φ_{ges} kann nur ein rovibronischer Zustand mit der Symmetrie Γ_{rve} mit einem Kernspinzustand der Symmetrie Γ_{nspin} kombiniert werden, wenn das Produkt der beiden die Spezies für den Zustand der internen Bewegung, Γ_{int} , enthält. Es muss also gelten

$$\Gamma_{rve} \otimes \Gamma_{nspin} \supset \Gamma_{int} \quad (4.52)$$

Γ_{int} wird dabei mit Hilfe der Fermi-Dirac-Statistik für Fermionen bestimmt: Die Wellenfunktion Φ_{int} muss bei Vertauschung zweier identischer Fermionen ihr Vorzeichen wechseln, bei zyklischer 3er-Permutation bleibt das Vorzeichen erhalten. Damit dieses erfüllt ist, kann Γ_{int} nur die Spezies A_1 und A_2 besitzen.

Tabelle 4.23:

Ermittlung der spinstatistischen Gewichte des Stannans für die Gruppe G_{54} mit trennbaren Entartungen

Γ_{rve}	Γ_{nspin}	Γ_{int}	Spinstatistisches Gewicht	
A_1	$2112 \cdot A_1; 1984 \cdot A_2$	$A_1; A_2$	4096	(4)
A_2	$1984 \cdot A_2; 2112 \cdot A_1$	$A_1; A_2$	4096	(4)
E_1	$2048 \cdot E_1; 2048 \cdot E_1$	$A_1; A_2$	4096	(4)
E_2	$1024 \cdot E_2; 1024 \cdot E_2$	$A_1; A_2$	2048	(2)
E_3	$512 \cdot E_3; 512 \cdot E_3$	$A_1; A_2$	1024	(1)
E_4	$512 \cdot E_4; 512 \cdot E_4$	$A_1; A_2$	1024	(1)
E_{1sep}	$1088 \cdot E_{1sep}; 960 \cdot E_{2sep}$	$A_1; A_2$	2048	(2)
E_{2sep}	$960 \cdot E_{2sep}; 1088 \cdot E_{1sep}$	$A_1; A_2$	2048	(2)
G_{1sep}	$1024 \cdot G_{1sep}; 1024 \cdot G_{1sep}$	$A_1; A_2$	2048	(2)
G_{2sep}	$4096 \cdot G_{2sep}; 4096 \cdot G_{2sep}$	$A_1; A_2$	8192	(8)
G_{3sep}	$2048 \cdot G_{3sep}; 2048 \cdot G_{3sep}$	$A_1; A_2$	4096	(4)
G_{4sep}	$2048 \cdot G_{4sep}; 2048 \cdot G_{4sep}$	$A_1; A_2$	4096	(4)

Die Berechnung des spinstatistischen Gewichtes erfolgt mit Hilfe einer tabellarischen Aufarbeitung analog Tabelle 4.23 für G_{54} mit trennbaren Entartungen. Die rovibronischen Zustände des Stannans können entsprechend den zwölf irreduziblen Darstellungen der G_{54} -Gruppe klassifiziert werden. Die Symmetrien der Kernspinzustände sind in der Gesamtdarstellung (Gleichung (4.50)) enthalten. Die erste Spalte der Tabelle enthält alle irreduziblen Darstellungen von G_{54} . Spalte 3 gibt die beiden Symmetriemöglichkeiten für Γ_{int} wieder. Weiter muss bestimmt werden, welche der Γ_{nspin} sich mit Γ_{rve} zu Γ_{int} kombinieren lassen. Die Kernspinspezies, die mit $\Gamma_{rve} A_1$ ergeben, werden auf die linke Seite, die, die A_2 ergeben, auf die rechte Seite des Semikolons gesetzt. Das spinstatistische Gewicht (Spalte 4) kann nun sehr einfach als Summe der Γ_{nspin} je Γ_{rve} bestimmt werden.

4.4.2.2. Qualitatives Aufspaltungsdiagramm

Ohne interne Rotation wäre jeder Vibrations-Rotations-Zustand des $(CH_3)_3Sn-SiH(CH_3)_2$ vielfach entartet. Tunnelbewegungen erlauben aus einer Konformation (*framework*) den Zugang zu allen 27 Minima der drei internen Sn-Methylrotatoren und heben deren 27-fache Entartung auf. Zur qualitativen Beschreibung dieser Aufspaltung kann, wie schon in Kapitel 4.2.1.3. für $(CH_3)_3SnCl$, eine Tunnelhamiltonmatrix konstruiert werden, dessen Eigenwerte das resultierende Aufspaltungsmuster wiedergeben. Diese Tunnelhamiltonmatrix ist in Abbildung 4.19 gegeben. Die $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{27}$ stellen die Torsionswellenfunktionen der 27 *frameworks* dar, wobei sich der Index ausgehend von der Startkonformation mit $+2\pi/3$ -Rotation im Uhrzeigersinn der äquivalenten Methylgruppen C_BH_3 und $C_C H_3$ um eins bzw. drei erhöht. Rotation der Methylgruppe $C_A H_3$ erhöht den Index um neun. h_R ist das Tunnelmatrixelement für die Kopplung zwischen benachbarten Minima bei Rotation einer Methylgruppe; h_G ist das Matrixelement für die verzahnte, *geared*, interne Rotation zweier Methylgruppen, h_A für die korrespondierende, nicht verzahnte, *anti-geared*, Bewegung zweier Rotatoren; h_I und h_F bezeichnen Matrixelemente für die gleichzeitige Rotation aller Methylgruppen in eine Richtung bzw. mit einer Methylgruppe gegensinnig zu den beiden übrigen rotierend. Gestrichene und ungestrichene Koeffizienten unterscheiden zwischen den äquivalenten und der weiteren Methylgruppe. Eigenvektoren und Eigenwerte der Matrix erhält man durch ihre Diagonalisierung, wobei E_0 die Energie des degenerierten, nicht tunnelnden Zustandes angibt.

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8	ϕ_9	ϕ_{10}	ϕ_{11}	ϕ_{12}	ϕ_{13}	ϕ_{14}	ϕ_{15}	ϕ_{16}	ϕ_{17}	ϕ_{18}	ϕ_{19}	ϕ_{20}	ϕ_{21}	ϕ_{22}	ϕ_{23}	ϕ_{24}	ϕ_{25}	ϕ_{26}	ϕ_{27}		
ϕ_1	E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	
ϕ_2		E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_F$
ϕ_3			E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_A$
ϕ_4				E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$
ϕ_5					E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$
ϕ_6						E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$
ϕ_7							E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_A$
ϕ_8								E_0	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_G$
ϕ_9									E_0	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_R$
ϕ_{10}										E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_F$
ϕ_{11}											E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_G$	$-h'_F$	
ϕ_{12}												E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	
ϕ_{13}													E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_F$	
ϕ_{14}														E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$
ϕ_{15}															E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_A$	
ϕ_{16}																E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$
ϕ_{17}																	E_0	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_R$	$-h'_A$	
ϕ_{18}																		E_0	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_R$
ϕ_{19}																			E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_A$
ϕ_{20}																				E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$
ϕ_{21}																					E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$
ϕ_{22}																						E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$
ϕ_{23}																							E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_A$
ϕ_{24}																								E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$
ϕ_{25}																									E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$
ϕ_{26}																										E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$
ϕ_{27}																												E_0	$-h_R$

Abbildung 4.19: Tunnelhamiltonmatrix der gehinderten internen Rotation für die Sn-Methylgruppen in $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$. Nur eine Hälfte der symmetrischen Matrix ist dargestellt.

Abbildung 4.20 zeigt das berechnete Energieaufspaltungsdiagramm unter der Annahme, dass die Tunnelmatrixelemente der Abfolge $h_R > h'_R$, $h_G = h_A = h_F = h_I = h'_G = h'_A = h'_F = 0$ genügen. Die Vibrationswellenfunktionen der 27 Konformationen generieren eine 27-dimensionale reduzible Darstellung der Gruppe G_{54} mit $A_1 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3 \oplus E_4 \oplus E_{1sep} \oplus G_{1sep} \oplus G_{2sep} \oplus G_{3sep} \oplus G_{4sep}$. Die LAM zwischen allen Konformationen spalten einen Vibrationszustand mit $J = 0$ in zehn Tunnelunterniveaus mit

den Symmetrien der reduzierten Darstellung auf. Mit $h_G, h_A, h_F, h_B, h'_G, h'_A, h'_F > 0$ können Wechselwirkungen der rotierenden Gruppen untereinander berücksichtigt werden, so dass verbleibende Entartungen einzelner Symmetriespezies ebenfalls aufgehoben werden.

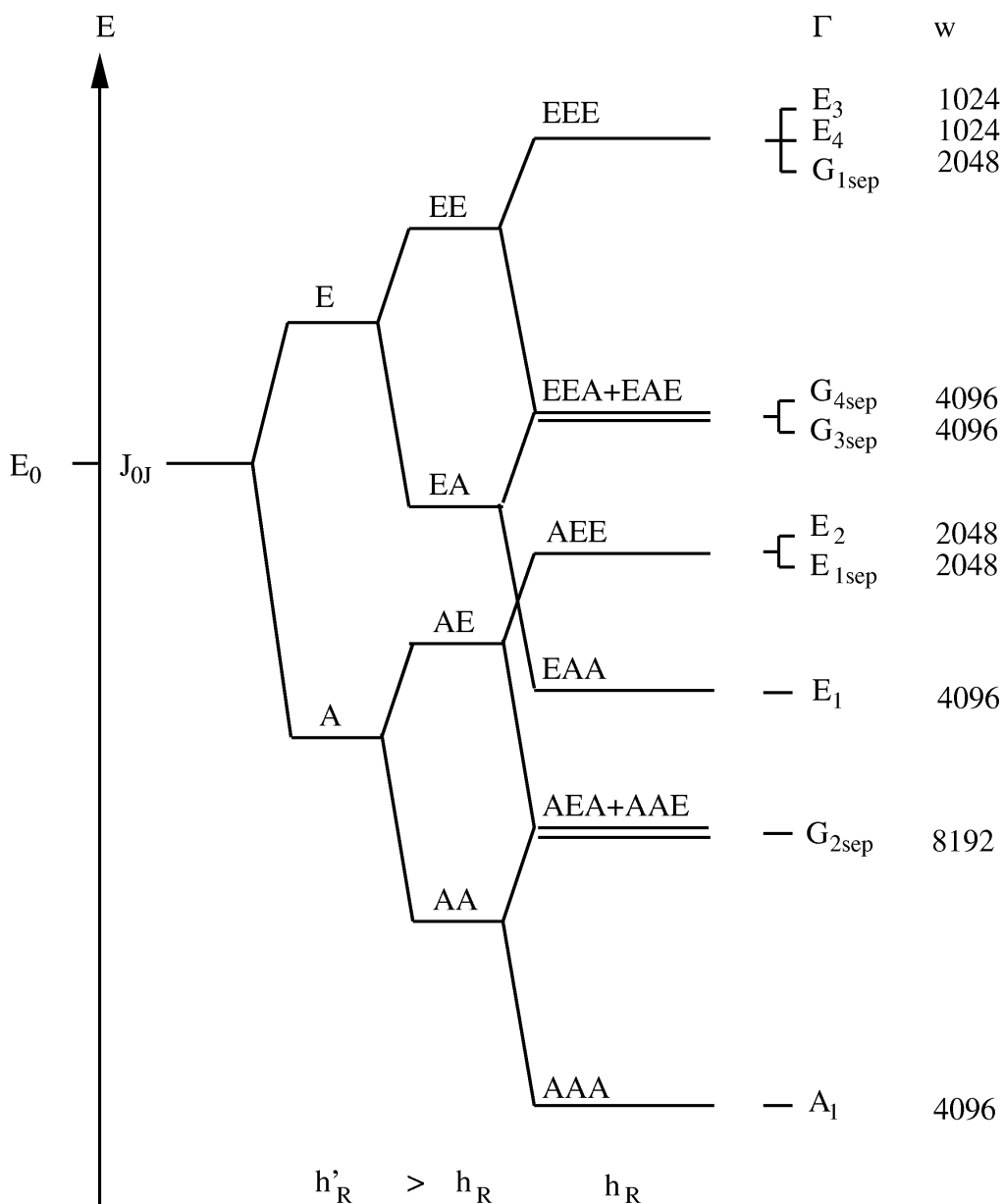


Abbildung 4.20: Schematisches Aufspaltungsdiagramm mit spinstatistischen Gewichten w für das J_{0J} -Niveau von $(CH_3)_3Sn-SiH(CH_3)_2$ mit interner Rotation der Sn-Methylgruppen. Die Bezeichnung der Symmetriespezies bezieht sich auf $J = 0$.

4.4.3. Interne Dynamik aller fünf CH₃-Gruppen

Abbildung 4.21 illustriert, dass zusätzlich zu Tunnelaufspaltungen durch interne Dynamik der Sn-Methylgruppen (unten) und Sn-Isotopenmuster (Mitte) eine weitere Art der Feinaufspaltung beobachtet wird (oben), die durch interne Rotation der beiden Methylgruppen am Silizium hervorgerufen werden. Daher ist es nötig, aufbauend auf den vorausgegangenen Überlegungen zur internen Dynamik der Sn-Methylgruppen, die gesamte MS-Gruppe unter Berücksichtigung aller fünf Methylgruppen des Moleküls aufzustellen.

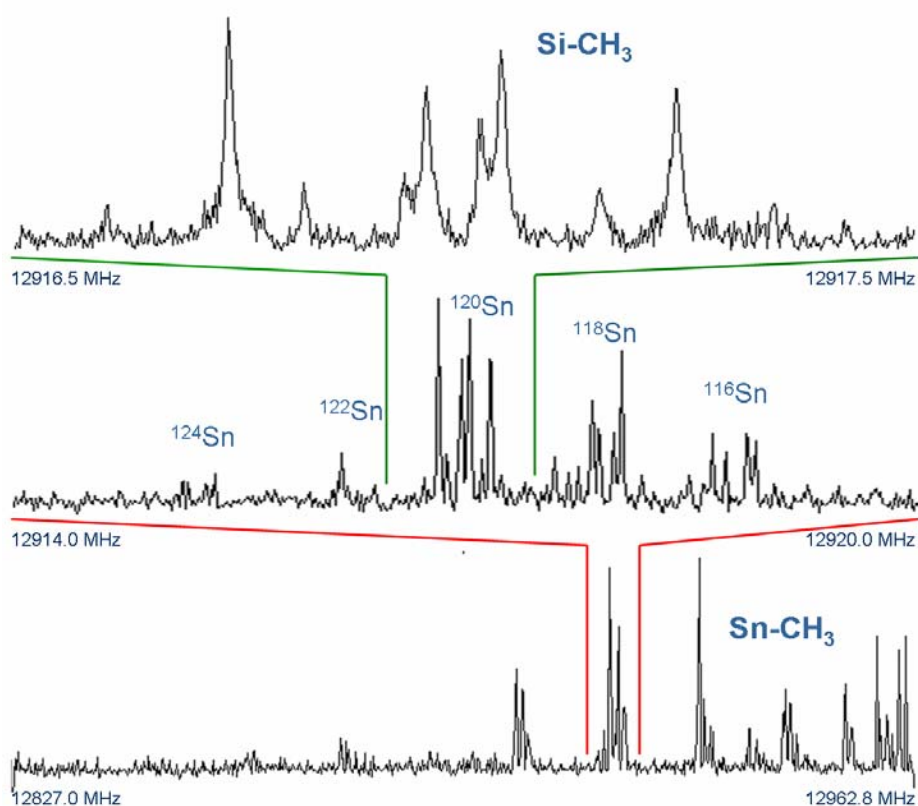


Abbildung 4.21: Ausschnitt aus einem Übersichtsspektrums des $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$ mit Tunnelaufspaltung der internen Rotation der Sn-Methylgruppen (unten), Sn-Isotopenmuster (Mitte) und Feinstruktur durch interne Rotation der Si-Methylgruppen (oben) im $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$.

Betrachtet man die interne Rotation der Methylgruppen am Silizium separat, so handelt es sich um ein Zwei-Rotatoren-Problem mit der Gruppe G_9 (ohne Berücksichtigung der Inversion), die sich aus dem direkten Produkt $C_3 \otimes C_3$ mit den Erzeugern $(2\ 3\ 4)$ und $(5\ 6\ 7)$ zusammensetzt.

Wie erwähnt, sind die internen Bewegungen der Methylgruppen am Zinn und am Silizium unabhängig voneinander, daher lässt sich die Gesamtgruppe aus dem direkten Produkt der bereits diskutierten Gruppen $G_{54} \otimes G_9$ bilden und hat somit die Ordnung 486. Da diese Gruppe G_{486} aufgrund ihrer Größe schwer zu handhaben ist, wurde ein Ansatz gewählt, der die Struktur der Gruppen ausnutzt.

4.4.3.1. Bildung der MS-Gruppe G_{486}

Es gibt unter den 486 Symmetrieoperationen vier Operationen, die jeweils mit sich selbst eine Klasse bilden und somit mit allen anderen Elementen kommutieren. Diese Elemente generieren zusammen mit der Einheit E zwei C_3 -Gruppen:

$$C_3(1) = \{E, (11\ 12\ 13)\ (14\ 16\ 15), (11\ 13\ 12)\ (14\ 15\ 16)\}$$

und

$$C_3(2) = \{E, (2\ 3\ 4)\ (5\ 7\ 6), (2\ 4\ 3)\ (5\ 6\ 7)\}.$$

Aus den übrigen Elementen wird die neue Gruppe G'_{54} (mit $G'_{54} \neq G_{54}$) gebildet, die auch Symmetrieelemente für die beiden CH_3 -Gruppen am Silizium beinhaltet. Durch Bildung des direkten Produktes $G'_{54} \otimes C_3(1) \otimes C_3(2)$ erhält man G_{486} . G'_{54} wird, genau wie bereits für G_{54} beschrieben, aus C'_{27} unter Berücksichtigung der Inversionselemente gebildet. C'_{27} erhält man als direktes Produkt aus den drei C_3 -Gruppen

$$C_3(3) = \{E, (8\ 9\ 10), (8\ 10\ 9)\},$$

$$C_3(4) = \{E, (11\ 12\ 13)\ (14\ 15\ 16), (11\ 13\ 12)\ (14\ 16\ 15)\}$$

und

$$C_3(5) = \{E, (2\ 3\ 4)\ (5\ 6\ 7), (2\ 4\ 3)\ (5\ 7\ 6)\}.$$

Diese Gruppen zeichnen sich dadurch aus, dass sie die vier oben genannten, kommutierenden Elemente nicht (!) enthalten. Erneut ist zur Ableitung der Charaktertafel die Kenntnis der Klassenstruktur notwendig. Tabelle 4.24 enthält, analog zu Tabelle 4.19 für die Gruppe G_{54} , die Symmetrieelemente für G'_{54} . Das Element der Spiegelung ist $(2\ 5)(3\ 7)(4\ 6)(B\ C)(D\ E)(9\ 10)(11\ 14)(12\ 16)(13\ 15)^*$. Alle Inversionselemente der Gruppe G'_{54} sind in einer Klasse.

Tabelle 4.24:
Symmetrieelemente der Gruppe G'_{54}

O'_1	E	O'_{15}	$(8\ 10\ 9)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$
O'_2	$(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)$	O'_{16}	$(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$
O'_3	$(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)$	O'_{17}	$(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)(2\ 4\ 3)(14\ 16\ 15)$
O'_4	$(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$	O'_{18}	$(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$
O'_5	$(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$	O'_{19}	$(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$
O'_6	$(8\ 9\ 10)$	O'_{20}	$(8\ 10\ 9)(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$
O'_7	$(8\ 10\ 9)$	O'_{21}	$(8\ 9\ 10)(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$
O'_8	$(8\ 9\ 10)(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)$	O'_{22}	$(8\ 9\ 10)(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$
O'_9	$(8\ 10\ 9)(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)$	O'_{23}	$(8\ 10\ 9)(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$
O'_{10}	$(8\ 10\ 9)(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)$	O'_{24}	$(8\ 10\ 9)(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$
O'_{11}	$(8\ 9\ 10)(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)$	O'_{25}	$(8\ 9\ 10)(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$
O'_{12}	$(8\ 10\ 9)(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$	O'_{26}	$(8\ 9\ 10)(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$
O'_{13}	$(8\ 9\ 10)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$	O'_{27}	$(8\ 10\ 9)(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)(2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7)$
O'_{14}	$(8\ 9\ 10)(2\ 4\ 3)(5\ 7\ 6)$		

$$O'_{28}: (2\ 5)(3\ 7)(4\ 6)(B\ C)(D\ E)(9\ 10)(11\ 14)(12\ 16)(13\ 15)^*$$

$$O'_{27+n} = O'_{28} \cdot O'_n, \quad 1 \leq n \leq 27$$

Die Gruppe G'_{54} mit den berechneten statistischen Gewichten ist in Tabelle 4.25 gegeben. Sie enthält nur reelle Charaktere, es treten keine „separablen“ Entartungen auf. Aufgrund ihrer außerordentlichen Größe – G_{486} ist die größte bisher abgeleitete MS-Gruppe – wird sie hier nur noch schematisch in Tabelle 4.26 wiedergegeben. Wie erwähnt, wird G_{486} aus dem direkten Produkt $C_3(1) \otimes C_3(2) \otimes G'_{54}$ gebildet. Das Schema beinhaltet als Grundgerüst die Gruppe $G_9 = C_3(1) \otimes C_3(2)$. Die Elemente der Gruppe G_9 sind mit K_n nummeriert und in Tabelle 4.27 gegeben. Die große Gruppe G_{486} wird nun gebildet, indem für K_n , $1 \leq n \leq 15$, die Klassen K_1 - K_{15} aus G'_{54} , für K_n , $16 \leq n \leq 30$, hingegen $K_{16} \cdot K_n$ ($1 \leq n \leq 15$) eingetragen werden. Die Werte in der Charaktertafel ergeben sich also durch Multiplikation der

Charaktere aus G'_{54} mit 1, ε oder ε^* . G_{486} besitzt auch wieder separable Entartungen, die die folgenden reduziblen Darstellungen bilden:

$$A_{1+} \oplus A_{1-} = E_{1\text{sep}}$$

$$A_2 \oplus A_3 = E_{2\text{sep}}$$

$$A_{2+} \oplus A_{3-} = E_{3\text{sep}}$$

$$A_{2-} \oplus A_{3+} = E_{4\text{sep}}$$

wie in Tabelle 4.28 berücksichtigt.

Tabelle 4.25:

Charaktertafel der Gruppe G'_{54} zur Entwicklung der Gesamtgruppe G_{486} mit statistischen Gewichten für Stannan. K_n bezeichnet die einzelnen Klassen.

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}	K_{12}	K_{13}	K_{14}	K_{15}	
	E	$O'_{2,3}$	$O'_{4,5}$	$O'_{6,7}$	$O'_{8,9}$	$O'_{10,11}$	$O'_{12,13}$	$O'_{14,15}$	$O'_{16,17}$	$O'_{18,19}$	$O'_{20,21}$	$O'_{22,23}$	$O'_{24,25}$	$O'_{26,27}$	$O'_{28,29}$	stat. weight
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2304
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	2304
E_1	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	-1	2	-1	2	-1	-1	0	3840
E_2	2	-1	-1	-1	-1	2	2	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	0	2304
E_3	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	2	2	-1	-1	-1	2	-1	0	3804
E_4	2	-1	-1	-1	2	-1	2	-1	-1	2	2	-1	-1	-1	0	1920
E_5	2	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	-1	-1	2	2	0	1920
E_6	2	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	2	-1	-1	0	3200
E_7	2	-1	2	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	-1	0	1680
E_8	2	-1	2	-1	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	0	1920
E_9	2	-1	2	2	-1	-1	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1680
E_{10}	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	1920
E_{11}	2	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	2	-1	0	1680
E_{12}	2	2	-1	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1680
E_{13}	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	2	-1	-1	-1	-1	0	3200

Tabelle 4.26:

Schematische Darstellung der MS-Gruppe G_{486} .

Zur Bezeichnung K_n siehe Tabelle X.

	K_1	K_{16}	K_{31}	K_{46}	K_{61}	K_{76}	K_{91}	K_{106}	K_{121}
A_1	$1 \times G'_{54}$	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1+}	1	$\varepsilon \times G'_{54}$	ε^*	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*
A_{1-}	1	ε^*	$\varepsilon \times G'_{54}$	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε
A_2	1	1	1	ε	ε	ε	ε^*	ε^*	ε^*
A_{2+}	1	ε	ε^*	ε	ε^*	1	ε^*	1	ε
A_{2-}	1	ε^*	ε	ε	1	ε^*	ε^*	ε	1
A_3	1	1	1	ε^*	ε^*	ε^*	ε	ε	ε
A_{3+}	1	ε	ε^*	ε^*	1	ε	ε	ε^*	1
A_{3-}	1	ε^*	ε	ε^*	ε	1	ε	1	ε^*

Tabelle 4.27:
Elementbezeichnungen K_n für die große MS-Gruppe G_{486}

K_1	E
K_{16}	(11 12 13)(14 16 15)
K_{31}	(11 13 12)(14 15 16)
K_{46}	(11 12 13)(14 16 15)(2 3 4)(5 7 6)
K_{61}	(11 13 12)(14 15 16)(2 3 4)(5 7 6)
K_{76}	(2 3 4)(5 7 6)
K_{91}	(11 13 12)(14 15 16)(2 4 3)(5 6 7)
K_{106}	(2 4 3)(5 6 7)
K_{121}	(11 12 13)(14 16 15)(2 4 3)(5 6 7)

Tabelle 4.28:
Schematische Darstellung der MS-Gruppe G_{486}
unter Berücksichtigung separabler Entartungen

	K_1	K_{16}	K_{31}	K_{46}	K_{61}	K_{76}	K_{91}	K_{106}	K_{121}
A_1	$1 \times G'_{31}$	1	1	1	1	1	1	1	1
E_{1sep}	2	$-1 \times G'_{31}$	-1	2	-1	-1	2	-1	-1
E_{2sep}	2	2	$2 \times G'_{31}$	-1	-1	-1	-1	-1	-1
E_{3sep}	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	-1
E_{4sep}	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	-1	2

Berechnet man nun die spinstatistischen Gewichte für G_{486} , so muss zunächst die Gesamtdarstellung der Kernspinfunktionen gebildet werden, die aufgrund ihrer Größe in Tabelle A.9 (Anhang) gegeben sind. Γ_{int} kann erneut nur die Symmetriespezies A_1 und A_2 annehmen. Mit Hilfe einer Tabelle analog zu Tabelle 4.23 lassen sich die spinstatistischen Gewichte berechnen, die für G_{486} mit separablen Entartungen in Tabelle A.9 (Anhang) gegeben sind.

4.4.3.2. Qualitatives Aufspaltungsdiagramm

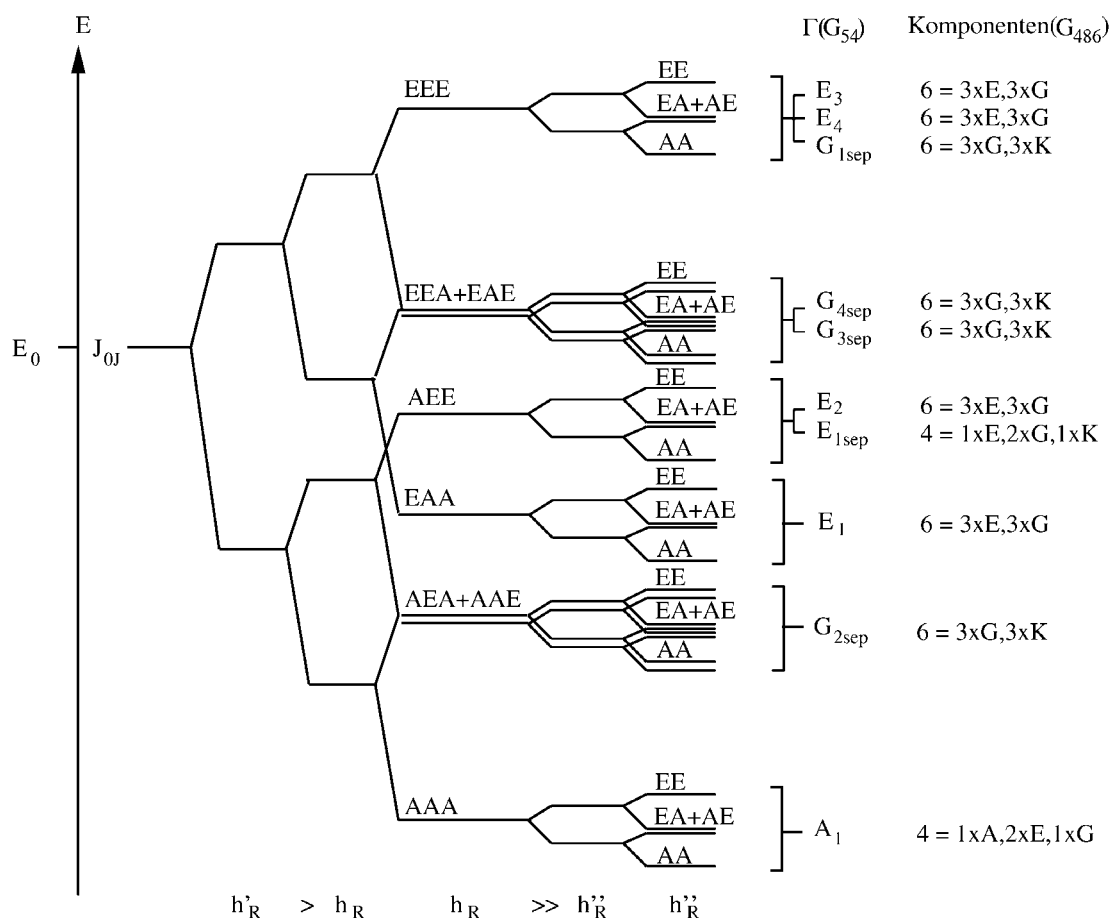


Abbildung 4.22: Schematisches Energieaufspaltungsdiagramm für $(CH_3)_3Sn-SiH(CH_3)_2$ unter Berücksichtigung der internen Rotationen sowohl der Sn- als auch der Si-Methylgruppen und Korrelation des G_{486} -Aufspaltungsmusters mit Tunnelkomponenten der G_{54} -Symmetriespezies Γ , welche die Tunnelsymmetrie bezüglich $J = 0$ angeben.

Abbildung 4.22 zeigt ein qualitatives Aufspaltungsdiagramm für $(CH_3)_3Sn-SiH(CH_3)_2$ unter Berücksichtigung aller fünf internen Rotatoren. Es beinhaltet die zusätzlichen Feinaufspaltungen durch die interne Rotation der Si-Methylgruppen.

Die Abbildung zeigt unmittelbar, dass die A_1 - und E_{1sep} -Spezies von anderen Symmetriespezies qualitativ über die unterschiedliche Komponentenanzahl in ihren Aufspaltungsmustern unterschieden werden können, wobei im Einklang mit dem in Abbildung 4.21 dargestellten Spektrum in der relativen energetischen Abfolge $h_R \approx h'_R \gg h''_R$ ein sehr kleines Tunnelmatrixelement h''_R für die Tunnelbewegung der Si-Methylgruppen angenommen ist.

Anhang

Tabelle A.1:

Experimentelle Übergangsfrequenzen ν und ihre Abweichungen

$\delta\nu = \nu(\text{beob.}) - \nu(\text{berechn.}; \text{XIAM})$ der A_1 -Torsionskomponente von $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$. Die

Messgenauigkeiten betragen: 2 kHz (COBRA-FTMW, $\nu < 21$ GHz), 50 kHz

(FJ-AMMW, $\nu > 59$ GHz)

$J'(K'_a K'_c) \leftarrow J''(K''_a K''_c)$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$		$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
1(1,1) - 0(0,0)	7.1989150	-0.0015	7.0964760	0.0014
2(0,2) - 1(1,1)	13.4265630	-0.0050	13.1087520	-0.0061
2(0,2) - 1(0,1)			13.4615700	-0.0042
2(1,2) - 1(0,1)	13.9771670	-0.0042	13.7202120	-0.0036
2(2,1) - 1(1,0)	14.8184460	0.0005	14.6656300	-0.0018
2(2,0) - 1(1,1)	14.9443460	0.0086	14.8112470	0.0010
3(0,3) - 2(1,2)	20.3316760	-0.0001	19.8763190	-0.0104
3(0,3) - 2(0,2)			20.1349650	-0.0058
3(1,3) - 2(0,2)	20.7126350	-0.0074	20.2950260	-0.0040
3(1,2) - 2(2,1)	19.8385260	-0.0028		
3(2,2) - 2(1,1)	21.5966520	-0.0034	21.2893240	-0.0015
3(2,1) - 2(1,2)	22.0122000	0.0032	21.7706320	0.0059
3(3,1) - 2(2,0)	22.4806530	-0.0027	22.2836100	0.0002
3(3,0) - 2(2,1)	22.5053140	-0.0020	22.3128730	0.0025
8(7,2) - 7(6,1)	59.8587000	0.0191		
8(7,1) - 7(6,2)	59.8587000	-0.0235		
8(8,1) - 7(7,0)	60.5886400	-0.0455		
8(8,0) - 7(7,1)	60.5886400	-0.0458		
9(0,9) - 8(1,8)	61.2100900	0.0285		
9(1,9) - 8(0,8)	61.2144000	0.0199		
9(1,8) - 8(2,7)	61.5754700	-0.0519	60.2703800	-0.1711
9(2,8) - 8(1,7)	61.7015700	-0.0318	60.3996200	-0.0510
9(2,7) - 8(3,6)	61.5059300	-0.0296		
9(3,7) - 8(2,6)	62.5979800	-0.0188		
9(3,6) - 8(4,5)	60.5103600	-0.0359		
9(4,6) - 8(3,5)	63.9663300	0.0138		
9(6,4) - 8(5,3)	66.0041900	0.0355		
9(6,3) - 8(5,4)	66.0140600	0.0295		
9(7,2) - 8(6,3)	66.7460200	-0.0570		
9(7,3) - 8(6,2)	66.7457900	0.0104		
9(8,2) - 8(7,1)	67.4772600	-0.0006		
9(8,1) - 8(7,2)	67.4772600	-0.0050		
10(0,10) - 9(1,9)	67.9886700	-0.0089	66.4726100	0.1227
10(1,10) - 9(0,9)	67.9903800	-0.0309	66.4743300	0.1425

Tabelle A.1, Fortsetzung:

$J'(K'_a K'_c) \leftarrow J''(K''_a K''_c)$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$		$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
9(9,1) - 8(8,0)	68.2070100	0.0052		
9(9,0) - 8(8,1)	68.2070100	0.0052		
10(1,9) - 9(2,8)	68.3838000	-0.0494	66.9252300	-0.2350
10(2,9) - 9(1,8)			66.9857600	-0.0887
10(2,8) - 9(3,7)	68.5092700	0.0140		
10(3,8) - 9(2,7)	69.1900300	-0.0059		
10(4,7) - 9(3,6)	70.5253300	-0.0302		
10(5,6) - 9(4,5)	71.9172200	-0.0368		
10(6,5) - 9(5,4)	72.8690400	0.0151		
10(6,4) - 9(5,5)	72.9026100	0.0004		
10(7,3) - 9(6,4)	73.6313400	-0.0992		
10(7,4) - 9(6,3)	73.6299600	-0.0086		
10(8,3) - 9(7,2)	74.3647400	-0.0081		
10(8,2) - 9(7,3)	74.3647400	-0.0431		
11(0,11) - 10(1,10)	74.7664600	0.0579	73.0958600	0.1343
11(1,11) - 10(0,10)	74.7670700	-0.0138	73.0964600	0.0760
10(9,2) - 9(8,1)	75.0954600	0.0050		
10(9,1) - 9(8,2)	75.0954600	0.0046		
11(1,10) - 10(2,9)	75.1757500	-0.0698	73562.99	-0.1607
11(2,10) - 10(1,9)	75.2030700	-0.0509	73590.16	0.0113
11(2,9) - 10(3,8)	75.4349700	-0.0024		
11(3,9) - 10(2,8)	75.8227700	-0.1147		
10(10,1) - 9(9,0)	75.8249800	-0.0217		
10(10,0) - 9(9,1)	75.8249800	-0.0217		
11(4,8) - 10(3,7)	77.0416300	-0.0205		

Tabelle A.2:

Experimentelle Übergangsfrequenzen ν und ihre Abweichungen $\delta\nu = \nu(\text{beob.}) - \nu(\text{berechn.}; \text{XIAM})$ der E_1 -Torsionskomponente von $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$. DieMessungengenauigkeiten betragen: 2 kHz (COBRA-FTMW, $\nu < 21$ GHz), 50 kHz(FJ-AMMW, $\nu > 59$ GHz)

$J'(K'_aK'_c) \leftarrow J''(K''_aK''_c)$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$		$J'K' \leftarrow J''K''$	$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz		ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
1(1,1) - 0(0,0)	7.1985300	-0.0015	1,1 - 0,0	7.0960920	-0.0030
2(0,2) - 1(1,1)	13.4264410	0.0016	2,0 - 1,1	13.1086590	0.0053
			2,0 - 1,0	13.4612900	0.0014
2(1,2) - 1(0,1)	13.9768460	0.0021	2,1 - 1,0	13.7198900	0.0016
2(2,1) - 1(1,0)	14.8172340	-0.0003	2,2 - 1,-1	14.6643670	0.0000
2(2,0) - 1(1,1)	14.9430790	0.0015	2,-2 - 1,1	14.8101000	-0.0020
3(0,3) - 2(1,2)	20.3314270	0.0001	3,0 - 2,1	19.8761120	0.0065
			3,0 - 2,0	20.1347070	0.0017
3(1,3) - 2(0,2)	20.7124250	0.0064	3,1 - 2,0	20.2948010	0.0039
3(2,2) - 2(1,1)	21.5954110	0.0007	3,2 - 2,-1	21.2881070	0.0002
3(2,1) - 2(1,2)	22.0106630	-0.0043	3,-2 - 2,1	21.7691240	-0.0015
3(3,1) - 2(2,0)	22.4786690	0.0020	3,3 - 2,-2	22.2804900	-0.0005
			3,-3 - 2,-2	22.2862250	-0.0005
3(3,0) - 2(2,1)	22.5033120	-0.0049	3,-3 - 2,2	22.3121030	-0.0024
			3,3 - 2,2	22.3063680	-0.0024
8(7,2) - 7(6,1)	59.8536100	0.0536			
8(7,1) - 7(6,2)	59.8536100	0.0110			
8(8,1) - 7(7,0)	60.5829900	0.0427			
8(8,0) - 7(7,1)	60.5829900	0.0424			
9(2,7) - 8(3,6)	61.5045700	0.0376			
9(3,6) - 8(4,5)	60.5098400	-0.0704			
9(6,4) - 8(5,3)	65.9995600	0.0247			
9(6,3) - 8(5,4)	66.0094500	0.0515			
9(7,2) - 8(6,3)	66.7407500	-0.0850			
9(7,3) - 8(6,2)	66.7405500	0.0119			
9(8,2) - 8(7,1)	67.4714000	-0.0079			
9(8,1) - 8(7,2)	67.4714000	-0.0123			
9(9,0) - 8(8,0)	68.2005900	0.0468			
9(9,1) - 8(8,1)	68.2005900	0.0468			
10(2,8) - 9(3,7)	68.5078700	0.0484			
10(4,7) - 9(3,6)	70.5231600	0.0534			
10(5,6) - 9(4,5)	71.9133400	-0.0167			
10(6,5) - 9(5,4)	72.8643300	0.0182			
10(6,4) - 9(5,5)	72.8978900	0.0375			
10(7,3) - 9(6,4)	73.6260800	-0.0033			
10(7,4) - 9(6,3)	73.6246000	-0.0151			

Tabelle A.2, Fortsetzung:

$J'(K'_aK'_c) \leftarrow J''(K''_aK''_c)$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$		$J'K' \leftarrow J''K''$	$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz		ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
10(8,3) - 9(7,2)	74.3587700	-0.0137			
10(8,2) - 9(7,3)	74.3587700	-0.0487			
10(9,2) - 9(8,1)	75.0888800	-0.0052			
10(9,1) - 9(8,2)	75.0888800	-0.0056			
11(2,9) - 10(3,8)	75.4336300	0.0056			
10(10,0) - 9(9,0)	75.8178500	0.0214			
10(10,1) - 9(9,1)	75.8178500	0.0214			
11(4,8) - 10(3,7)	77.0400200	0.0443			

Tabelle A.3:

Experimentelle Übergangsfrequenzen ν und ihre Abweichungen $\delta\nu = \nu(\text{beob.}) - \nu(\text{berechn.}; \text{XIAM})$ der E_3 -Torsionskomponente von $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$. DieMessungengenauigkeiten betragen: 2 kHz (COBRA-FTMW, $\nu < 21$ GHz), 50 kHz(FJ-AMMW, $\nu > 59$ GHz)

$J'K' \leftarrow J''K''$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$		$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
1,1 – 0,0	7.1974800	-0.0025	7.0952100	-0.0063
2,0 – 1,1	13.4276550	0.0018	13.1096700	0.0035
2,0 – 1,0			13.4613550	0.0031
2,1 – 1,0	13.9764370	0.0028	13.7195490	0.0024
2,2 – 1,-1	14.8036180	-0.0002	14.6523000	-0.0019
2,-2 – 1,-1	14.8505860	0.0011		
2,-2 – 1,1	14.9567030	0.0013	14.8221720	-0.0014
2,2 – 1,1	14.9097360	0.0009		
3,0 – 2,1	20.3319240	0.0026	19.8765170	0.0048
3,0 – 2,0			20.1347110	0.0040
3,1 – 2,0	20.7121360	0.0060	20.2945650	0.0065
3,-1 – 2,2	19.8515670	0.0008		
3,2 – 2,-1	21.5913080	-0.0006	21.2847320	0.0007
3,-2 – 2,1	22.0147210	-0.0013	21.7724600	-0.0003
3,-3 – 2,-2	22.4988550	-0.0008	22.3029730	-0.0004
3,3 – 2,2	22.4831360	-0.0008	22.2896280	-0.0014
8,-7 – 7,-6	59.8636600	0.0251		
8,7 – 7,6	59.8435900	0.0652		
8,-8 – 7,-7	60.5929100	0.0073		
8,8 – 7,7	60.5730000	0.0057		
9,3 – 8,0	62.5962400	0.0474		
9,-1 – 8,4	60.5209400	0.0711		
9,4 – 8 K,-3	63.9586600	0.0645		
9,-6 – 8,-5	66.0145800	0.0215		
9,6 – 8,5	65.9944300	0.0355		
9,7 – 8,6	66.7306700	0.0175		
9,-7 – 8,-6	66.7507500	0.0219		
9,-8 – 8,-7	67.4812500	-0.0724		
9,8 – 8,7	67.4615300	0.0286		
9,-9 – 8,-8	68.2104000	0.0530		
9,9 – 8,8	68.1908000	0.0585		
10,3 – 9,0	69.1886300	0.0327		
10,4 – 9,-1	70.5207400	0.0101		
10,-6 – 9,-5	72.8895600	0.0032		
10,6 – 9,5	72.8726200	-0.0208		
10,7 – 9,6	73.6153400	0.0284		
10,-7 – 9,-6	73.6354200	0.0210		
10,-8 – 9,-7	74.3686700	-0.0104		

Tabelle A.3, Fortsetzung:

$J'K' \leftarrow J''K''$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$		$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
10,8 – 9,7	74.3488800	-0.0477		
10,9 – 9,-8	75.0986400	0.0025		
10,9 – 9,8	75.0791900	0.0534		
11,-3 – 10,0	75.8216700	0.0258		
10,-10 – 9,-9	75.8274200	-0.0436		
10,10 – 9,9	75.8082600	0.0642		
11,4 – 10,-1	77.0385600	0.0525		

Tabelle A.4:

Experimentelle Übergangsfrequenzen ν und ihre Abweichungen

$\delta\nu = \nu(\text{beob.}) - \nu(\text{berechn.; XIAM})$ der G-, E₂- und E₃-Torsionskomponente von (CH₃)₂SiF₂. Die Messungenauigkeiten betragen: 2 kHz (COBRA-FTMW, $\nu < 21$ GHz), 50 kHz (FJ-AMMW, $\nu > 59$ GHz)

$J'K' \leftarrow J''K''$, Γ	¹² C ¹² C		$J'K' \leftarrow J''K''$, Γ	¹³ C ¹² C	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz		ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
1,1 – 0,0, G	7.1984600	-0.0001	1,1 – 0,0, E ₂	7.0961270	0.0031
			1,1 – 0,0, E ₄	7.0960060	0.0015
2,0 – 1,1, G	13.4268080	-0.0006	2,0 – 1,1, E ₂	13.1088210	-0.0121
			2,0 – 1,1, E ₄	13.1090880	0.0013
			2,0 – 1,0, E ₂	13.4614070	-0.0016
			2,0 – 1,0, E ₄	13.4614850	-0.0007
2,1 – 1,0, G	13.9769040	-0.0012	2,1 – 1,0, E ₂	13.7200090	-0.0001
			2,1 – 1,0, E ₄	13.7199250	0.0008
2,2 – 1,-1, G	14.8134110	0.0008	2,2 – 1,-1, E ₂	14.6618260	0.0018
			2,2 – 1,-1, E ₄	14.6606690	-0.0031
2,-2 – 1,-1, G	14.8435090	0.0007			
2,-2 – 1,1, G	14.9481420	0.0026			
			2,-2 – 1,1, E ₄	14.8148740	-0.0004
2,2 – 1,1, G	14.9180440	0.0028			
3,-1 – 2,2, G	19.8428670	-0.0019			
3,0 – 2,1, G	20.3316760	0.0011	3,0 – 2,1, E ₂	19.8762100	-0.0011
			3,0 – 2,1, E ₄	19.8764310	0.0043
			3,0 – 2,0, E ₂	20.1348090	-0.0026
			3,0 – 2,0, E ₄	20.1348680	0.0028
3,1 – 2,0, G	20.7124590	0.0005	3,1 – 2,0, E ₂	20.2949040	0.0031
			3,1 – 2,0, E ₄	20.2948010	-0.0061
3,2 – 2,-1, G	21.5949810	-0.0015	3,2 – 2,-1, E ₂	21.2880640	0.0024
			3,2 – 2,-1, E ₄	21.2876540	-0.0007
3,-2 – 2,1, G	22.0124750	0.0042	3,-2 – 2,1, E ₂	21.7705700	-0.0003
			3,-2 – 2,1, E ₄	21.7708770	0.0000
3,3 – 2,-2, G	22.4612220	-0.0001	3,3 – 2,-2, E ₂	22.2670550	0.0028
			3,3 – 2,-2, E ₄	22.2636240	0.0003
3,-3 – 2,-2, G	22.4926590	-0.0010			
3,-3 – 2,2, G	22.5227560	-0.0022	3,-3 – 2,2, E ₂	22.3277360	0.0040
			3,-3 – 2,2, E ₄	22.3306680	-0.0043
3,3 – 2,2, G	22.4913190	-0.0013	3,3 – 2,2, E ₂	22.2989881	0.0029
8,-7 – 7,-6, G	59.8611900	0.0225			
8,7 – 7,6, G	59.8511200	0.0057			
8,-8 – 7,-7, G	60.5908100	0.0164			
8,8 – 7,7, G	60.5808800	0.0389			
9,0 – 8,3, G	61.5055300	-0.0248			

Tabelle A.4; Fortsetzung:

$J'K' \leftarrow J''K''$, Γ	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$		$J'K' \leftarrow J''K''$, Γ	$^{13}\text{C}^{12}\text{C}$	
	ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz		ν / GHz	$\delta\nu$ / MHz
9,3 – 8,0 - G	62.5973400	0.0309			
9,-1 – 8,4 , G	60.5130900	0.0540			
9,4 – 8,-3 . G	63.9636700	-0.0217			
9,-6 – 8,-5 , G	66.0115900	0.0325			
9,6 – 8,5 , G	66.0019900	-0.0173			
9,7 – 8,6 , G	66.7382600	-0.0310			
9,-7 – 8,-6 , G	66.7483400	0.0136			
9,-8 – 8,-7 , G	67.4792900	-0.0018			
9,8 – 8,7 , G	67.4693900	0.0070			
9,-9 – 8,-8 , G	68.2086700	-0.0054			
9,9 – 8,8 , G	68.1989200	0.0457			
10,0 – 9,3 , G	68.5087700	0.0533			
10,3 – 9,0 , G	69.1894500	-0.0242			
10,4 – 9,-1 , G	70.5236500	0.0103			
10,5 – 9,-4 , G	71.9075200	0.0491			
10,-6 – 9,-5 , G	72.8849200	-0.0331			
10,6 – 9,5 . G	72.8819900	0.0349			
10,7 – 9,6 , G	73.6230000	-0.0127			
10,-7 – 9,-6 , G	73.6330600	0.0158			
10,-8 – 9,-7 , G	74.3667300	0.0082			
10,-8 – 9,7 , G	74.3568200	-0.0273			
10,-9 – 9,-8 , G	75.0970700	0.0243			
10,9 – 9,8 , G	75.0873100	0.0131			
11,0 – 10,3 , G	75.4344000	0.0046			
10,-10 – 9,-9 , G	75.8261900	-0.0422			
10,10 – 9,9 , G	75.8165100	-0.0898			
11,-3 – 10,0 , G	75.8223300	-0.0374			
11,4 – 10,-1 , G	77.0404600	0.0128			

Tabelle A.5:
 Experimentelle Übergangsfrequenzen ν_{exp} und ihre Abweichungen
 $\delta\nu = \nu(\text{beob.}) - \nu(\text{berechn.})$
 der $A_2 \leftarrow A_1$ -Torsionskomponente von $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$
 für die unterschiedlichen Kernquadrupolkomponenten $F' \leftarrow F$.

J'	$K' \leftarrow J$	K	$F' \leftarrow F$	Sym	ν_{exp} [MHz]	$\delta\nu$ [kHz]
1	0	0	2.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	3353.66599	4.29
			1.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	3344.72513	3.90
			0.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	3360.82487	3.92
2	0	1	3.5 2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6704.51058	7.95
			2.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6704.51058	6.54
			1.5 0.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6694.80629	5.66
			1.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6710.90610	5.75
3	0	2	4.5 3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10056.02594	3.53
			3.5 2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10056.02594	4.11
			2.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10053.80692	3.19
			1.5 0.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10053.80692	-1.89
			1.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10062.74682	2.63
			2.5 2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10060.20435	2.91
			3.5 3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10047.08305	3.09
4	0	3	5.5 4.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13407.71126	-5.83
			4.5 3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13407.71126	-5.54
			3.5 2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13406.67208	-5.51
			2.5 1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13406.67208	-6.91
			2.5 2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13415.61359	-5.87
			3.5 3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13410.85096	-6.24
			4.5 4.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13398.76774	-6.61
5	0	4	6.5 5.5	$A_2 \leftarrow A_1$	16759.46689	-3.30
			5.5 4.5	$A_2 \leftarrow A_1$	16759.46689	-3.13
			4.5 3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	16758.85892	3.32
			3.5 2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	16758.85892	2.74
			3.5 3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	16767.79656	-1.49
6	0	5	7.5 6.5	$A_2 \leftarrow A_1$	20111.24159	1.39
			6.5 5.5	$A_2 \leftarrow A_1$	20111.24159	1.50
			5.5 4.5	$A_2 \leftarrow A_1$	20110.83483	3.93
			4.5 3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	20110.83483	3.64

Tabelle A.6:

Experimentelle Übergangsfrequenzen ν_{exp} und ihre Abweichungen

$$\delta\nu = \nu(\text{beob.}) - \nu(\text{berechn.})$$

der $A_2 \leftarrow A_1$ -Torsionskomponente von $(\text{CH}_3)_3^{118}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ für die unterschiedlichen Kernquadrupolkomponenten $F' \leftarrow F$.

J'	$K' \leftarrow J$	K	$F' \leftarrow F$	Sym	ν_{exp}	$\delta\nu$	
1	0	0	2.5	1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	3355.46920	0.1
			1.5	1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	3346.52826	-0.43
			1.5	0.5	$A_2 \leftarrow A_1$	3362.62801	-0.28
2	0	1	3.5	2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6708.11682	0.28
			2.5	1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6708.11682	1.68
			1.5	0.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6698.41273	-0.48
			1.5	1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	6714.51177	-1.04
3	0	2	4.5	3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10061.43508	-0.31
			3.5	2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10061.43508	0.27
			2.5	1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10059.21619	-0.53
			1.5	0.5	$A_2 \leftarrow A_1$	10059.22229	0.49
4	0	3	5.5	4.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13414.92384	0.25
			4.5	3.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13414.92384	0.55
			3.5	2.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13413.88438	0.29
			2.5	1.5	$A_2 \leftarrow A_1$	13413.88438	-1.11

Tabelle A.7:

Experimentelle Übergangsfrequenzen ν_{exp} und ihre Abweichungen

$$\delta\nu = \nu(\text{beob.}) - \nu(\text{berechn.})$$

der verschiedenen Torsionskomponenten von $(\text{CH}_3)_3^{120}\text{Sn}^{35}\text{Cl}$ mit den unterschiedlichen
Kernquadrupolkomponenten $F' \leftarrow F$.

J'	$K' \leftarrow J$	K	$F' \leftarrow F$	Sym	ν_{exp}		
1	0	0	2.5	1.5	$I_2 \leftarrow I_2$	3327.7603	
			1.5	1.5	$I_2 \leftarrow I_2$	3319.36073	
			0.5	1.5	$I_2 \leftarrow I_2$	3334.48286	
				2.5	1.5	$I_1 \leftarrow I_1$	3324.5110
				1.5	1.5	$I_1 \leftarrow I_1$	3316.1410
				0.5	1.5	$I_1 \leftarrow I_1$	3331.20732
				2.5	1.5	$I_5 \leftarrow I_4$	3269.29231
				1.5	1.5	$I_5 \leftarrow I_4$	3261.64187
				0.5	1.5	$I_5 \leftarrow I_4$	3275.39237
				2.5	1.5	$I_3 \leftarrow I_3$	3240.58077
				1.5	1.5	$I_3 \leftarrow I_3$	3233.23305
				0.5	1.5	$I_3 \leftarrow I_3$	3246.43416
				2.5	1.5	$E_2 \leftarrow E_2$	3239.20389
				1.5	1.5	$E_2 \leftarrow E_2$	3232.52264
				0.5	1.5	$E_2 \leftarrow E_2$	3244.54982
2	0	1	0	3.5	2.5	$I_2 \leftarrow I_2$	6658.250315
				2.5	1.5	$I_2 \leftarrow I_2$	6658.250315
				1.5	0.5	$I_2 \leftarrow I_2$	6649.16048
				3.5	2.5	$I_1 \leftarrow I_1$	6652.89366
				2.5	1.5	$I_1 \leftarrow I_1$	6652.89366
				1.5	0.5	$I_1 \leftarrow I_1$	6643.83174
				3.5	2.5	$I_5 \leftarrow I_4$	6568.68953
				2.5	1.5	$I_5 \leftarrow I_4$	6568.68953
				1.5	0.5	$I_5 \leftarrow I_4$	6560.30496
3	0	2	0	4.5	3.5	$I_2 \leftarrow I_2$	9996.2415
				3.5	2.5	$I_2 \leftarrow I_2$	9996.2415
				2.5	1.5	$I_2 \leftarrow I_2$	9994.1767
				1.5	0.5	$I_2 \leftarrow I_2$	9994.1767

Tabelle A.7; Fortsetzung:

J'	K' ← J	K	F' ← F	Sym	V _{exp}					
3	0	2	0	4.5 3.5	I ₁ ← I ₁	9992.03946				
				3.5 2.5	I ₁ ← I ₁	9992.03946				
				2.5 1.5	I ₁ ← I ₁	9989.9384				
				1.5 0.5	I ₁ ← I ₁	9989.9384				
				4.5 3.5	I ₅ ← I ₄	9893.565715				
				3.5 2.5	I ₅ ← I ₄	9893.565715				
				2.5 1.5	I ₅ ← I ₄	9891.69725				
				1.5 0.5	I ₅ ← I ₄	9891.69725				
				4	0	3	0	5.5 4.5	I ₂ ← I ₂	13339.9000
								4.5 3.5	I ₂ ← I ₂	13339.9000
								3.5 2.5	I ₂ ← I ₂	13338.92797
								2.5 1.5	I ₂ ← I ₂	13338.92797
5.5 4.5	I ₁ ← I ₁	13333.32647								
4.5 3.5	I ₁ ← I ₁	13333.32647								
3.5 2.5	I ₁ ← I ₁	13332.35594								
2.5 1.5	I ₁ ← I ₁	13332.35594								
5.5 4.5	I ₅ ← I ₄	13230.987475								
4.5 3.5	I ₅ ← I ₄	13230.987475								
3.5 2.5	I ₅ ← I ₄	13230.0816								
2.5 1.5	I ₅ ← I ₄	13230.0816								
5	0	4	0	6.5 5.5	I ₂ ← I ₂	16687.30973				
				5.5 4.5	I ₂ ← I ₂	16687.30973				
				4.5 3.5	I ₂ ← I ₂	16686.73147				
				3.5 2.5	I ₂ ← I ₂	16686.73147				
				6.5 5.5	I ₁ ← I ₁	16680.811925				
				5.5 4.5	I ₁ ← I ₁	16680.811925				
				4.5 3.5	I ₁ ← I ₁	16680.233405				
				3.5 2.5	I ₁ ← I ₁	16680.233405				
				6.5 5.5	I ₅ ← I ₄	16574.23722				
				5.5 4.5	I ₅ ← I ₄	16574.23722				
				4.5 3.5	I ₅ ← I ₄	16573.68655				
				3.5 2.5	I ₅ ← I ₄	16573.68655				

Tabelle A.7; Fortsetzung:

J'	K' ← J	K	F' ← F	Sym	V _{exp}					
6	0	5	0	7.5 6.5	I ₂ ← I ₂	20037.08943				
				6.5 5.5	I ₂ ← I ₂	20037.08943				
				5.5 4.5	I ₂ ← I ₂	20036.701185				
				4.5 3.5	I ₂ ← I ₂	20036.701185				
6	0	5	0	7.5 6.5	I ₁ ← I ₁	20030.86252				
				6.5 5.5	I ₁ ← I ₁	20030.86252				
				5.5 4.5	I ₁ ← I ₁	20030.47326				
				4.5 3.5	I ₁ ← I ₁	20030.47326				
				7.5 6.5	I ₅ ← I ₄	19920.50926				
				6.5 5.5	I ₅ ← I ₄	19920.50926				
				5.5 4.5	I ₅ ← I ₄	19920.13392				
				4.5 3.5	I ₅ ← I ₄	19920.13392				
				2	1	1	1	3.5 2.5	I ₄ ← I ₄	6682.1528
								1.5 0.5	I ₄ ← I ₄	6684.5166
0.5 0.5	I ₄ ← I ₄	6688.8009								
3.5 2.5	I ₂ ← I ₂	6714.8376								
2.5 1.5	I ₂ ← I ₂	6705.8597								
1.5 1.5	I ₂ ← I ₂	6708.8024								
3	1	2	1					2.5 1.5	I ₄ ← I ₄	10019.6080
								1.5 0.5	I ₄ ← I ₄	10021.8049
								3.5 3.5	I ₄ ← I ₄	10015.3347
								2.5 2.5	I ₄ ← I ₄	10022.6323
				4.5 3.5	I ₂ ← I ₂	10068.2271				
				3.5 2.5	I ₂ ← I ₂	10066.0204				
				2.5 1.5	I ₂ ← I ₂	10065.9607				
				1.5 0.5	I ₂ ← I ₂	10068.1564				
				3.5 3.5	I ₂ ← I ₂	10061.4352				
				2.5 2.5	I ₂ ← I ₂	10022.6323				
1.5 1.5	I ₂ ← I ₂	10072.6100								
4	1	3	1	5.5 4.5	I ₄ ← I ₄	13363.0874				
				4.5 3.5	I ₄ ← I ₄	13362.20161				

Tabelle A.7; Fortsetzung:

J'	K' ← J	K	F' ← F	Sym	V _{exp}					
4	1	3	1	3.5 2.5	I ₄ ← I ₄	13361.7617				
5	1	4	1	6.5 5.5	I ₄ ← I ₄	16705.58822				
				5.5 4.5	I ₄ ← I ₄	16705.13745				
				4.5 3.5	I ₄ ← I ₄	16704.75932				
				3.5 2.5	I ₄ ← I ₄	16705.20913				
				6.5 5.5	I ₂ ← I ₂	16770.2733				
				5.5 4.5	I ₂ ← I ₂	16769.8371				
				4.5 3.5	I ₂ ← I ₂	16769.4434				
				3.5 2.5	I ₂ ← I ₂	16769.8761				
				4.5 4.5	I ₂ ← I ₂	16772.2120				
				3.5 3.5	I ₂ ← I ₂	16777.5906				
				6.5 5.5	I ₅ ← I ₅	6877.19095				
				5.5 4.5	I ₅ ← I ₅	6876.74334				
				4.5 3.5	I ₅ ← I ₅	6876.43105				
				3.5 2.5	I ₅ ← I ₅	6876.87737				
				6	1	5	1	7.5 6.5	I ₄ ← I ₄	20049.20623
								6.5 5.5	I ₄ ← I ₄	20048.94275
5.5 4.5	I ₄ ← I ₄	20048.64712								
4.5 3.5	I ₄ ← I ₄	20048.91018								
5.5 5.5	I ₄ ← I ₄	20050.85057								
7.5 6.5	I ₂ ← I ₂	20117.1280								
6.5 5.5	I ₂ ← I ₂	20116.8807								
5.5 4.5	I ₂ ← I ₂	20116.5736								
4.5 3.5	I ₂ ← I ₂	20116.8210								
5.5 5.5	I ₂ ← I ₂	20118.8278								
4.5 4.5	I ₂ ← I ₂	20124.9483								
7.5 6.5	I ₅ ← I ₅	20217.89506								
6.5 5.5	I ₅ ← I ₅	20217.73463								
5.5 4.5	I ₅ ← I ₅	20217.40216								
4.5 3.5	I ₅ ← I ₅	20217.56204								

Tabelle A.8:
Multiplikationstabelle für G_{54}

A_2	E_1	E_2	E_3	E_4	A_{1+}	A_{2+}	E_{1+}	E_{2+}	E_{3+}	E_{4+}	A_{1-}	A_{2-}	E_{1-}	E_{2-}	E_{3-}	E_{4-}
A_2																
E_1	X_1															
E_2	$E_3 \oplus E_4$	X_2														
E_3	$E_2 \oplus E_4$	$E_1 \oplus E_4$	X_3													
E_4	$E_2 \oplus E_3$	$E_1 \oplus E_3$	$E_1 \oplus E_2$	X_4												
A_{1+}	E_{1+}	E_{2+}	E_{3+}	E_{4+}	A_{1-}											
A_{2+}	E_{1+}	E_{2+}	E_{3+}	E_{4+}	A_{2-}											
E_{1+}	X_{1+}	$E_{3+} \oplus E_{4+}$	$E_{2+} \oplus E_{4+}$	$E_{2+} \oplus E_{3+}$	E_{1-}	X_1										
E_{2+}	$E_{3+} \oplus E_{4+}$	X_{2+}	$E_{1+} \oplus E_{4+}$	$E_{1+} \oplus E_{3+}$	E_{2-}	$E_{3+} \oplus E_{4+}$	X_2									
E_{3+}	$E_{2+} \oplus E_{4+}$	$E_{1+} \oplus E_{4+}$	X_{3+}	$E_{1+} \oplus E_{2+}$	E_{3-}	$E_{2+} \oplus E_{4+}$	$E_{1+} \oplus E_{4+}$	X_3								
E_{4+}	$E_{2+} \oplus E_{3+}$	$E_{1+} \oplus E_{3+}$	$E_{1+} \oplus E_{2+}$	X_{4+}	E_{4-}	$E_{1+} \oplus E_{2+}$	$E_{1+} \oplus E_{3+}$	$E_{1+} \oplus E_{2+}$	X_4							
A_{1-}	E_{1-}	E_{2-}	E_{3-}	E_{4-}	A_{1+}	E_1	E_2	E_3	E_4	A_{1+}						
A_{2-}	E_{1-}	E_{2-}	E_{3-}	E_{4-}	A_{2+}	E_1	E_2	E_3	E_4	A_{2+}						
E_{1-}	X_{1-}	$E_3 \oplus E_{4-}$	$E_2 \oplus E_{4-}$	$E_2 \oplus E_{3-}$	E_{1+}	X_1	$E_3 \oplus E_{4-}$	$E_2 \oplus E_{4-}$	$E_2 \oplus E_{3-}$	E_{1+}						
E_{2-}	$E_3 \oplus E_{4-}$	X_{2-}	$E_1 \oplus E_{4-}$	$E_1 \oplus E_{3-}$	E_{2+}	$E_3 \oplus E_{4-}$	X_2	$E_1 \oplus E_{4-}$	$E_1 \oplus E_{3-}$	E_{2+}						
E_{3-}	$E_2 \oplus E_{4-}$	$E_1 \oplus E_{4-}$	X_{3-}	$E_1 \oplus E_{2-}$	E_{3+}	$E_2 \oplus E_{4-}$	$E_1 \oplus E_{4-}$	$E_1 \oplus E_{3-}$	X_3							
E_{4-}	$E_2 \oplus E_{3-}$	$E_1 \oplus E_{3-}$	$E_1 \oplus E_{2-}$	X_{4-}	E_{4+}	$E_2 \oplus E_{3-}$	$E_1 \oplus E_{3-}$	$E_1 \oplus E_{2-}$	X_4							

mit $X_{2+} = A_{1+} \oplus A_{2+} \oplus E_{2+}$

Tabelle A.9:
 Spinstatistische Gewichte für G_{486}
 mit *separable degeneracies* für $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-SiH}(\text{CH}_3)_2$.

Zum Verständnis dieser Tabelle sind die Tabellen 4.25 – 4.28 notwendig. Die resultierende Darstellung $\Gamma_{\text{rve}(G_{486})}$ in der Gruppe G_{486} setzt sich zusammen nach $\Gamma_{\text{rve}(G_{486})} = \Gamma_{\text{rve}(G_9)} \otimes \Gamma_{\text{rve}(G_{54'})}$. Die Gesamtdarstellung $\Gamma_{\text{nspin}}^{\text{tot}}$ analog zu Gleichung (4.50) erhält man durch Summation des ersten Teils von Spalte 3.

$\Gamma_{\text{rve}(G_9)}$	$\Gamma_{\text{rve}(G_{54'})}$	Γ_{nspin}	Spinstatistisches Gewicht
A ₁	A ₁	544·A ₁ ; 480·A ₂	1024
	A ₂	480·A ₂ ; 544·A ₁	1024
	E ₁	32·E ₁ ; 32·E ₁	64
	E ₂	32·E ₂ ; 32·E ₂	64
	E ₃	32·E ₃ ; 32·E ₃	64
	E ₄	32·E ₄ ; 32·E ₄	64
	E ₅	64·E ₅ ; 64·E ₅	128
	E ₆	64·E ₆ ; 64·E ₆	128
	E ₇	128·E ₇ ; 128·E ₇	256
	E ₈	128·E ₈ ; 128·E ₈	256
	E ₉	256·E ₉ ; 256·E ₉	512
	E ₁₀	128·E ₁₀ ; 128·E ₁₀	256
	E ₁₁	128·E ₁₁ ; 128·E ₁₁	256
	E ₁₂	256·E ₁₂ ; 256·E ₁₂	512
	E ₁₃	512·E ₁₃ ; 512·E ₁₃	1024
E _{1sep}	A ₁	40·A ₁ ; 24·A ₂	128
	A ₂	24·A ₂ ; 40·A ₁	128
	E ₁	128·E ₁ ; 128·E ₁	512
	E ₂	128·E ₂ ; 128·E ₂	512
	E ₃	128·E ₃ ; 128·E ₃	512
	E ₄	128·E ₄ ; 128·E ₄	512

Tabelle A.9; Fortsetzung:

$\Gamma_{rve(G9)}$	$\Gamma_{rve(G54')}$	Γ_{nspin}	Spinstatistisches Gewicht
E_{1sep}	E_5	$256 \cdot E_5; 256 \cdot E_5$	1024
	E_6	$256 \cdot E_6; 256 \cdot E_6$	1024
	E_7	$64 \cdot E_7; 64 \cdot E_7$	256
	E_8	$64 \cdot E_8; 64 \cdot E_8$	256
	E_9	$128 \cdot E_9; 128 \cdot E_9$	512
	E_{10}	$64 \cdot E_{10}; 64 \cdot E_{10}$	256
	E_{11}	$64 \cdot E_{11}; 64 \cdot E_{11}$	256
	E_{12}	$128 \cdot E_{12}; 128 \cdot E_{12}$	512
	E_{13}	$32 \cdot E_{13}; 32 \cdot E_{13}$	512
E_{2sep}	A_1	$144 \cdot A_1; 112 \cdot A_2$	512
	A_2	$112 \cdot A_2; 144 \cdot A_1$	512
	E_1	$64 \cdot E_1; 64 \cdot E_1$	256
	E_2	$64 \cdot E_2; 64 \cdot E_2$	256
	E_3	$64 \cdot E_3; 64 \cdot E_3$	256
	E_4	$64 \cdot E_4; 64 \cdot E_4$	256
	E_5	$128 \cdot E_5; 128 \cdot E_5$	512
	E_6	$128 \cdot E_6; 128 \cdot E_6$	512
	E_7	$32 \cdot E_7; 32 \cdot E_7$	128
	E_8	$32 \cdot E_8; 32 \cdot E_8$	128
	E_9	$64 \cdot E_9; 64 \cdot E_9$	256
	E_{10}	$256 \cdot E_{10}; 256 \cdot E_{10}$	1024
	E_{11}	$256 \cdot E_{11}; 256 \cdot E_{11}$	1024
E_{12}	$512 \cdot E_{12}; 512 \cdot E_{12}$	2048	
E_{13}	$128 \cdot E_{13}; 128 \cdot E_{13}$	512	

Tabelle A.9; Fortsetzung:

$\Gamma_{\text{rve}(G9)}$	$\Gamma_{\text{rve}(G54')}$	Γ_{nspin}	Spinstatistisches Gewicht	
$E_{3\text{sep}}$	A_1	$144 \cdot A_1; 112 \cdot A_2$	512	
	A_2	$112 \cdot A_2; 144 \cdot A_1$	512	
	E_1	$64 \cdot E_1; 64 \cdot E_1$	256	
	E_2	$64 \cdot E_2; 64 \cdot E_2$	256	
	E_3	$64 \cdot E_3; 64 \cdot E_3$	256	
	E_4	$64 \cdot E_4; 64 \cdot E_4$	256	
	E_5	$128 \cdot E_5; 128 \cdot E_5$	1024	
	E_6	$128 \cdot E_6; 128 \cdot E_6$	512	
	E_7	$32 \cdot E_7; 32 \cdot E_7$	128	
	E_8	$32 \cdot E_8; 32 \cdot E_8$	128	
	E_9	$64 \cdot E_9; 64 \cdot E_9$	256	
	E_{10}	$256 \cdot E_{10}; 256 \cdot E_{10}$	1024	
	E_{11}	$256 \cdot E_{11}; 256 \cdot E_{11}$	1024	
	E_{12}	$512 \cdot E_{12}; 512 \cdot E_{12}$	2048	
E_{13}	$128 \cdot E_{13}; 128 \cdot E_{13}$	512		
$E_{4\text{sep}}$	A_1	$40 \cdot A_1; 24 \cdot A_2$	128	
		A_2	$24 \cdot A_2; 40 \cdot A_1$	128
	E_1	$128 \cdot E_1; 128 \cdot E_1$	512	
	E_2	$128 \cdot E_2; 128 \cdot E_2$	512	
	E_3	$128 \cdot E_3; 128 \cdot E_3$	512	
	E_4	$128 \cdot E_4; 128 \cdot E_4$	512	
	E_5	$256 \cdot E_5; 256 \cdot E_5$	1024	
	E_6	$256 \cdot E_6; 256 \cdot E_6$	1024	
	E_7	$64 \cdot E_7; 64 \cdot E_7$	256	
	E_8	$64 \cdot E_8; 64 \cdot E_8$	256	

Tabelle A.9; Fortsetzung:

$\Gamma_{\text{rve}(G9)}$	$\Gamma_{\text{rve}(G54')}$	Γ_{nspin}	Spinstatistisches Gewicht
$E_{4\text{sep}}$	E_9	$128 \cdot E_9; 128 \cdot E_9$	512
	E_{10}	$64 \cdot E_{10}; 64 \cdot E_{10}$	256
	E_{11}	$64 \cdot E_{11}; 64 \cdot E_{11}$	256
	E_{12}	$128 \cdot E_{12}; 128 \cdot E_{12}$	512
	E_{13}	$32 \cdot E_{13}; 32 \cdot E_{13}$	512

Literaturverzeichnis

- [1] J.-U. Grabow, Habilitationsschrift, Universität Hannover, April 2004.
- [2] J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **45A**, 1043 (1990).
- [3] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4072 (1996).
- [4] J. A. Becker, R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, F. Hensel, *Mat. Sci. Eng.* **A217/218**, 1 (1998).
- [5] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81**, 3322 (1984).
- [6] C. W. S. Conover, Y. A. Yang, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **38**, 3517 (1988).
- [7] C. Herwig, M. Schnell, J. A. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **385**, 462 (2004); C. Herwig, Dissertation, Universität Hannover, (2003).
- [8] R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. T. Fraser, J. Z. Gillies, C. W. Gillies, M. Onda, *J. Mol. Spectrosc.* **137**, 127 (1989).
- [9] K. A. Walker, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 178 (1997).
- [10] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [11] Deike Banser, Dissertation, in Vorbereitung, Universität Hannover (2004).
- [12] D. Banser, M. Schnell, J.-U. Grabow, E. J. Cocinero, A. Lesarri, J. L. Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* In Vorbereitung (2004).
- [13] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **50**, 281 (1974).
- [14] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3. Auflage, S. 451 ff., Jon Wiley and Sons (1984).
- [15] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, S. 248 ff., McGraw-Hill, New York (1975).
- [16] M. Schnell, D. Banser, J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Instrum.*, akzeptiert, Januar (2004).
- [17] D. Consalvo, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3136 (1998).
- [18] T. Emilsson, H. S. Gutowsky, G. De Oliveira, C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **112**, 1287 (2000).
- [19] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B. A. Pietrewicz, L. Psczólkowski, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 523 (2000).
- [20] J.-U. Grabow, E. S. Palmer, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Rev. Sci. Instrum.*, in Vorbereitung (2004).
- [21] I. Merke, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **43A**, 196 (1988).
- [22] J. M. L. J. Reinartz, A. Dynamus, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 346 (1974).

- [23] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 167 (1985).
- [24] W. Krätschmer, L. D. Lamb, D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [25] K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 67 (1997).
- [26] L. Hedberg, K. Hedberg, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7689 (2000).
- [27] J.-U. Grabow, M. Schnell, F. J. Lovas, R. J. McMahon, J. Mack, L. T. Scott, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung (2004).
- [28] B. N. Taylor, C. E. Kuyatt, NIST tech. Note 1297, U.S. Govt. Printing Office, Washington (1994).
- [29] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 L, (1955); thesis, Columbia University, 1955.
- [30] R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **39**, 1995 (1963).
- [31] W. H. Fink, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* **46**, 2261 (1967).
- [32] I. Merke, W. Stahl, S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 437 (2002).
- [33] K. Voges, J. Gripp, H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **51a**, 299 (1996).
- [34] C. C. Lin, J. D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 841 (1959).
- [35] J. T. Hougen, I. Kleiner, M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 559 (1994).
- [36] E. B. Wilson, Jr., *Chem. Rev.* **27**, 17 (1940).
- [37] B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.* **8**, 273 (1940).
- [38] H. H. Nielsen, *Phys. Rev.* **40**, 445 (1932).
- [39] J. S. Kohler, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 1006 (1940).
- [40] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963).
- [41] J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **37**, 1433 (1962).
- [42] J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **39**, 358 (1963).
- [43] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa, 1998.
- [44] F. J. Lovas, H. Lutz, H. Dreizler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 1051 (1979).
- [45] G. Bestmann, W. Lalowski, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **40a**, 271 (1985).
- [46] M. Hayashi, N. Nakata, S. Miyazaki, *J. Mol. Spectr.* **135**, 270 (1989).
- [47] E. C. Thomas, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **50**, 3512 (1969).
- [48] A. Trinkhaus, H. Dreizler and H. D. Rudolph, *Z. Naturforsch.* **23a**, 2123 (1968).

- [49] G. Gegenbauer, Diss. Univ. Tübingen (1977); Y. Kawashima, *J. Mol. Struct.* **563-564**, 227 (2001).
- [50] M. Nakata, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Spectr.* **82**, 117 (1980).
- [51] S. Melandri, G. Maccaferri, A. Maris, A. Millemaggi, W. Caminati, P. G. Favero, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 267 (1996).
- [52] U. Andresen, H. Dreizler, J.-U. Grabow, W. Stahl, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3694 (1990).
- [53] D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **31**, 91 (1959).
- [54] J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, ed. J.R. Durig, Elsevier, New York/Amsterdam, **6**, p 1-89 (1977).
- [55] J. Kraitchmann, *Am. J. Phys.* **21**, 17 (1953).
- [56] J. D. Swalen, C. C. Constain, *J. Chem. Phys.* **31**, 1562 (1959).
- [57] R. J. Myers, E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **33**, 186 (1960).
- [58] R. C. Woods, *J. Mol. Spectr.* **21**, 4 (1966).
- [59] R. C. Woods, *J. Mol. Spectr.* **22**, 49 (1966).
- [60] A. Bauder, Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectr.* **60**, 290 (1976).
- [61] W. Kasten, personal communication.
- [62] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z.Naturforsch.* **51a**, 923 (1996).
- [63] K. D. Möller, H. G. Andresen, *J. Chem. Phys.* **39**, 17 (1963).
- [64] K. K. Lehmann, B. H. Pate, *J. Mol. Spectrosc.* **144**, 443 (1990).
- [65] E. P. Wigner, *Group Theory*, Academic Press, New York, 1959.
- [66] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.*, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1945.
- [67] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.*, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1966.
- [68] M. Hamermesh, *Group theory and its application to physical problems*, Dover Publications (reprint), New York (1990).
- [69] K. Nakagawa, S. Tsunekawa, T. Kojima, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 329 (1987).

- [70] J. K. G. Watson, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6, S. 1-90, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [71] Sym2qs: B. Kleibömer, W. Kasten, J. Gripp, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1992).
- [72] TURBOMOLE: R. Ahlrichs *et al.*, Universität Karlsruhe (1999).
- [73] W. Gordy, R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, 3. Auflage, S. 658-659, John Wiley and Sons (1984).
- [74] M. C. Ellis, A. C. Legon, C. A. Rego, D. J. Millen, *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 353 (1989).
- [75] I. Merke, W. Stahl, S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 437 (2002).
- [76] C. H. Townes, A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, S. 239 ff., McGraw-Hill, New York (1975).
- [77] K. Voges, J. Gripp, H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **51a**, 299 (1996).
- [78] T. Schollmeier, F. Uhlig, Universität Graz (2004).
- [79] A. F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, S. 895 f. (1995).
- [80] P. Groner, *Spectrochim. Acta* **49a**, 1935 (1993).
- [81] N. Ohashi, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **211**, 119 (2002).
- [82] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics, 3. Auflage, Pergamon, Oxford (1977).

Vielen Dank!

Herrn Dr. Jens-Uwe Grabow möchte ich sehr herzlich für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit sowie für die vielen wertvollen und tollen Diskussionen über Spektroskopie und Physikalische Chemie im Speziellen sowie über das Weltgeschehen im Allgemeinen danken. Außerdem danke ich ihm für die sehr große Freiheit bei der Themenwahl und bei der Durchführung der Arbeit, die ein sehr abwechslungsreiches und vielfältiges Arbeiten ermöglicht hat.

Herrn Dr. Jon T. Hougen, National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg (Maryland), möchte ich für die sehr intensive Einführung in die Permutations-Inversions-Gruppentheorie im Rahmen mehrerer Aufenthalte meinerseits am NIST sehr herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. Jörg A. Becker danke ich sehr für die Betreuung dieser Arbeit sowie für die vielfältige Förderung und Unterstützung während der letzten Jahre, besonders in theoretischen Fragestellungen aus unterschiedlichen Bereichen der Physikalischen Chemie.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein großer Teil der Messungen zum Difluordimethylsilan wurden an der Universität Bologna (Italien) durchgeführt. Für diese Möglichkeit und die interessante Zusammenarbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. Walther Caminati herzlich danken.

Herrn Dr. Francis J. Lovas, National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg (Maryland) danke ich für die Zusammenarbeit zum Corannulen $C_{20}H_{10}$.

Frau Dipl.-Chem. Deike Banser möchte ich sehr herzlich danken für ihre Freundschaft sowie für die sehr fruchtbare Zusammenarbeit und vielfältige Unterstützung in den letzten Jahren. Herrn Dipl.-Chem. Christian Herwig danke ich sehr für die stete Hilfsbereitschaft und die vielen Diskussionen in unterschiedlichen Bereichen. Außerdem möchte ich dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. J. A. Becker für das gute Arbeitsklima inklusive Kinobesuche, Grillabende und Nudelessen danken

Danken möchte ich auch Herrn Wolfgang Rogge von der Elektronikwerkstatt des Institutes sowie den Herren Hartwin Bieder, Werner Egly, Wilfried Becker und Horst-Dieter Buchwald der Feinmechanikwerkstatt. Mein Dank gilt auch den weiteren Mitgliedern des Institutes, insbesondere Frau Heide-Rose Eggers.

Frau Dipl.-Ing. Katharina Fischer danke ich sehr herzlich für die Korrektur der Arbeit und ganz besonders für die langjährige, intensive und grenzenlose Freundschaft.

Zum guten Schluss möchte ich noch meinen Eltern und meinen Schwestern Tanja und Barbara von ganzem Herzen danken – für alles!

Schließlich möchte ich noch der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Chemiefonds-Doktorandenstipendium danken.

Lebenslauf

Geburtsdatum: 08.09.1978
Geburtsort: Uelzen (Nds.)
Familienstand: ledig
Eltern: Siegfried und Marianne Schnell

Schulbildung

1985-1989 Grundschole Soltendieck
1989-1991 Orientierungsstufe Bodenteich
1991-1997 Herzog-Ernst-Gymnasium Uelzen
11. Juni 1997 Abitur

Studium und wissenschaftlicher Werdegang

Oktober 1997-Juli 1999 Grundstudium Chemie (Diplom), Universität Hannover
16. Juli 1999 Vordiplom (Chemie)
Juli 1999-September 2000 Hauptstudium Chemie (Diplom), Universität Hannover
Oktober 2000-März 2001 Schwerpunktstudium Theoretische Chemie in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. S. D. Peyerimhoff, Universität Bonn
April 2001-Juli 2001 Hauptstudium Chemie (Diplom), Universität Hannover
Juli 2001 Diplomhauptprüfungen, Universität Hannover
Juli 2001-Januar 2002 Externe Diplomarbeit, „*Theoretische Untersuchungen zur Photochemie der Radikalreaktionen des Methoxyradikals mit atomarem Chlor*“, bei Frau Prof. Dr. S. D. Peyerimhoff an der Universität Bonn
24. Januar 2002 Diplom (Chemie)
Seit 15.02.2002 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover
01.07.2002-30.06.2004 Chemiefonds-Stipendiatin

Publikationen

- (1) M. Schnell, M. Mühlhäuser, G. E. Froudakis, S. D. Peyerimhoff
„*Ab initio* CCSD(T) and MRD-CI study of excited states and the electronic spectrum of linear C_5^+ “
Chem. Phys. Lett. **340** (2001) 559.
- (2) M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff
„*Ab initio* MRD-CI study of excited states of chloromethanol $ClCH_2OH$ and photofragmentation along C-O and C-Cl cleavage“
Chem. Phys. Lett. **344** (2001) 519.
- (3) M. Mühlhäuser, M. Schnell, S. D. Peyerimhoff
„The electronic spectrum of chloromethanol $ClCH_2OH$ in comparison with isomeric methylhypochlorite CH_3OCl “
Mol. Phys. **100** (2002) 509.
- (4) E. Drougas, A. M. Kosmas, M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff
„*Ab initio* and RRKM studies of decomposition and interconversion pathways of $ClCH_2OH$ and CH_3OCl isomeric species“
Mol. Phys. **100** (2002) 2653.
- (5) M. Mühlhäuser, M. Schnell, S. D. Peyerimhoff
„Photofragmentation of dichloromethanol Cl_2CHOH along C-O and C-Cl cleavage: A theoretical study.“
Photochem. and Photobiol. **76** (2002) 176.
- (6) M. Mühlhäuser, M. Schnell, S. D. Peyerimhoff
„*Ab initio* MRD-CI investigation of the electronic spectrum of 1-Chloromethyl hypochlorite $ClCH_2OCl$ in comparison with isomeric Dichloromethanol Cl_2CHOH “
Mol. Phys. **100** (2002) 2719.
- (7) M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff
„*Ab initio* MRD-CI investigation of the electronic spectrum of Dichloromethanol Cl_2CHOH “
J. Mol. Spectr. **214** (2002) 124.
- (8) M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff
„The electronic spectrum of Trichloromethanol Cl_3COH : An *ab initio* study“
Chem. Phys. Lett. **361** (2002), 1.
- (9) A. Lesar, M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff
„*Ab initio* investigation of the photofragmentation of bromomethanol“
Chem. Phys. Lett. **366** (2002), 350.
- (10) M. Schnell, C. Herwig, J. A. Becker
„Analysis of Semiconductor Cluster Beam Polarization Taking Small Permanent Dipole Moments Into Account“
Z. Phys. Chem. **217** (2003), 1.
- (11) M. Schnell, M. Mühlhäuser, A. Lesar, S. D. Peyerimhoff
„The Electronic Spectra of CH_2XOH (X = F, Cl, Br): A Comparative Study“
Journal of Physical Chemistry A **107** (2003), 6489.

- (12) G. E. Froudakis, M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff, A. N. Andriotis, M. Menon, R. M. Sheets
 „Pathways for oxygen adsorption on single-wall carbon nanotubes“
Phys. Rev. B **68** (2003), 115435.
- (13) A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, M. Schnell, M. Mühlhäuser
 „From pure carbon to silicon carbon nanotubes: An *ab initio* study“
Nano Lett. **11** (2003), 1481.
- (14) M. Mühlhäuser, M. Schnell, S. D. Peyerimhoff
 „The importance of photodissociative trichloromethanol for atmospheric chemistry“
Collection of Czechoslovak Communications **68** (2003), 2297.
- (15) Melanie Schnell, Max Mühlhäuser, Sigrid D. Peyerimhoff
 „Can the methoxyradical CH₃O act as a sink for Cl and ClO in the atmosphere?“
Journal of Physical Chemistry A **108** (2004), 1298.
- (16) Christian Herwig, Melanie Schnell, Jörg August Becker
 „Raman Band of Matrix isolated Na_MSe_N clusters“
Chem. Phys. Lett. **385** (2004) 462.
- (17) Melanie Schnell, Deike Banser, Jens-Uwe Grabow
 „Coaxially aligned electrodes for Stark-effect applied in resonators (CAESAR) using a COBRA Fourier transform microwave spectrometer“
Review of Scientific Instruments **75** (2004) 2111.
- (18) Christian Herwig, Deike Banser, Melanie Schnell, Jörg A. Becker
 „Stability, structure, and vibrations of metal doped selenium clusters“
J.Phys. Chem. A **108** (2004) 3151.