

Bestimmung des Hinderungspotentials der internen Rotation aus dem Mikrowellenspektrum von Dimethylsulfoxyd

H. DREIZLER und G. DENDL

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1431—1440 [1965]; eingegangen am 2. August 1965)

Das Hinderungspotential V_3 von Dimethylsulfoxyd wird aus der Feinstruktur von Rotationslinien in verschiedenen Torsionszuständen bestimmt. Für angeregte Torsionszustände wird dabei eine Näherung verwendet, die sich auch bei anderen Molekülen benutzen läßt. Weiter wird das Hinderungspotential aus dem Intensitätsvergleich von Rotationslinien in verschiedenen Torsionszuständen abgeschätzt.

Rotationsspektren verschiedener schwingungsangeregter Zustände werden mitgeteilt.

Seit der Untersuchung der Feinstruktur des Mikrowellenspektrums von Aceton durch SWALEN und COSTAIN¹ ist eine Reihe von Molekülen mit zwei gehindert drehbaren Methylgruppen (Zwei-Kreisel) untersucht worden. Die Feinstruktur des Rotationspektrums ist durch eine Wechselwirkung der Gesamrotation des Moleküls und der gehinderten Rotation (Torsion) bedingt. Diese Wechselwirkung ruft schon bei Molekülen mit einer drehbaren Gruppe (Ein-Kreisel) eine Feinstruktur hervor. Zusätzlich wird bei Zwei-Kreisel-Molekülen die Feinstruktur durch die Wechselwirkung der beiden gehindert drehbaren Methylgruppen (Torsions-Torsionswechselwirkung) beeinflusst. Die Bewegung der Methylgruppen ist also nicht unabhängig voneinander.

Eine Interpretation der Feinstruktur erbringt eine Aussage über das Hinderungspotential in der Form von Koeffizienten einer FOURIER-Reihenentwicklung. Diese Aufgabe ist bisher nur bis zur Bestimmung des ersten Koeffizienten V_3 gelöst worden. Für die Koeffizienten höherer Glieder, also auch solcher, die die Torsions-Torsionswechselwirkung beschreiben, existieren nur Abschätzungen. Die Ursache dieser Situation ist, daß sich eine vollständige Analyse auch auf die Feinstruktur der Rotationsspektren torsionsangeregter Zustände ausdehnen muß, was bei linienreichen Spektren experimentelle Schwierigkeiten mit sich bringt. In dieser Arbeit wird die Feinstruktur von Rotationslinien dreier Torsionszustände mitgeteilt, die eine Bestimmung von drei Potentialkoeffizienten ermöglichte. Leider bereitet die Auswertung der Feinstruktur von Rotationslinien

entarteter Torsionszustände ($v_1 v_2 = 01$ und 10) Schwierigkeiten, die wahrscheinlich überwunden werden können². Dazu sind aber noch umfangreiche numerische Rechnungen nötig, die beabsichtigt sind. Erst dann wird man drei Potentialkoeffizienten aus den vorliegenden Messungen bestimmen können. Deshalb wird in dieser Arbeit nur der Potentialkoeffizient V_3 aus der Feinstruktur von Rotationslinien im Torsionsgrundzustand und in einer zweiten Analyse durch eine Näherung auch aus der Feinstruktur der Rotationslinien zweier torsionsangeregter Zustände bestimmt. Eine weitere unabhängige, leider ungenauere Bestimmung geschieht durch Vergleich der Intensitäten von Rotationslinien in verschiedenen Torsionszuständen. Hieraus ist auch eine Abschätzung eines höheren Koeffizienten des Hinderungspotentials, V_{12}' , möglich.

Bezeichnungen:

- A, B, C Rotationskonstanten;
- I_g ($g = a, b, c$) Hauptträgheitsmomente;
- I_a Trägheitsmoment der Methylgruppe um die Symmetrieachse;
- $\kappa = (2B - (A + C))/(A - C)$ Asymmetrieparameter;
- $(2)\alpha_s', (2)\beta_s', (2)\gamma_s'$ Rotations-Schwingungswechselwirkungsparameter nach¹⁶;
- F, F' reduzierte inverse Trägheitsmomente nach¹⁷, Seite 103: $F \equiv F_{KK}, F' \equiv F_{KK'}$;
- P_g ($g = x, y, z$) Komponenten des gesamten Drehimpulses in Hauptachsenrichtung;
- $P_i = \sum_g P_g \lambda_g I_a / I_g$ ($i = 1, 2$);
- p_i ($i = 1, 2$) Drehimpuls der Methylgruppe um Symmetrieachse;

¹ J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

² H. DREIZLER, Z. Naturforschg. **20 a**, 297 [1965].



λ_g ($g=a, b, c$) Richtungskosinus der Symmetrieachse der Methylgruppe, bezogen auf die Hauptträgheitsachsen des Moleküls;

$V_3, V_{12}, V_{12}', V_{12}''$ Entwicklungskoeffizienten des Hinderungspotentials;

s reduziertes Hinderungspotential;

$b_{v\sigma}$ Eigenwert der reduzierten Eigenwertgleichung eines tordierenden Oszillators (Einkreiselmolekül);

$b_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}$ Eigenwert der reduzierten Eigenwertgleichung zweier gekoppelter tordierender Oszillatoren;

$W_{v\sigma}^{(i)}$ Störsummen der Rotations-Torsionswechselwirkung für Einkreiselmoleküle;

$W_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}^{(i)}, W^{(i)}(I')$ Störsummen der Rotations-Torsionswechselwirkung für Zweikreiselmoleküle ohne Torsions-Torsionswechselwirkung;

$W_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}^{(l,n)}$ Störsummen der Rotations-Torsionswechselwirkung mit Torsions-Torsionswechselwirkung;

$E_{v\sigma} = \frac{3}{4} F b_{v\sigma}$.

Auswertung der Torsionsfeinstruktur von Rotationslinien im Torsionsgrundzustand

Im zugänglichen Frequenzbereich wurden einige recht geringe Aufspaltungen von $\Delta J=0$ -Linien gemessen, die in Tab. 1 aufgeführt sind. Große Bemühungen, auch $\Delta J=1$ -Linien in Multipletts aufzulösen, waren erfolglos. Die zugänglichen $\Delta J=1$ -Linien haben entweder eine zu geringe Aufspaltung oder sie sind zu intensitätsschwach, da das $\Delta\tau$ ihres Überganges zu groß ist.

Die aufgelösten $\Delta J=0$ -Linien treten sämtlich als gleichabständige Triplets auf. Das Intensitätsverhältnis der Satelliten, die durch die Spezies der Gruppe $C_3^- \times C_{3v}^+$ ³ gekennzeichnet werden, ist: $(E_a A_1 \oplus E_b A_1 \oplus A E) : (E_a E \oplus E_b E) : A A_1 = 1:2:1$.

Wir werteten die Aufspaltungen unter der sicher berechtigten Annahme aus, daß die Störsummen zweiter Ordnung $W_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}^{(2)}$ allein wesentlich sind. Andere Beiträge $W_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}^{(i)}$ ($i \neq 2$) und Beiträge der Torsions-Torsionswechselwirkung wurden vernachlässigt. Diese Verfahrensweise ist gleichwertig der Annahme, daß sich Triplettkomponenten gleicher Sym-

metriespezies dem Spektrum eines „quasi“-starren asymmetrischen Kreisel einordnen. Die Aufspaltungen entsprechen also Inkrementen von Rotationskonstanten. In unserem Fall, da nur $\Delta J=0$ -Linien aufgelöst werden, erhält man $\delta(A-C)/2$ und $\delta\kappa$. Die Verfahrensweise hat noch zur Voraussetzung, daß sich der bei hohem J vorhandene Zentrifugaleffekt kompensiert, wenn man die Inkremente bildet. Für die genannte zweite Näherung erhält man nach bekanntem Verfahren^{1,4} für die Aufspaltung

$$A A_1 - (E_a A_1 \oplus E_b A_1 \oplus A E) \\ \delta(A-C)/2 = F I_a^2 \left(\frac{\lambda_a^2}{I_a^2} - \frac{\lambda_c^2}{I_c^2} \right) (W_{00}^{(2)} - W_{01}^{(2)}), \quad (1a)$$

$$[(A-C)/2] \delta\kappa = F I_a^2 \left\{ 2 \frac{\lambda_b^2}{I_b^2} - \left(\frac{\lambda_a^2}{I_a^2} + \frac{\lambda_c^2}{I_c^2} \right) \right. \\ \left. - \kappa \left(\frac{\lambda_a^2}{I_a^2} - \frac{\lambda_c^2}{I_c^2} \right) \right\} \cdot (W_{00}^{(2)} - W_{01}^{(2)}), \quad (1b)$$

wobei schon die Störsummen $W_{v_1\sigma_1 v_2\sigma_2}^{(2)}$ auf die $W_{v\sigma}^{(2)}$ von Einkreiselmolekülen zurückgeführt⁵ wurden. Der numerischen Auswertung wurden die Rotationskonstanten A und C , die Trägheitsmomente I_g und die Richtungskosinus λ_g entsprechend der r_0 -Struktur von⁶ $(CH_3)_2SO$ zugrunde gelegt. Mit dem Trägheitsmoment I_a , das ebenfalls auf der genannten r_0 -Struktur basiert, ergeben sich auch die reduzierten inversen Trägheitsmomente F und F' . (F' wurde, wie gesagt, vernachlässigt.) Die Ergebnisse für das reduzierte Hinderungspotential s und das Hinderungspotential V_3 sind zusammen mit den in (1a) und (1b) eingehenden Daten in Tab. 2 zusammengestellt.

Der Unterschied beider Potentialwerte dürfte wohl in der der verwendeten r_0 -Struktur zugrunde

| Übergang | Linien-Frequenz MHz | Abstand der äußeren Satelliten $A A_1 - (E_a A_1 \oplus E_b A_1 \oplus A E)$ MHz |
|--|------------------------|---|
| 16 _{16,0} —16 _{13,3} | 35723,056 | 0,344 |
| 17 _{17,0} —17 _{14,3} | 38031,216 | 0,386 |
| 19 _{19,0} —19 _{18,1} | 19269,607 | 0,250 |
| 20 _{20,0} —20 _{19,1} | 20587,575 | 0,258 |
| 21 _{21,0} —21 _{20,1} | 21881,036 | 0,244 |

Tab. 1. Linien mit Torsionsfeinstruktur, die zur Bestimmung des Hinderungspotentials aus dem Torsionsgrundzustand $v_1=v_2=0$ verwendet wurden.

³ H. DREIZLER, Z. Naturforschg. **16a**, 1354 [1961].

⁴ M. L. SAGE, J. Chem. Phys. **35**, 142 [1961], Formel (16).

⁵ L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961], Tab. III.

⁶ H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforschg. **19a**, 512 [1964].

| s | 82,0 | 80,2 |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------|
| V_3 | 2940 cal/Mol | 2870 cal/Mol |
| $\delta(A-C)/2$ | 1,953 kHz | — |
| $[(A-C)/2] \delta\alpha$ | — | — 2,063 kHz |
| $A = 7036,534$ MHz | $I_a^* = 71,84375$ AMUÅ ² | |
| $B = 6910,763$ MHz | $I_b = 73,15125$ AMUÅ ² | |
| $C = 4218,782$ MHz | $I_c = 119,82867$ AMUÅ ² | |
| $\lambda_a = 0,7454$ | $I_\alpha = 3,158$ AMUÅ ² | |
| $\lambda_b = 0,5639$ | $F = 167030$ MHz | |
| $\lambda_c = 0,3556$ | $F' = -1283$ MHz | |

Tab. 2. Hinderungspotential, berechnet aus der Feinstruktur von Rotationslinien im Torsionsgrundzustand. Die Werte der ersten Spalte sind aus $\delta(A-C)/2$, die der zweiten Spalte aus $[(A-C)/2] \delta\alpha$ bestimmt. Im unteren Teil der Tabelle sind die übrigen in (1) eingehenden Größen⁶ angegeben.
(* Umrechnungsfaktor $5,05531 \cdot 10^5$ MHz · AMUÅ²)

liegenden Annahme bedingt sein, daß die SC-Bindung kollinear zur Symmetrieachse der Methylgruppe ist. Durch die Annahme einer „abgeknickten“, aber noch C_3 -symmetrischen Methylgruppe, wie sie bei derartigen Molekülen schon häufiger angenommen und nachgewiesen wurde^{1, 7–10}, ließe sich der Unterschied beseitigen¹¹. Wären auch noch $\Delta J = 1$ -Linien auflösbar, so hätte man mit dem resultierenden $\delta(A+C)/2$, das in der Größe von 3 kHz liegen dürfte, genaue Meßgrößen, um das reduzierte Hinderungspotential s und zusätzlich die Richtungskosinus λ_g ¹ zu bestimmen.

Rotationsspektren torsions- und schwingungsangeregter Zustände

Die im vorhergehenden Abschnitt gebrachte Analyse der Torsionsfeinstruktur wurde beträchtlich durch die geringe Aufspaltung der Linien erschwert und eingeschränkt. Das Rotationsspektrum von $(CH_3)_2SO$ zeigte aber weitere Multipletts mit Aufspaltungen in der Größe von MHz, die sich allerdings nicht in die in Tab. 1 verwendete und früher gefundene Zuordnung⁶ einfügten.

Eine umfangreiche Untersuchung von Linien, die als schwächere Satelliten schon untersuchte Linien umgeben, resultierte in der Zuordnung von fünf Rotationsspektren, die wir torsions- und schwingungsangeregten Zuständen zuschrieben. Sie sind

in Tab. 3 aufgeführt. Die Zuordnung der Rotationsübergänge stützte sich auf die Untersuchung der STARK-Effekte, die fast gleich den STARK-Effekten der zugehörigen Linien im Torsions- und Schwingungsgrundzustand sind. Weiter ordneten sich die Linien in das Schema eines starren, oder bei höherem J in das Schema eines zentrifugalverzerrten asymmetrischen Kreisels ein. Die Rotationskonstanten, die in Tab. 4 angegeben werden, resultieren aus einer optimalisierenden Berechnung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate. Es wurden nur Linien mit $J \leq 3$, in Tab. 3 mit rc gekennzeichnet, verwendet, um einen möglichst geringen Einfluß der Zentrifugalaufweitung zu haben. In der in Tab. 4 angeführten Standardabweichung $\sigma = \left(\sum_{j=1}^4 (\delta\nu_j)^2 / q \right)^{1/2}$ ($\delta\nu_j$ = Differenz zwischen gemessener und berechneter Linienfrequenz, q Linienanzahl) mischt sich der Einfluß der Zentrifugalaufweitung und der Meßfehler der Linienfrequenz¹².

Die Zuordnung des Torsions- oder Schwingungszustandes geschah durch vergleichende Intensitätsmessungen. Die experimentelle Methode lehnte sich an die von ESBITT und WILSON¹³ beschriebene an. Beim Vergleich wurden jeweils zwei Linien alternierend registriert. Zur Auswertung wurden die Linien planimetriert, wobei der größte Fehler durch die schwierige Wahl der Basislinie bedingt war. Zusätzlich ist die registrierte Linienkontur bei schwachen Satelliten durch unvermeidliches Rauschen des Spektrographen und durch kleinere Linien in der Nähe deformiert. Weiter bereitete der stetig ansteigende Druck in der Absorptionszelle, vermutlich durch Zersetzung der Substanz hervorgerufen, Schwierigkeiten. Bei der Liniendichte des Spektrums, dem erforderlichen Abstand von größeren Nachbarlinien und einem nicht zu großen Abstand der zu vergleichenden Linien war die Auswahl stark eingeschränkt. Die von ESBITT und WILSON gegebene Fehlerdiskussion scheint uns für unseren Fall zu optimistisch. Die verglichenen Linien, deren Intensitätsverhältnis und die daraus unter Voraussetzung einer BOLZMANN-Verteilung berechenbare Schwingungsfrequenz sind in Tab. 5 angegeben. Die Spalte „Schwingungs-

⁷ L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961].

⁸ H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17 a**, 712 [1962].

⁹ R. PETER u. H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **20 a**, 301 [1965].

¹⁰ P. H. KASAI u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. **30**, 1096 [1959].

¹¹ Wir hoffen, daß die r_s -Struktur, die zur Zeit bestimmt wird, einen solchen Knickwinkel ergibt.

¹² Ein Vergleich der Rotationskonstanten in Tab. 2 und Tab. 4, Spalte „Grundzustand“, zeigt geringe Abweichungen. Sie sind darauf zurückzuführen, daß bei der optimalisierenden Berechnung der Rotationskonstanten in Tab. 4 eine größere Zahl von Linien verwendet wurde.

¹³ A. S. ESBITT u. E. B. WILSON JR., Rev. Sci. Instrum. **34**, 901 [1963].

| Übergang | b | c Torsion $v_1 v_2 = 01, 10$ | d sym. CSC def. | e antisym. CSO def. | f sym. CSO def. |
|-------------------------|-------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| $2_{02} - 2_{11}$ | 8062,127 rc | 8013,568 rc | 8124,520 rc | 8032,285 rc | 8094,405 rc |
| $3_{12} - 3_{21}$ | 7887,224 rc | 7806,939 rc | 7912,696 rc | 7861,431 rc | 7923,707 rc |
| $4_{22} - 4_{31}$ | 7677,675 | 7566,152 | | 7656,043 | 7718,508 |
| $5_{32} - 5_{41}$ | | 7319,584 | | | |
| $9_{72} - 9_{81}$ | | 6934,429 | | | |
| $10_{82} - 10_{91}$ | | 7136,668 | | | |
| | | 7137,228 | | | |
| | | 7137,780 | | | |
| $11_{92} - 11_{10,2}$ | 7134,072 | 7504,259 | | | |
| | 7134,442 | 7505,148 | | | |
| | 7134,801 | 7506,028 | | | |
| $12_{10,2} - 12_{11,1}$ | | 8052,722 | | | |
| | | 8053,951 | | | |
| | | 8055,170 | | | |
| $13_{11,2} - 13_{12,2}$ | 7917,470 | 8792,772 | | | |
| | 7918,260 | 8794,498 | | | |
| | 7919,110 | 8796,242 | | | |
| $14_{12,2} - 14_{13,1}$ | 8539,273 | 9728,552 | | | |
| | 8540,446 | 9730,785 | | | |
| | 8541,606 | 9732,855 | | | |
| | | 9733,121 | | | |
| $15_{13,2} - 15_{14,1}$ | 9322,410 | | | | |
| | 9323,876 | | | | |
| | 9325,402 | | | | |
| $2_{12} - 2_{21}$ | 8449,661 rc | 8482,864 rc | 8606,872 rc | 8410,26 st rc | 8470,954 n rc |
| $3_{22} - 3_{31}$ | 8648,617 rc | 8724,900 | | | |
| | | 8725,237 rc | 8856,948 rc | 8604,204 rc | 8664,765 n rc |
| | | 8725,568 v | | | |
| $4_{32} - 4_{41}$ | 8915,139 | 9050,067 st | | | |
| | 8915,403 v | 9050,552 | 9190,160 n | 8864,212 | 8923,960 |
| | 8915,675 | 9050,943 | | | |
| $5_{42} - 5_{51}$ | 9250,722 | 9459,559 | | | |
| | 9251,078 v | 9460,134 v | 9611,159 st | 9191,324 n | |
| | 9251,439 | 9460,715 | | | |
| $6_{52} - 6_{61}$ | 9656,088 | — st | | | |
| | 9656,580 v | 9955,3 | 10120,035 | 9586,251 | 9643,931 |
| | 9657,065 | 9956,0 | | | |
| $7_{62} - 7_{71}$ | 10131,979 | 10535,417 | | | |
| | 10132,588 v | 10536,320 v | 10720,559 | 10050,334 | |
| | 10133,205 | 10537,240 | | | |
| $8_{72} - 8_{81}$ | 10678,492 | 11201,851 | | | |
| | 10679,238 | 11202,947 | | 10583,070 | |
| | 10679,957 | 11203,848 | | | |
| | | 11204,260 | | | |
| $9_{82} - 9_{91}$ | 11295,075 | | | | |
| | 11295,950 | | | 11186,984 | |
| | 11296,805 | | | | |
| $0_{00} - 1_{11}$ | 11243,342 n rc | 11248,332 n rc | 11252,950 rc | 11265,075 rc | 11258,750 |
| $1_{10} - 2_{21}$ | 25303,368 rc | 25324,300 n rc | 25374,930 rc | 25333,453 rc | 25342,459 rc |
| $1_{01} - 2_{12}$ | 19670,273 rc | 19669,005 rc | 19636,960 rc | 19726,648 rc | 19694,925 rc |
| $1_{11} - 2_{02}$ | 19534,697 rc | 19503,567 rc | 19466,573 rc | 19594,548 n rc | 19563,289 rc |
| $2_{11} - 3_{22}$ | 33730,208 rc | 33744,444 | | | |
| | | 33744,743 rc | 33758,733 rc | 33794,950 n rc | 33777,955 n rc |
| | | 33745,032 v | | | |
| $2_{21} - 3_{12}$ | 33314,226 rc | 33233,828 n rc | 33233,338 rc | 33390,012 rc | 33374,408 rc |
| $3_{03} - 4_{14}$ | | 36434,264 | | | |
| $3_{21} - 4_{32}$ | 47855,615 | | | | |
| $3_{30} - 4_{41}$ | 53606,617 | 53695,756 | | | |
| | 53607,067 v | 53696,445 v | | | |
| | 53607,505 | 53697,128 | | | |

Tab. 3. Linienfrequenzen in MHz von fünf (b bis f) Rotationsspektren torsions- und schwingungsangeregter Zustände des Dimethylsulfoxyds. Triplettkomponenten in der Reihenfolge $A A_i, E E, (E_a A_i \oplus E_b A_i)$, $i=1$ für b -Satellit, $i=2$ für c -Satellit. Diese Zuordnung stützt sich auf die unterschiedliche Intensität, ist aber für die verwendete Näherung der Auswertung unwesentlich. Meßgenauigkeit ± 50 kHz, in ungünstigen Fällen (st) ± 100 kHz. rc Linie zur Bestimmung der Rotationskonstanten verwendet; v Aufspaltung der Linie zur Bestimmung des Hinderungspotentials verwendet; n nahe Nachbarlinie vorhanden; st störende Nachbarlinie vorhanden.

| | a | b | c | d | e | f |
|--------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------------|---------------------|-----------------|
| | Grund- zustand | Torsion | | sym. CSC def | antisym. CSO def | sym. CSO def |
| $(A + C)/2$ MHz | 5627,637 | 5621,685 | 5624,138 | 5626,487 | 5632,491 | 5629,654 |
| $(A - C)/2$ MHz | 1408,875 | 1408,280 | 1413,815 | 1434,535 | 1401,712 | 1411,975 |
| α | 0,91075 | 0,90711 | 0,88768 | 0,88616 | 0,90902 | 0,90994 |
| σ kHz | 91,5 | 112 | 164 | 190 | 86 | 142 |
| A MHz | 7036,512 | 7029,965 | 7037,953 | 7061,021 | 7034,204 | 7041,529 |
| B MHz | 6910,763 | 6899,155 | 6879,148 | 6897,719 | 6906,677 | 6914,370 |
| C MHz | 4218,761 | 4213,406 | 4210,324 | 4191,952 | 4230,779 | 4217,779 |
| I_a AMU \AA^2 | 71,84397 | 71,91088 | 71,82927 | 71,59460 | 71,86755 | 71,79279 |
| I_b AMU \AA^2 | 73,15126 | 73,27433 | 73,48744 | 73,28959 | 73,19454 | 73,11310 |
| I_c AMU \AA^2 | 119,82925 | 119,98156 | 120,06939 | 120,59560 | 119,48888 | 119,85715 |
| $(2)\alpha'_s$ MHz | — | — 6,547 | + 1,441 | + 24,619 | — 2,309 | + 5,017 |
| $(2)\beta'_s$ MHz | — | — 11,607 | — 31,614 | — 13,043 | — 4,086 | + 3,607 |
| $(2)\gamma'_s$ MHz | — | — 5,356 | — 8,438 | — 26,809 | + 12,017 | — 0,982 |

Tab. 4. Rotationskonstanten, Trägheitsmomente, Rotations-Schwingungswechselwirkungskonstanten für fünf (b bis f) Rotationsspektren torsions- und schwingungsangeregter Zustände des Dimethylsulfoxyds (σ vgl. Text).

frequenzen Intensität“ enthält die Ergebnisse einer ausgleichenden Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Zum Vergleich wurden in den folgenden Spalten die Schwingungsfrequenzen von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ aus dem IR- und RAMAN-Spektrum und deren Zuordnung nach HORROCKS und COTTON¹⁴ aufgeführt. Dabei wurde allerdings die Torsionsfrequenz aus einem reduzierten Hinderungspotential $s = 81,1$ (Mittelwert aus Grundzustand) berechnet, da sie von HORROCKS und COTTON nicht angegeben wurde¹⁵. Ein Vergleich gibt die in den Tab. 3 und 4 verwendete Zuordnung, die uns gesichert erscheint, zumal die Zuordnung der Torsionssatelliten zusätzlich durch deren Multipllettstruktur gestützt wird. Die Torsionssatelliten gehören zu zwei aus $v_1 v_2 = 01$ und $v_1 v_2 = 10$ gemischten Zuständen. Stets war der intensitätsstärkere der beiden Satelliten geringer aufgespalten als der intensitätsschwächere.

In Tab. 4 sind noch die Konstanten $(2)\alpha'_s$, $(2)\beta'_s$, $(2)\gamma'_s$ für die Wechselwirkung der Rotation und Schwingung in der Definition von CHUNG und PARKER¹⁶ gegeben. Sie werden aber in dieser Arbeit nicht weiter ausgewertet.

Auswertung der Torsionsfeinstruktur von Rotationslinien in angeregten Torsionszuständen

Für die Auswertung der Torsionsfeinstruktur von Rotationslinien torsionsangeregter Zustände, die bei Vernachlässigung der Torsions-Torsionswechselwirkung entartet sind, sind theoretische Vorarbeiten² geleistet. Es fehlen aber noch, wie gesagt, umfangreiche numerische Rechnungen. Deshalb entschlossen wir uns zu einer angenäherten Auswertung der Torsionsfeinstruktur, die wir jetzt beschreiben und später begründen.

Entsprechende Triplettkomponenten der beiden Torsionssatelliten (Tab. 3) ordnen sich bei niedrigem J gut in das Schema eines quasi-starren Kreisel ein. Satelliten, die als Quartetts erscheinen, wurden nicht einbezogen, da bei diesen Terme in P_x , P_y und P_z in die Aufspaltungen eingehen. Die verwendeten Linien sind in Tab. 3 mit v gekennzeichnet. Da sowohl $\Delta J = 0$ - als auch $\Delta J = 1$ -Linien aufgelöst wurden, war es möglich, die drei Inkremente δA , δB und δC für jeden der beiden Satelliten zu berechnen, die den Aufspaltungen

$$(E_a A_2 \oplus E_b A_2 \oplus A E) - A A_2$$

bzw.

$$(E_a A_1 \oplus E_b A_1 \oplus A E) - A A_1$$

entsprechen. Aus den Mittelwerten $\overline{\delta A}$, $\overline{\delta B}$ und $\overline{\delta C}$ wurden mit den noch zu begründenden Formeln

¹⁴ W. D. HORROCKS u. F. A. COTTON, Spectrochim. Acta **17**, 134 [1961].

¹⁵ Ein Übersichtsspektrum, freundlicherweise von der Firma Beckman Instruments mit einem IR 11 aufgenommen, brachte keinen Hinweis auf die Lage der Torsionsfrequenz im IR-Spektrum.

¹⁶ K. T. CHUNG u. P. M. PARKER, J. Chem. Phys. **38**, 8 [1963].

| a | | | | b | d | e | Schwingungs- frequenzen aus Intensität cm ⁻¹ | Schwingungs- frequenzen und Zuordnung nach ¹⁴ cm ⁻¹ |
|---|--|---|--|---|--|--|---|--|
| b | $3_{22}-3_{31}$ $3,66 \pm 3\%$ -27°C 222 | $3_{22}-3_{31}$ $3,25 \pm 8\%$ $+12,5^\circ\text{C}$ 236 | $2_{12}-2_{21}$ $3,85 \pm 14\%$ -27°C 231 | $2_{12}-2_{21}$ $3,80 \pm 6\%$ -24°C 232 | | | 207 | 212 aus $s = 81,1$ Torsion |
| c | $2_{12}-2_{21}$ $3,90 \pm 10\%$ $-24,5^\circ\text{C}$ 235 | $2_{12}-2_{21}$ $3,09 \pm 8\%$ $+13^\circ\text{C}$ 224 | | | | | Mittel: 219 231 | |
| d | $3_{22}-3_{31}$ $5,90 \pm 19\%$ $-25,5^\circ\text{C}$ 306 | | | | | | 303 | 308 ν_{12} sym. CSC def. |
| e | $3_{22}-3_{31}$ $7,04 \pm 4\%$ $-25,5^\circ\text{C}$ 336 | | | | $1_{01}-2_{12}$ $1,56 \pm 3\%$ $-39,5^\circ\text{C}$ 72 | | 347 | 333 ν_{23} antisym. CSO def. |
| f | $4_{32}-4_{41}$ $7,53 \pm 22\%$ $-25,5^\circ\text{C}$ 348 | | | | | $1_{01}-2_{12}$ $1,22 \pm 6\%$ -40°C 31 | 363 | 382 ν_{11} sym. CSO def. |

$$\begin{aligned}\overline{\delta A} &= F I_a^2 \lambda_a^2 \Delta W^{(2)} / I_a^2, \\ \overline{\delta B} &= F I_a^2 \lambda_b^2 \Delta W^{(2)} / I_b^2, \\ \overline{\delta C} &= F I_a^2 \lambda_c^2 \Delta W^{(2)} / I_c^2\end{aligned}\quad (2)$$

das reduzierte Hinderungspotential s berechnet, wobei in der verwendeten Näherung:

$$\begin{aligned}\Delta W^{(2)} &\approx W^{(2)}(E_a A_2 \oplus E_b A_2 \oplus A E) - W^{(2)}(A A_2) \\ &= W^{(2)}(E_a A_1 \oplus E_b A_1 \oplus A E) - W^{(2)}(A A_1) \\ &= (W_{01}^{(2)} + W_{11}^{(2)}) - (W_{00}^{(2)} + W_{10}^{(2)}). \quad (2a)\end{aligned}$$

Zuvor wurden mit Hilfe von drei Beziehungen, die aus (2) folgen,

$$\overline{\delta A} / \overline{\delta B} = \lambda_a^2 I_b^2 / \lambda_b^2 I_a^2 \quad (\text{zyklisch}) \quad (3)$$

die drei Richtungskosinus λ_g und damit F bestimmt. Das Ergebnis ist in Tab. 6 zusammengestellt. Die übrigen eingehenden Daten sind aus Tab. 2 entnommen. Leider mußte für I_a der gleiche Wert wie im Torsionsgrundzustand verwendet werden, da der Wert für angeregte Torsionszustände schwierig bestimmbar ist.

Versuchsweise berechneten wir aus den Richtungskosinus λ_g , die aus dieser Torsionsanalyse folgen, einen Knickwinkel δ zwischen der Symmetrieachse der weiterhin als C_3 -symmetrisch angenommenen Methylgruppe und der SC-Bindung. Es folgt $\delta \approx 5^\circ$ bezogen auf die r_0 -Struktur. Die Abweichung ist vollständiger beschrieben durch den Knickwinkel $\delta \approx 5^\circ$ in der SC(3 H)-Ebene und den Diederwinkel $\delta' \approx 66^\circ$ zwischen der CSC- und der SC(3 H)-Ebene (Abb. 1), wobei (3 H) der Schwerpunkt der drei Methylwasserstoffe ist. Durch die Abknickung neigen sich die Methylgruppen dem Sauerstoffatom zu. Der Abstand des Schwerpunkts der drei Wasserstoffatome vom Sauerstoffatom ist um $0,015 \text{ \AA}$ gegenüber dem Abstand ohne Abknickung verkürzt. Wegen der verwendeten Näherungen geben wir diese Betrachtungen nur mit Vorbehalt.

Die Ableitung der Formel (2) basiert auf dem HAMILTON-Operator, der üblicherweise für ein Mole-

Tab. 5. Intensitätsvergleich von Rotationslinien im Torsions- und Schwingungsgrundzustand (a) mit Rotationslinien in torsionsangeregten Zuständen (b, c) und schwingungsangeregten Zuständen (d, e, f). In jedem Block sind übereinander angegeben: Rotationsübergang, Intensitätsverhältnis und gemittelter Fehler, Temperatur, Abstand der verglichenen Schwingungs- bzw. Torsionsniveaus in cm^{-1} . Die Spalte: „Schwingungsfrequenzen aus Intensität“ gibt das Ergebnis einer optimalisierenden Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die letzte Spalte gibt Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen nach ¹⁴. Die Torsionsfrequenz wurde aus der Torsionsfeinstruktur im Rotationsspektrum des Torsionsgrundzustandes berechnet (Mittelwert).

| | |
|------------------------------|---|
| $s = 81,4$ | $\delta A_{b\text{-sat}} = 178,7 \text{ kHz}$ |
| $V_3 = 2915 \text{ cal/Mol}$ | $\delta B = 78,7 \text{ kHz}$ |
| $\lambda_a = 0,7668$ | $\delta C = 9,6 \text{ kHz}$ |
| $\lambda_b = 0,4942$ | $\delta A_{c\text{-sat}} = 110,1 \text{ kHz}$ |
| $\lambda_c = 0,4097$ | $\delta B = 37,0 \text{ kHz}$ |
| | $\delta C = 20,0 \text{ kHz}$ |
| $F = 166924 \text{ MHz}$ | $\overline{\delta A} = 144,4 \text{ kHz}$ |
| | $\overline{\delta B} = 57,8 \text{ kHz}$ |
| | $\overline{\delta C} = 14,8 \text{ kHz}$ |

Tab. 6. Hinderungspotential, berechnet aus der Feinstruktur von Rotationslinien zweier torsionsangeregter Zustände (b -Satellit, c -Satellit). Die Richtungskosinus wurden mit (3) bestimmt. Alle übrigen nicht aufgeführten Werte wie in Tab. 2.

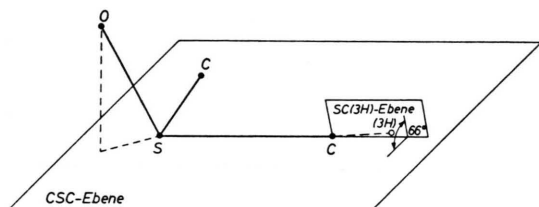


Abb. 1. Knickwinkel zwischen der Symmetrieachse C — (3 H) der als C_3 -symmetrisch angenommenen Methylgruppe und der SC-Bindung. Die Länge von C — (3 H) ist der Deutlichkeit wegen um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

kül mit zwei gehindert drehbaren äquivalenten Gruppen wie folgt angenommen wird¹⁷.

$$\begin{aligned}
 H = & H_r + F(p_1 - P_1)^2 + F(p_2 - P_2)^2 \\
 & + F' \{ (p_1 - P_1)(p_2 - P_2) + (p_2 - P_2)(p_1 - P_1) \} \\
 & + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha_2) \\
 & + V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 \\
 & + V_{12}' \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \\
 & + V_{12}'' (\cos 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \pm \cos 3\alpha_2 \sin 3\alpha_1),
 \end{aligned} \quad (4)$$

wobei der Term mit V_{12}'' nur ungleich Null ist, wenn die internen Rotationsachsen nicht in einer Hauptachsebene des Moleküls liegen¹⁸, + gilt bei C_{2v} , - bei C_{1v} -Konfigurationssymmetrie.

In Abb. 3 wird jetzt schrittweise ein Termschema für die beiden torsionsangeregten Zustände $v_1 = 1$, $v_2 = 0$; $v_1 = 0$, $v_2 = 1$ ohne Berücksichtigung der Rotationsenergie (H_r) und der Rotations-Torsionswechselwirkungsenergie, also Operatoren der Form $p_i p_j + p_j p_i$ ($i, j = 1, 2$) aufgebaut.

Im ersten Schritt sei $V_{12} = V_{12}' = V_{12}'' = 0$, $F' = 0$. Das System besteht also aus zwei äquivalenten, ge-

| | $A_2 A_1$ | $A_1 A_2$ | $A_2 E$ | $A_1 E$ | $E A_1$ | $E A_2$ | EE | EE |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------|----------------|
| $A_2 A_1$ | (E, V_{12}, V_{12}') | 0 | | | | | | |
| $A_1 A_2$ | 0 | (E, V_{12}, V_{12}') | | | | | | |
| $A_2 E$ | | | (E, V_{12}, V_{12}') | 0 | | | | |
| $A_1 E$ | | | 0 | (E, V_{12}, V_{12}') | | | | |
| $E A_1$ | | | | | (E, V_{12}, V_{12}') | 0 | | |
| $E A_2$ | | | | | 0 | (E, V_{12}, V_{12}') | | |
| EE | | | | | | | (E, V_{12}) | (F, V_{12}') |
| EE | | | | | | | (F, V_{12}) | (E, V_{12}) |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |

Abb. 2. Matrix der 18 Subniveaus des $v_1 v_2 = 01$ - und 10 -Torsionsniveaus zweier gekoppelter tordierender Oszillatoren. E, F', V_{12}, V_{12}' kennzeichnen Beiträge zum gleichen Matrixelement entsprechend dem HAMILTON-Operator (4). Eigenfunktionen sind nach⁵ (Tab. I) gewählt. Die Submatrizen 2 und 3 stehen für zwei, die Submatrix 4 für vier identische Submatrizen (Entartung der Eigenfunktionen) symbolisiert durch die mehrfache Umrandung.

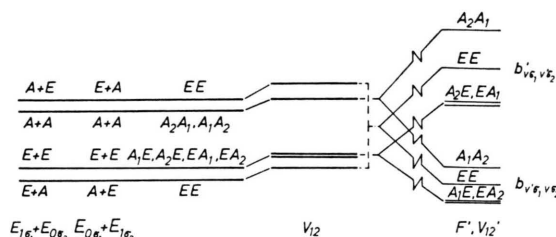


Abb. 3. Ausschnitt ($v_1 v_2 = 01$ und 10) aus dem Torsionstermschema eines Zweikreiselmoleküls mit schrittweiser Hinzunahme der Torsions-Torsionswechselwirkung (V_{12} ; $F' + V_{12}'$). Die Niveaus sind den Spezies der C_3 - bzw. der $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ -Gruppe entsprechend bezeichnet. Je nach der Größe von F' und V_{12}' kann bei den oberen oder unteren Niveaus die Reihenfolge umgekehrt sein. — — — — Andeutung der Mischung von Eigenfunktionen. Schema nicht maßstabsgerecht. [Beim $(CH_3)_2S$ nach²⁰ Abstand der linken Niveaus $\sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$, der rechten Niveaus $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$.]

trennt tordierenden Oszillatoren. Es besitzt vier entartete Torsionsniveaus, gekennzeichnet durch deren Symmetriespezies A und E für Einkreiselmoleküle und die Symmetriespezies der Invarianzgruppe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ ¹⁹ des vollständigen HAMILTON-Operators (4). Je nach der Konfigurationssymmetrie des betrachteten Moleküls sind eventuell Untergruppen

¹⁷ D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

¹⁸ R. PETER, Dissertation, Freiburg 1965.

¹⁹ R. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

²⁰ K. D. MÖLLER u. H. G. ANDRESEN, J. Chem. Phys. **37**, 1800 [1962].

von $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ heranzuziehen, deren Spezies zu denen von $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ korreliert sind³. In den Submatrizen für die betrachteten Niveaus, die mit Hilfe der symmetrisierten Eigenfunktionen aufgespannt werden (⁵, Tab. I), sind zunächst nur die Diagonalelemente besetzt, in Abb. 2 mit E gekennzeichnet. In den Submatrizen 1, 2 und 3 sind die beiden Diagonalelemente jeweils einander gleich, in der Submatrix 4 unterschiedlich.

Im nächsten Schritt setzen wir $V_{12} \neq 0$. Damit werden die Diagonalelemente durch zwei neue Summanden ergänzt. Sie sind in der Submatrix 1 einander gleich, in den Submatrizen 2, 3 und 4 besonders bei hohem reduzierten Hinderungspotential s jeweils vernachlässigbar unterschiedlich. Diesem Schritt entspricht eine Verschiebung der Terme in Abb. 3.

In einem letzten Schritt setzen wir $V_{12}' \neq 0$ und $F' \neq 0$. Dadurch kommen in die Diagonalelemente der Submatrizen 1, 2 und 3 je zwei dem Betrage nach gleiche durch Vorzeichen unterschiedliche Beiträge, in die Submatrix 4 außerdiagonale Elemente. V_{12}'' bringt keine Elemente in die betrachteten Submatrizen. Es resultiert eine Aufspaltung, bei den EE -Niveaus nach einer Mischung der Zustände nach dem Typ $\langle v \sigma_1 v' \sigma_2 | \pm i \langle v' \sigma_1 v \sigma_2 |$. Die Aufspaltungen $(A_2 A_1 - A_1 A_2)$, $(EE - EE)$, $(A_2 E - A_1 E)$ und $(E A_1 - E A_2)$ sind geringfügig *unterschiedlich*. Da der unbekannte Potentialparameter V_{12}' eingeht, läßt sich die Reihenfolge der Größe der Aufspaltungen verschiedener Spezies $(I_i - I_j)$ nicht von vornherein angeben. Deutlich ist aber die Trennung in zwei Gruppen von vier eng benachbarten Niveaus. Diese Tatsache ist für das weitere allein wesentlich. Rotationslinien in diesen Torsionszuständen lassen zwei sichtbar unterschiedliche Intensitäten infolge

unterschiedlicher Besetzung erwarten. (Die Intensität der b -Satelliten ist größer als die Intensität der c -Satelliten.)

Auf jedem der Torsionsniveaus ist ein durch die Rotations-Torsionswechselwirkung unterschiedlich modifiziertes Rotationstermschema aufgebaut, aber in Abb. 3 nicht mehr eingezeichnet. Deshalb treten im Rotationsspektrum zwei unterschiedliche Quartetts, bei geringer Auflösung Triplets für jeden Rotationsübergang auf. — Die Diskussion von MYERS und WILSON¹⁹ (speziell Seite 189), die an Stelle der beiden Quartetts bzw. Triplets ein Quintett voraussagten, ist nicht für unseren Fall gedacht, da dort $V_{12} = 0$ und $F' = 0$ vorausgesetzt wurde. Der effektive HAMILTON-Operator der Rotationsenergie hat die Form

$$H_{JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = H_r + F \sum_{l,n} W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)} (P_1^l P_2^n + P_2^n P_1^l) / 2, \quad (5)$$

wobei die $W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)}$ in komplizierter Weise auch von den Operatoren mit den Koeffizienten F' , V_{12} und V_{12}' beeinflusst sind. Die im Grenzfall zweier getrennt tordierender Oszillatoren guten Quantenzahlen $v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2$ werden weiter als Bezeichnung verwendet. Vom zweiten Anteil wollen wir als Näherung nur Anteile in P_g^2 ($g = x, y, z$) berücksichtigen, da sich unsere Triplettkomponenten in das Spektrum eines quasistarren Kreiselns einfügen. Diese Operatoren P_g^2 sind mit den Koeffizienten $W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)}$ mit $n + l = 2$ verbunden.

Nach der verallgemeinerten „Bootstrap“-Methode² kann man die Eigenwerte b der reduzierten Eigenwertgleichung zweier gekoppelter tordierender Oszillatoren in einer zweidimensionalen FOURIER-Reihe darstellen, wobei die ω_{rs} nur von den $v_1 v_2$, aber nicht von $\sigma_1 \sigma_2$ abhängen.

$$b_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2} = \sum_{r,s=0}^{\infty} \{ \omega_{rs} \cos r(\Theta_1 - \Theta_{10}) \cos s(\Theta_2 - \Theta_{20}) + \overline{\omega_{r,s}} \sin r(\Theta_1 - \Theta_{10}) \sin s(\Theta_2 - \Theta_{20}) \} \quad (6)$$

mit $\Theta_i = -2\pi K I_{ai} / 3 I_c$ und $\Theta_{i0} = -2\pi \sigma_i / 3$.

Mit spezifiziertem Θ_{i0} , nämlich $\Theta_{i0} = 0$ für $\sigma_i = 0$ und $\Theta_{i0} = \mp 2\pi/3$ für $\sigma_i = \pm 1$, ergibt sich an der Stelle $\Theta_1 = \Theta_2 = 0$, wenn die Reihe abgebrochen wird:

$$\begin{aligned} b_{v_1 0 v_2 0} & \Big|_{\Theta_i=0} = \omega_{00} + 2 \omega_{01} + \omega_{11} + \dots, \\ b_{v_1 0 v_2 1} & \Big|_{\Theta_i=0} = \omega_{00} + \frac{1}{2} \omega_{01} - \frac{1}{2} \omega_{11} + \dots, \\ b_{v_1 1 v_2 1} & \Big|_{\Theta_i=0} = \omega_{00} - \omega_{01} + \frac{1}{4} \omega_{11} + \frac{3}{4} \overline{\omega_{11}} + \dots, \\ b_{v_1 1 v_2 -1} & \Big|_{\Theta_i=0} = \omega_{00} - \omega_{01} + \frac{1}{4} \omega_{11} - \frac{3}{4} \overline{\omega_{11}} + \dots. \end{aligned} \quad (7)$$

Aufgelöst erhält man für dieses $v_1 v_2$ -Torsionsniveau:

$$\begin{aligned}\omega_{00} &= (b_{v_1 0 v_2 0} + 4 b_{v_1 0 v_2 1} + 2 b_{v_1 1 v_2 1} + 2 b_{v_1 1 v_2 -1})/9, \\ \omega_{01} &= (2 b_{v_1 0 v_2 0} + 2 b_{v_1 0 v_2 1} - 2 b_{v_1 1 v_2 1} - 2 b_{v_1 1 v_2 -1})/9, \\ \omega_{11} &= (4 b_{v_1 0 v_2 0} - 8 b_{v_1 0 v_2 1} + 2 b_{v_1 1 v_2 1} + 2 b_{v_1 1 v_2 -1})/9, \\ \bar{\omega}_{11} &= (6 b_{v_1 1 v_2 1} - 6 b_{v_1 1 v_2 -1})/9,\end{aligned}\quad (8)$$

wobei $|\theta_i=0$ der Kürze wegen weggelassen wurde.

Nach der gleichen Methode erhält man

$$F \cdot W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)} = \frac{(-1)^{l+n}}{l! n!} \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{l+n} \cdot \frac{9}{4} F \frac{\partial^{(l+n)} b_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}}{\partial \Theta_{10}^l \partial \Theta_{20}^n} \Big|_{\Theta_i=0}, \quad (9)$$

also mit vernachlässigten ω_{11} und $\bar{\omega}_{11}$

$$F W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(2,0)} \approx -\frac{\pi^2}{2} F \omega_{10} \cos \Theta_{10}, \quad F W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(1,1)} \approx 0, \quad F W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(0,2)} \approx -\frac{\pi^2}{2} F \omega_{01} \cos \Theta_{20}. \quad (10)$$

Der Unterschied im Abstand der Rotationsterme in den vier Torsionstermschemata $v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2$, der im Rotationsspektrum die Aufspaltung in Multipletts bewirkt, ist durch die verschiedenen Werte von $W_{v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2}^{(l,n)}$ für verschiedene $\sigma_1 \sigma_2$ -Kombinationen bedingt. Die Aufspaltung zwischen einem $(A_1 E \oplus E A_2)$ - und $A_1 A_2$ -Rotationsterm ist also proportional

$$F(W_{v_1 1 v_2 1}^{(0,2)} - W_{v_1 0 v_2 0}^{(0,2)}) P_1^2 + F(W_{v_1 1 v_2 1}^{(1,1)} - W_{v_1 0 v_2 0}^{(1,1)}) (P_1 P_2 + P_2 P_1)/2 + F(W_{v_1 1 v_2 1}^{(0,2)} - W_{v_1 0 v_2 0}^{(0,2)}) P_2^2 \quad (11)$$

$$\approx \frac{3}{4} \pi^2 F \omega_{10} (P_1^2 + P_2^2);$$

wobei in (10) $\Theta_{i0}=0$ für $\sigma_i=0$, $\Theta_{i0}=\mp 2\pi/3$ für $\sigma_i=\pm 1$ und $\omega_{01}=\omega_{10}$ wegen der Äquivalenz der tordierenden Gruppen gesetzt wurde.

Ein analoger Ausdruck gilt für die Aufspaltung zwischen einem $(A_2 E \oplus E A_1)$ - und $A_2 A_1$ -Niveau. (Wegen der unterschiedlichen Größen zusätzlich mit ' gekennzeichnet, um darauf aufmerksam zu machen, daß $v_1 v_2$ keine guten Quantenzahlen mehr sind.)

Das Mittel M der Aufspaltungen im Rotationsspektrum ist also proportional:

$$M \sim \frac{3}{4} \pi^2 F \frac{1}{2} (\omega_{01} + \omega_{01}') (P_1^2 + P_2^2) \\ = \frac{\pi^2}{12} F \{ (b_{0010} + b'_{1000}) + (b_{0011} + b'_{1001}) - (b_{0111} + b'_{1101}) - (b_{011-1} + b'_{110-1}) \} (P_1^2 + P_2^2), \quad (12)$$

mit den Indizes $v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2$ der Eigenwerte b . Durch die Mittelung hebt sich der Einfluß der Torsions-Torsions-Wechselwirkungsterme F' und V_{12}' heraus, die sich in der hier verwendeten Näherung in einer symmetrischen Aufspaltung der Torsionsniveaus bemerkbar machte.

Vernachlässigt man noch den Unterschied in der Verschiebung der Torsionsterme durch den Potentialkoeffizienten V_{12} , setzt also

$$b_{v \sigma_1 v' \sigma_2} + b_{v' \sigma_1 v \sigma_2} \\ = 2(b_{v \sigma_1} + b_{v' \sigma_2} + b_{v' \sigma_1} + b_{v \sigma_2}) + c_{vv'}, \quad (13)$$

mit $b_{v \sigma_i}$ den Eigenwerten der reduzierten Eigenwertgleichung eines tordierenden Oszillators (Einkreiselmolekül) und $c_{vv'} = c_{v'v}$ unabhängig von $\sigma_1 \sigma_2$, so erhält man mit der bekannten Beziehung $b_{v1} = b_{v-1}$:

$$M \sim \frac{\pi^2}{4} F \{ (b_{00} + b_{10}) - (b_{01} + b_{11}) \} (P_1^2 + P_2^2), \quad (14)$$

da sich die $c_{vv'}$ aufheben.

Mit der „Bootstrap“-Methode für Einkreiselmoleküle²¹ ergibt sich endlich

$$M \sim \frac{3}{8} \pi^2 F \{ \omega_1^{v=0} + \omega_1^{v=1} \} (P_1^2 + P_2^2), \\ M \sim \frac{1}{2} F \{ (W_{01}^{(2)} + W_{11}^{(2)}) \\ - (W_{00}^{(2)} + W_{10}^{(2)}) \} (P_1^2 + P_2^2), \quad (15)$$

woraus (2) folgt, wenn man die Definition der P_i bedenkt und gemischte Glieder der Art $P_x P_y$ vernachlässigt.

Abschätzung des Hinderungspotentials aus Intensitätsmessungen

Eine dritte Bestimmung des Hinderungspotentials kann mit Hilfe der in Tab. 5 angegebenen Intensitätsverhältnisse der Rotationslinien im Torsionsgrundzustand und angeregten Torsionszuständen

²¹ Vgl. ¹⁷, Gln. (22) und (24 b).

durchgeführt werden. Sie ist allerdings mit den größeren Fehlern der Intensitätsmessung behaftet, weshalb wir ihr ein geringes Gewicht geben.

Wendet man die Formeln (13) von MÖLLER und ANDRESEN²⁰ an, indem man mit den Torsionsfrequenzen aus Tab. 5, Spalte „Schwingungsfrequenzen aus Intensität“, ein Termschema aufbaut, so erhält man²²

$$s = 84,4 \quad \text{oder} \quad V_3 = 3070 \text{ cal/Mol},$$

wobei F aus Tab. 2 und die Vernachlässigung $V_{12} = V_{12}'' = 0$ verwendet wurde.

Weiter gibt der Abstand der beiden angeregten Torsionsniveaus eine Abschätzung für V_{12}'

$$V_{12}' = 208 \text{ cal/Mol},$$

wobei F' aus Tab. 2 und $s = 81,1$ verwendet wurde, da wir dem s -Wert aus der Torsionsfeinstruktur mehr vertrauen.

²² Alle numerischen Werte von $b_{v\sigma}$ und $W_{v\sigma}^{(2)}$, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind der Tabelle von M. HAYASHI und L. PIERCE, *Tables for the Internal Rotation Problem*, Notre Dame, Indiana 1963, entnommen.

Bedenkt man die Schwierigkeiten bei der Analyse der Torsionsfeinstruktur, so ist die Übereinstimmung der Potentialwerte aus Tab. 2 und 6 gut. Die Ablage des Wertes, der aus dem Intensitätsvergleich folgt, ist aus den experimentellen Umständen verständlich.

Nicht berücksichtigt wurde der Einfluß anderer Normalschwingungen auf die Torsionsfeinstruktur. Diese Annahme wurde bisher bei fast allen derartigen Analysen des einfacheren Modells wegen gemacht. Wegen dieser Vernachlässigung könnten genaueren Analysen, die allein auf einem Molekülmodell mit zwei Torsionsfreiheitsgraden basieren, noch nicht übersehbare Schwierigkeiten erwachsen.

Wir danken unserem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. MAIER, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Herrn Dr. H. D. RUDOLPH und den Mitarbeitern der mikrowellenspektroskopischen Gruppe danken wir für anregende Diskussionen, Frl. M. HAAS für Hilfe bei den Meßarbeiten. — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft gewährte uns dankenswerterweise großzügige finanzielle Unterstützung.