

Torsionsfeinstruktur im Rotationsspektrum des Dimethylsulfids und internes Hinderungspotential

VON HELMUT DREIZLER UND HEINZ DIETER RUDOLPH

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. 17 a, 712—732 [1962]; eingegangen am 19. Mai 1962)

The microwave spectra of the three naturally occurring isotopic species of dimethyl sulfide have been recorded between 12 and 63 kmc/s. The lines of the common isotope and most of those of the two rarer isotopes are found to be split into triplets or quartets by the interaction of over-all and two-top internal rotation. The perturbation treatment of the top-frame coupling terms of this *two-top* internal rotation is extended to fourth order by a repeated application of a VAN-VLECK-transformation. The multiplet widths (torsional ground state) of 54 rotational transitions (J up to 12) of the common isotope are fitted with high precision (mean width 1.5 mc/s, rms error 12 kc/s) to the extended splitting formula; the multiplet widths of the ten resolved rotational transitions of the S^{34} -substituted isotope fit equally well. For high J the fourth order contribution may account for as much as a third of the total width. Parameters to be determined in the fitting process are the barrier potential V_3 of internal rotation and the angle ϑ between the CH_3 -symmetry axes and the z principal axis. Subsequently the moment of inertia I_a of the CH_3 -groups is included, since it has proved to be the main source of error in the barrier determination in similar cases. The I_a for best fit is significantly lower than the value computed from molecular structure, resulting in a marked disagreement in the dependent barrier values. Only part of the discrepancy may be explained by a slightly corrected methyl group structure (yielding $I_a=3.1615$ amu \AA^2) as required by the assumption that the internal top axis as given by the angle ϑ is normal with respect to the plane of the top's three H-atoms. The methyl group thereby becomes slightly asymmetric. Correcting for kinetic energy top-top coupling by a 2 per cent correction of the perturbation coefficient (PIERCE-HAYASHI) one obtains

	using $I_a=3.204$ amu \AA^2 (PIERCE-HAYASHI, from structure)		$I_a=3.0985$ amu \AA^2 (best fit for $(CH_3)_2S^{32}$)	
	$(CH_3)_2S^{32}$	$(CH_3)_2S^{34}$	$(CH_3)_2S^{32}$	$(CH_3)_2S^{34}$
V_3	741.9	742.1	760.9	760.8 cm $^{-1}$
ϑ	38° 22.8'	38° 24.7'	38° 24.5'	38° 23.2'

KRAITCHMAN's method yields the following structural parameters: $CS=1.802$ \AA , angle CSC 98° 52' (partial determination). This implies that the two methyl groups are tilted outward with respect to the CS bond by an angle of 2° 10'.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Wir haben das Mikrowellenspektrum der drei Molekülisotope des Dimethylsulfids $(CH_3)_2S^{32}$, $(CH_3)_2S^{34}$ und $C^{13}H_3SCH_3$ (in natürlich vorkommender Konzentration) zwischen ca. 12 und ca. 63 GHz in hoher Auflösung vermessen und dabei sämtliche Linien des häufigen Isotops $(CH_3)_2S^{32}$ sowie eine Mehrzahl der Linien der beiden selteneren Isotope in Triplets oder Quartets auflösen können. Die Multiplettstruktur der Rotationslinien ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen der behinderten internen Rotation der beiden CH_3 -Teilkreisel und der Gesamtrotation des Moleküls. Bei der Auswertung des Meßmaterials zur Bestimmung des Hinderungspotentials der internen Rotation im Dimethylsulfid ergab sich die Notwendigkeit, die in der Literatur vorliegende Theorie weiterzuführen.

Für Moleküle mit zwei drehbaren Methylgruppen wurde die Wechselwirkung zwischen den Drehimpulsen der Teilkreisel und des Gesamtmoleküls bislang durch eine Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt. Wir haben die Störungsrechnung bis zur vierten Ordnung treiben müssen, haben dann aber auch eine außerordentlich gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Multiplettaufspaltungen feststellen können. Für Übergänge mit höherer Rotationsquantenzahl J macht der Beitrag vierter Ordnung bis zu 30% der Gesamtaufspaltung aus. Unsere Rechnungen geben die experimentell beobachtete Multiplettaufspaltung der 54 vermessenen Übergänge des Normalisotops bei einer durchschnittlichen Multiplettbreite von 1,5 MHz bis auf einen mittleren Restfehler von nur 12 kHz wieder, der schon der Meßunsicherheit des Spektrographen entspricht.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Wir haben das Hinderungspotential aus den Multipletts der beiden Isotope (CH₃)₂S³² und (CH₃)₂S³⁴ unabhängig berechnet, die Ergebnisse stimmen praktisch überein.

Ferner haben wir mit Hilfe der Differenzen zwischen den Trägheitsmomenten der drei Isotope einen Teil der Struktur des (CH₃)₂S nach der Substitutionsmethode bestimmt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit geben PIERCE und HAYASHI¹ eine vollständige Strukturanalyse des (CH₃)₂S und berechnen aus mehreren Multipletts des Normalisotops und des einseitig deuterierten Moleküls das Hinderungspotential der internen Rotation. Wo sich die vorliegende Untersuchung und diejenige der genannten Autoren überdecken, werden deren Ergebnisse bestätigt oder nur geringfügig modifiziert; andere Ergebnisse der Autoren finden in unserer Arbeit Verwendung. An gewisse ihrer Aussagen soll in der Diskussion der eigenen Ergebnisse angeknüpft werden.

2. Torsionsfeinstruktur der Rotationsterme. Theorie

Für Moleküle mit nur *einer* intern rotierenden CH₃-Gruppe ist die Störungsrechnung, mit der man das Problem der Torsionsfeinstruktur in den hier interessierenden Fällen erfolgreich angehen kann, bis zur vierten Ordnung ausgearbeitet worden^{2,3}. Die benötigten Störsummen liegen tabelliert vor^{4,5}. Bei Molekülen mit *zwei* CH₃-Gruppen hat man sich bisher — der größeren Komplexität wegen — mit einer Störungsrechnung zweiter Ordnung^{6,7} begnügt, die jedoch nur für Rotationsübergänge mit niedrigem J die Linienaufspaltungen zuverlässig wiedergibt. Unser Meßmaterial umfaßt Übergänge bis $J=12$, und die Störungsrechnung zweiter Ordnung führte zu Diskrepanzen zwischen beobachteten und berechneten Aufspaltungen, die weit außerhalb jedes Meßfehlers lagen. Wir skizzieren im folgenden die Herleitung der notwendigen genaueren Energieformel, die der Wechselwirkung zwischen Gesamtrotation und interner Rotation der beiden Teilkreisele

bis in vierte Ordnung Rechnung trägt. Wir bedienen uns dabei der Bezeichnungsweise von HERSCHBACH² und PIERCE⁷, die in Tab. 1 zitiert ist.

Das Molekül wird bis auf die Beweglichkeit der CH₃-Gruppen als starr betrachtet, die Methylgrup-

$g=x, y, z$	Die Indizes beziehen sich auf das körperfeste Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls.
I_g	Hauptträgheitsmomente des Moleküls
I_i ($i=1, 2$)	Trägheitsmomente der Teilkreisele um ihre Symmetrieachse
λ_{gi}	Richtungskosinus zwischen Achse des i -ten Teilkreisels und g -ter Hauptträgheitsachse
$r_i = 1 - \sum_g \frac{\lambda_{gi}^2 I_i}{I_g}$, $q = - \sum_g \frac{\lambda_{g1} \lambda_{g2} \sqrt{I_1 I_2}}{I_g}$	Abkürzungen
P_g	g -Komponente des Gesamtdrehimpulses (Operator)
p_i	Komponente des Gesamtdrehimpulses des i -ten Teilkreisels entlang seiner Drehachse (Operator)
$p_i - P_i$	Drehimpuls des i -ten Teilkreisels relativ zum Rumpf des Moleküls mit
$P_i = \sum_g \frac{\lambda_{gi} I_i}{I_g} P_g \equiv \alpha_i P_z + \beta_i P_x + \gamma_i P_y$ (Zuordnung $zxy \longleftrightarrow \alpha\beta\gamma$ speziell für Repr. I_r)	
$F_i = \frac{\hbar^2}{2 I_i} \frac{r_i}{r_1 r_2 - q^2}$, $F' = \frac{\hbar^2}{2 \sqrt{I_1 I_2}} \cdot \frac{-q}{r_1 r_2 - q^2}$	„reduzierte Rotationskonstanten“ für die interne Rotation
v_i	Torsionsquantenzahl des i -ten Teilkreisels
σ_i	Symmetrieindex der Torsionseigenfunktion $U_{v_i \sigma_i}(\alpha_i)$ des i -ten Teilkreisels
α_i	Torsionswinkel (Winkel der internen Rotation) des i -ten Teilkreisels (die doppelte Verwendung von α ist unglücklich, aber üblich)
Für die spezielle Konfigurationssymmetrie des (CH ₃) ₂ S ³² und (CH ₃) ₂ S ³⁴ ist	
$\lambda_{1x} = \lambda_{2x} = \sin \vartheta$; $\lambda_{1z} = -\lambda_{2z} = \cos \vartheta$; $\lambda_{1y} = \lambda_{2y} = 0$.	
Es gibt nur einen unabhängigen Winkel ϑ . Weiterhin ist	
$I_1 = I_2 = I_a$, also $r_1 = r_2 = r$ und $F_1 = F_2 = F$.	
Mit den Abkürzungen	
$(I_a/I_x) \sin \vartheta = \beta(\vartheta)$, $(I_a/I_z) \cos \vartheta = \alpha(\vartheta)$	
ist	$P_1 = \alpha P_z + \beta P_x$, $P_2 = -\alpha P_z + \beta P_x$.

Tab. 1. Bezeichnungsweise.

¹ L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961]. Als uns die Ergebnisse dieser Arbeit bekannt wurden, waren die eigenen Messungen sowie ein wesentlicher Teil der Auswertung bereits abgeschlossen.

² D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

³ C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959], dort Bibliographie.

⁴ D. R. HERSCHBACH, Tables of the Internal Rotation Problem, Dept. Chem., Harvard University, Cambridge, Mass. 1957.

⁵ L. PIERCE u. M. HAYASHI, Tables of the Internal Rotation Problem, Dept. Chem., Notre Dame University, Notre Dame, Ind. 1961.

⁶ J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

⁷ L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 478 [1961].

pen mögen um ihre Symmetrieachse eine behinderte Rotationsbewegung bzw. Drehschwingungen mit Tunneleffekt ausführen. Der HAMILTON-Operator für dieses Modell ist mehrfach^{2, 6, 7} angegeben worden:

$$H = H_r + F_1(p_1 - P_1)^2 + F_2(p_2 - P_2)^2 + F'[(p_1 - P_1)(p_2 - P_2) + (p_2 - P_2)(p_1 - P_1)] + V(\alpha_1, \alpha_2); \quad (1)$$

$H_r = AP_z^2 + BP_x^2 + CP_y^2$ ist dabei der HAMILTON-Operator (Repr. I^r) des Molekülkreisel ohne interne Rotation. Das Hinderungspotential $V(\alpha_1, \alpha_2)$ der internen Rotation lautet der dreizähligen Symmetrie der Teilkreisel wegen (FOURIER-Entwicklung):

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{V_3}{2}(2 - \cos 3\alpha_1 - \cos 3\alpha_2) + V_3'(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2) + V_3'' \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 + \dots \quad (2)$$

Wir betrachten von jetzt ab Moleküle mit äquivalenten Teilkreisen ($F_1 = F_2 = F$; vgl. auch die Bemerkungen zu Tab. 2). Weiterhin setzen wir an dieser Stelle F' , V_3' und V_3'' gleich Null und vernachlässigen damit vorerst diejenigen Terme der kinetischen und potentiellen Energie, die die Wechselwirkung der beiden Teilkreisel aufeinander ausdrücken [gemischt-indizierte Terme in (1) und (2)]; nur die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilkreisen und der Gesamtrotation des Moleküls wird beibehalten. V_3' und V_3'' sind vermutlich viel kleiner als V_3 ; doch bedeutet die experimentell beobachtete Tatsache, daß eine zufriedenstellende Wiedergabe der Multiplettaufspaltung für den Torsionsgrundzustand mit dem V_3 -Term allein möglich ist, nicht unbedingt, daß V_3' und V_3'' vernachlässigbar klein sind. Denn V_3 , V_3' und V_3'' gehen in einer solchen Weise in den Ausdruck für die Multiplettaufspaltung ein, daß sie sich aus dieser leider nicht separat bestimmen lassen, sofern wie hier nur Rotationsübergänge innerhalb des Torsionsgrundzustandes beobachtet werden¹. Vernachlässigt man mangels genauerer Information die kleinen Größen V_3' und V_3'' ganz, so nimmt man damit in Kauf, daß das aus der experimentellen Multiplettaufspaltung gewonnene Potential V_3 ein die Torsionsbehinderung pauschal beschreibendes „effektives“ Potential ist und vermutlich numerisch nicht ganz demjenigen entspricht,

das man bei Berücksichtigung von V_3' und V_3'' erhielte. Der Fall $F' \neq 0$ wurde erstmals von PIERCE (s. Anm. ^{1, 7}) untersucht. Wir werden die daraus entstehende [im Falle des $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ kleine] Korrektur an unseren Ergebnissen später anbringen. Mit den genannten Vernachlässigungen erhält der HAMILTON-Operator die Form⁸:

$$\begin{aligned} H &= AP_z^2 + BP_x^2 + CP_y^2 & (H_r) \\ &+ Fp_1^2 + V_3(1 - \cos 3\alpha_1)/2 & (H_{t1}) \\ &+ Fp_2^2 + V_3(1 - \cos 3\alpha_2)/2 & (H_{t2}) \\ &+ Fp_1^2 + Fp_2^2 - 2Fp_1P_1 & \\ &\quad - 2Fp_2P_2 & (H_{\text{rot tors}}). \end{aligned} \quad (3)$$

Die 2. und 3. Zeile enthält die Operatoren der Torsionsenergie der beiden Teilkreisel, die 4. und 5. die Torsions-Rotations-Wechselwirkungsoperatoren. Die Matrixrepräsentation, in der das Problem, die Eigenwerte des Operators (3) zu finden, üblicherweise^{2, 7} formuliert wird, verwendet als Basisfunktionen die Produkte $S_{JKM} U_{v_1\sigma_1} U_{v_2\sigma_2}$ aus den Eigenfunktionen S des symmetrischen Kreisels (symmetrischer Grenzfall von H_r) und den Eigenfunktionen $U_{v\sigma}$ der beiden gleichartigen Torsionsanteile. Die letzteren sind periodische MATHIEU-Funktionen, die von dem Parameter $s = 4V_3/9F$ abhängen, über den die Potentialhöhe V_3 Eingang in das Problem findet. $E_{v\sigma}(s) = (9/4)F b_{v\sigma}(s)$ sind die Eigenwerte der Torsionsenergie und $b_{v\sigma}$ die Eigenwerte der normierten MATHIEU-Gleichung^{2, 4}. In der genannten Repräsentation ist die Matrix des Operators (3) diagonal in J, M, σ_1, σ_2 , nichtdiagonal in v_1, v_2 und K . Die Diagonalisierung erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird die v -Diagonalisierung in Angriff genommen; die in v_1 und v_2 außerdiagonalen Elemente rühren von dem Störoperatoranteil $-2F(p_1P_1 + p_2P_2)$ her.

Mit Hilfe einer ggf. wiederholt anzuwendenden VAN-VLECK-Transformation⁹ werden alle diejenigen Elemente der Matrix (3) (angenähert) unterdrückt, welche die eine auf der Diagonale von (3) liegende Submatrix¹⁰ $(v_1v_2|v_1v_2)$, an deren Energieniveaus gerade Interesse besteht, mit dem Rest der Matrix verbinden. Die Transformation hängt natürlich von dem jeweiligen Paar v_1, v_2 ab. Die Matrix (3) ist nach der Transformation faktorisierbar, sie zerfällt

⁸ Die von anderen Autoren vorgenommene Variablentransformation $p_1 \pm p_2 = p_{\pm}$, $P_1 \pm P_2 = P_{\pm}$ bietet keine praktischen Vorteile, wenn wie hier eine Störungsrechnung höherer als zweiter Ordnung angestrebt wird.

⁹ E. C. KEMBLE, The Fundamental Principles of Quantum Mechanics, Dover Publ. Inc., New York 1958, p. 394.

¹⁰ Dies ist eine Matrix in K, K' .

in den ausgewählten Block $(v_1 v_2 | v_1 v_2)$ (mit abgeänderten Elementen), der jetzt H_{vv} genannt werde, und den Rest der Matrix. Die v -Diagonalisierung ist damit bezüglich H_{vv} geleistet, Gesamrotation und interne Rotation sind (angenähert) separiert.

Eine einmalige VAN-VLECK-Transformation läßt allerdings in den verbindenden Matrizen Elemente zurück, die klein von zweiter und höherer Ordnung sind (wenn man den Störoperator, verglichen mit dem ungestörten, klein von erster Ordnung nennt). Diese beeinflussen die Energieniveaus von H_{vv} in vierter Ordnung, so daß die obige Diagonalisierung nach einer Transformation nur in dritter Ordnung exakt sein kann. Strebt man eine höhere Näherung an, muß eine zweite [von der ersten verschiedene, aber auf denselben Block $(v_1 v_2 | v_1 v_2)$ abzielende] VAN-VLECK-Transformation angewendet werden.

Die Störsummen, die von den Transformationen als Korrekturterme in den $(v_1 v_2 | v_1 v_2)$ -Block hineingefaltet werden, haben eine besonders einfache Form, wenn man in ihnen die Rotationsenergie-differenzen [Energiedifferenzen *innerhalb* eines $(v_1 v_2 | v_1 v_2)$ -Blocks] gegenüber den sehr viel größeren Torsionsenergie-differenzen [Energiedifferenzen *zwischen* den verschiedenen $(v_1 v_2 | v_1 v_2)$ -Blocks] vernachlässigt⁴; der Faktor \mathcal{P} im Störoperator $p\mathcal{P}$ kann dann nämlich vor die Störsummen gezogen werden.

Wir geben im folgenden H_{vv} an, wie wir es als Ergebnis einer in vierter Ordnung exakten v -Diagonalisierung (unter zweimaliger Anwendung einer VAN-VLECK-Transformation) gewonnen haben. Die Störsummen sind dabei in abgekürzter Schreibweise⁴ geschrieben, z. B.

$$\frac{p_1 p_1 p_1}{\Delta_1^2 \Delta_1'} \equiv \sum_{v_1'} \sum_{v_1''} \frac{(v_1 \sigma_1 | p_1 | v_1' \sigma_1) (v_1' \sigma_1 | p_1 | v_1'' \sigma_1) (v_1'' \sigma_1 | p_1 | v_1 \sigma_1)}{(b_{v_1 \sigma_1} - b_{v_1' \sigma_1})^2 (b_{v_1 \sigma_1} - b_{v_1'' \sigma_1})},$$

$$\frac{(p_1 p_1) (p_2 p_2)}{\Delta_1 (\Delta_1 + \Delta_2) \Delta_2} \equiv \sum_{v_1'} \sum_{v_2'} \frac{(v_1 \sigma_1 | p_1 | v_1' \sigma_1) (v_1' \sigma_1 | p_1 | v_1 \sigma_1) (v_2 \sigma_2 | p_2 | v_2' \sigma_2) (v_2' \sigma_2 | p_2 | v_2 \sigma_2)}{(b_{v_1 \sigma_1} - b_{v_1' \sigma_1}) (b_{v_1 \sigma_1} - b_{v_1' \sigma_1} + b_{v_2 \sigma_2} - b_{v_2' \sigma_2}) (b_{v_2 \sigma_2} - b_{v_2' \sigma_2})}.$$

Die Anteile von H_{vv} sind nicht in der Reihenfolge der jeweiligen Ordnung der Störungsrechnung aufgeführt, der sie ihre Entstehung¹¹ verdanken, sondern nach dem Grad der Potenzprodukte in den P_g bzw. \mathcal{P}_i , die ja Linearkombinationen der P_g sind, geordnet. Ferner ist ein Anteil nullter Ordnung, die reine Torsionsenergie der beiden Teilkreisel, weggelassen worden, da wir uns hier nur mit Rotationsübergängen befassen.

$$H_{vv} = -2 F (p_{1vv} \mathcal{P}_1 + p_{2vv} \mathcal{P}_2) \quad (4.1)$$

$$+ A P_z^2 + B P_x^2 + C P_y^2 + F \mathcal{P}_1^2 \left(1 + \frac{16}{9} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1}\right) + F \mathcal{P}_2^2 \left(1 + \frac{16}{9} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2}\right) \quad (4.2)$$

$$\left. \begin{aligned} & - \frac{128}{81} F \left\{ \mathcal{P}_1^3 \left(\frac{p_1 p_1 p_1}{\Delta_1 \Delta_1'} - p_{1vv} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^2} \right) + \mathcal{P}_2^3 \left(\frac{p_2 p_2 p_2}{\Delta_2 \Delta_2'} - p_{2vv} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^2} \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} [(\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1) \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_1 (\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1)] p_{2vv} \frac{p_1 p_1}{\Delta_2^2} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} [(\mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2) \mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_2 (\mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2)] p_{1vv} \frac{p_2 p_2}{\Delta_1^2} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

$$\left. \begin{aligned} & + \frac{1024}{729} F \left\{ \mathcal{P}_1^4 \left[\frac{p_1 p_1 p_1 p_1}{\Delta_1 \Delta_1' \Delta_1''} - \frac{p_1 p_1}{\Delta_1} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^2} - 2 p_{1vv} \frac{p_1 p_1 p_1}{\Delta_1^2 \Delta_1'} + (p_{1vv})^2 \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^3} \right] \right. \\ & \quad \left. + \mathcal{P}_2^4 \left[\frac{p_2 p_2 p_2 p_2}{\Delta_2 \Delta_2' \Delta_2''} - \frac{p_2 p_2}{\Delta_2} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^2} - 2 p_{2vv} \frac{p_2 p_2 p_2}{\Delta_2^2 \Delta_2'} + (p_{2vv})^2 \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^3} \right] \right. \\ & \quad - \frac{1}{2} (\mathcal{P}_1^2 \mathcal{P}_2^2 + \mathcal{P}_2^2 \mathcal{P}_1^2) \left[\frac{p_1 p_1}{\Delta_1^2} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2} + \frac{p_1 p_1}{\Delta_1} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^2} \right] + (\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1) \frac{(p_1 p_1) (p_2 p_2)}{\Delta_1 (\Delta_1 + \Delta_2) \Delta_2} \\ & \quad + \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2^2 \mathcal{P}_1 \frac{(p_1 p_1) (p_2 p_2)}{\Delta_1^2 (\Delta_1 + \Delta_2)} + \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1^2 \mathcal{P}_2 \frac{(p_1 p_1) (p_2 p_2)}{(\Delta_1 + \Delta_2) \Delta_2^2} - (\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1)^2 \left[(p_{2vv})^2 \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^3} + (p_{1vv})^2 \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^3} \right] \\ & \quad + [(\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1) \mathcal{P}_1^2 - \mathcal{P}_1^2 (\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1)] \left(p_{2vv} \frac{p_1 p_1 p_1}{\Delta_1^2 \Delta_1'} - p_{1vv} p_{2vv} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^3} \right) \\ & \quad + [(\mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2) \mathcal{P}_2^2 - \mathcal{P}_2^2 (\mathcal{P}_2 \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2)] \left(p_{1vv} \frac{p_2 p_2 p_2}{\Delta_2^2 \Delta_2'} - p_{1vv} p_{2vv} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^3} \right) \left. \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

¹¹ Die Anteile 3. bzw. 4. Grades, (4.3) und (4.4), entstammen wirklich der Störungsrechnung 3. bzw. 4. Ordnung.

In den gleichindizierten (1 oder 2) Summanden von H_{vv} erkennt man die Korrekturterme⁴ ξ, η, ζ, τ erster bis vierter Ordnung für das Molekül mit *einem* intern rotierenden Teilkreisel wieder, die jetzt zweifach, für Teilkreisel 1 und 2, auftreten. Die anderen Anteile sind Kreuzterme. Sie drücken die indirekte Wechselwirkung der beiden Teilkreisel aufeinander aus (Kopplung über die Gesamtrotation). Die direkte Wechselwirkung wurde ja beim Übergang von (1) nach (3) vernachlässigt: V_3' und V_3'' zwangsläufig; F' , das eigentlich in die Rechnung einbezogen werden müßte und könnte, deswegen, weil sich eine von PIERCE^{1,7} angekündigte Untersuchung speziell mit der Auswirkung dieser Größe befassen wird. Wir bringen aber die aus $F' \neq 0$ resultierende Korrektur, die für $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ bereits in Anm.¹ numerisch angegeben wird, später an unserem Ergebnis an. Erwähnt sei, daß sie nur rund ein Zehntel desjenigen Beitrages zu der Multiplettaufspaltung mittlerer und höherer Rotationsübergänge ausmacht, den die hier berechneten Terme vierter Ordnung der Wechselwirkung zwischen interner und Gesamtrotation liefern.

Die Störsummen in (4) sind von den Symmetrieindizes σ_1 und σ_2 abhängig, so daß für ein festes Torsionsquantenzahlpaar v_1, v_2 die Matrix H_{vv} für die verschiedenen $\sigma_1 \sigma_2$ -Kombinationen unterschiedlich ausfällt. Für $v_1 = v_2$ gibt es (unter der Voraussetzung äquivalenter Teilkreisel) vier wesentlich verschiedene Typen oder Spezies von H_{vv} mit (etwas) unterschiedlichen Energieniveaus. Diese sitzen auf *ebenfalls speziesabhängigen* Termen der reinen Torsionsenergie der beiden Teilkreisel auf. Es gibt hier also vier verschiedene (nicht interkombinierende⁴) Torsions-Rotations-Termschemata. Wenn man sich aber wie wir nur mit Rotationsübergängen innerhalb eines festen Torsionszustandes befaßt, ist es gerechtfertigt, die reinen Torsionsenergien — wie in (4) — wegzulassen, mit dieser Maßnahme die vier unterschiedlichen Rotationstermschemata auf ein für alle Spezies gemeinsames Nullniveau [$E(J=0) = 0$] zu beziehen und die verbleibende, allein von der Torsions-Rotations-Wechselwirkung herrührende Speziesabhängigkeit als „Torsionsfeinstruktur“ oder „Multiplettaufspaltung“ der Rotationsterme aufzufassen¹². Für $v_1 = v_2$ ist also eine

Quartettaufspaltung zu erwarten. Die vier Typen von H_{vv} , auch die betreffenden Energieniveaus, werden üblicherweise^{7,13} mit den Speziesbezeichnungen (in Klammern zugehörige $\sigma_1 \sigma_2$ -Kombinationen)

$$A_1 A_1(0, 0), \quad EE \begin{pmatrix} \pm 1, & 0 \\ 0, & \pm 1 \end{pmatrix}, \quad A_1 E(\pm 1, \pm 1), \\ EA_1(\pm 1, \mp 1)$$

belegt, die dem Torsionsanteil $U_{v_1 \sigma_1} U_{v_2 \sigma_2}$ der Basisfunktionen unter der zuständigen Symmetriegruppe des Operators (3) zukommen¹³. Eine genauere Diskussion von (4) unter Verwendung der tabellierten Störsummen⁴ läßt noch folgendes erkennen: (a) zur Energie der $A_1 A_1$ -Spezies tragen nur die Anteile gerader Potenzen bei, also (4.2) und (4.4); (b) die Energien für die $A_1 E$ - und EA_1 -Spezies unterscheiden sich praktisch nur in den Anteilen ungerader Potenzen, (4.1) und (4.3) [die letzten beiden Summanden in (4.4) liefern zwar unterschiedliche Beiträge, doch sind diese sehr klein].

Wir wenden uns jetzt der K -Diagonalisierung der Matrix H_{vv} zu. Sie folgt dem Verfahren^{2,4}, das schon bei der Behandlung des Moleküls mit *einem* Teilkreisel benutzt wurde. Bei nicht allzu geringer Asymmetrie des Moleküls und bei nicht allzu großen Korrekturen auf Grund der internen Rotation (Potentialparameter s ausreichend groß, Torsionsgrundzustand) erweisen sich die in den P_g quadratischen Anteile von H_{vv} als die weitaus überwiegenden. Mit den P_g^2 verbunden sind die großen, von H_r herrührenden Anteile sowie die wichtigsten Korrekturgrößen der internen Rotation. Berücksichtigt man diese allein, so kann man die Energieniveaus nach der üblichen Methode¹⁴ gewinnen, als seien sie diejenigen eines starren, asymmetrischen, für die einzelnen Spezies unterschiedlichen Kreisels; die interne Rotation wirkt sich als eine (geringfügige) speziesabhängige Modifikation der Rotationskonstanten („effektiver“ Kreisel) aus. Das Verfahren ist gleichbedeutend mit der Transformation von H_{vv} aus der bisher benutzten Basis des symmetrischen Kreisels in eine neue eines asymmetrischen Kreisels, in der gerade der in den P_g quadratische Teil von H_{vv} diagonal ist.

¹² Dieser Ausdrucksweise folgen wir in unserer Arbeit.

¹³ R. J. MYERS u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

¹⁴ G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. **11**, 27 [1943].

Die Methode ist allerdings nicht anwendbar, wenn die Term aufspaltung auf Grund des asymmetrischen Anteils von H_r („Asymmetrieaufspaltung“) sehr klein ist, also einmal für Niveaus mit vergleichsweise hohem K und zum anderen natürlich für den fast symmetrischen Kreisel. Denn dann sind die Energieniveaus nahezu paarweise entartet (wie das für den symmetrischen Kreisel charakteristisch ist), und es können die unberücksichtigt gebliebenen linearen Störterme, selbst wenn sie klein sind, die Energieniveaus durchaus merklich beeinflussen. Diese Fälle seien vorerst ausgenommen.

Durch eine Störungsrechnung erster Ordnung in der neuen Basis des effektiven asymmetrischen Kreisels (also durch Hinzunahme der *Diagonalelemente* aller bislang unberücksichtigt gebliebenen Anteile von H_{vv} zu den soeben bestimmten Eigenwerten des in den P_g quadratischen Anteils) können auch noch die Beiträge von vierter Ordnung in den P_g Berücksichtigung finden, *nicht* jedoch diejenigen ungerader Ordnung, denn in der Basis eines asymmetrischen Kreisels (schon in der WANG-Basis) verschwinden die *Diagonalelemente* aller ungeraden P_g -Potenzen.

Sind die Voraussetzungen zur Anwendung des dargestellten K -Diagonalisierungsverfahrens erfüllt, d. h. die Anteile ungerader P_g -Potenzen in H_{vv} wirklich ohne merklichen Einfluß, so sind auch keine Energieunterschiede zwischen den A_1E - und den EA_1 -Niveaus zu erwarten, denn diese unterscheiden sich praktisch ja nur in ungerader Ordnung. Diese Niveaus bleiben also verschmolzen; die Torsionsfeinstruktur geht nur bis zu *Triplets*. Umgekehrt kann man aus der Tatsache, daß ein Übergang im Spektrum als Triplett erscheint, schließen, daß die ungeraden P_g -Potenzen in den Energieausdrücken der beteiligten Niveaus keine merkliche Rolle spielen und daß somit für diese das geschilderte Verfahren zur Ermittlung der Eigenwerte zulässig ist. (Für Moleküle mit nur einem Teilkreisel gibt es ein solches äußerliches Unterscheidungsmerkmal nicht, die Linien erscheinen in der Regel als Dubletts unabhängig davon, ob die linearen Terme Berücksichtigung verlangen oder nicht.)

In Tab. 2 sind die in der Basis des effektiven asymmetrischen Kreisels nicht-verschwindenden *Diagonalelemente* der in H_{vv} auftretenden Operatorverbindungen angegeben, und zwar ausgedrückt in den leicht berechenbaren *Diagonalelemente* der Operatoren $P_z^2, P_x^2, P_y^2; P_z^4, P_x^4, P_y^4; P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_z^2, P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2, P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2$. Man erhält in

Tab. 2 das gewünschte *Diagonalelement* eines der Operatoren von Spalte 3, indem man die in der gleichen Zeile in Spalte 4 bis 11 stehenden Koeffizienten mit dem im Kopf der jeweiligen Spalte genannten Element multipliziert und über die Zeile summiert. Spalte 2 gibt die speziesabhängigen Störkoeffizienten an, mit denen in H_{vv} die Operatoren der Spalte 3 behaftet sind. Spalte 1 gibt gewisse Zusammenfassungen dieser Störkoeffizienten, die bei der Berechnung der Torsionsfeinstruktur für das Molekül $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und andere Moleküle derselben Konfigurationssymmetrie nützlich sind. Multipliziert man die in eben genannter Weise erhaltenen *Diagonalelemente* der Operatoren von Spalte 3 mit den zugehörigen Störkoeffizienten in Spalte 2 und summiert, so erhält man nach Gl. (4.2) und (4.4) das *Diagonalelement* $\langle H_{vv} \rangle$, also (in der Näherung der hier durchgeführten Störungsrechnung erster Ordnung in der neuen Basis) den gesuchten Energieeigenwert des Zustands, für den das Zeichen $\langle \rangle$ gebildet ist.

Das Summationsergebnis der letzten drei Spalten liefert dabei gerade den Energiebeitrag des in den P_g quadratischen Anteils von H_{vv} , das Ergebnis der Spalten 4 bis 9 den Beitrag der Glieder von viertem Grade in den P_g . Durch letzteren wird das Termschema der H_{vv} gegenüber dem eines starren Kreisels verschoben.

Bei der Summation der Spalten 4 bis 9 können die Eintragungen innerhalb des gekennzeichneten Mittelfeldes außer Betracht bleiben, denn der dabei abspaltbare Faktor $\tau^I + \tau^{II} + \tau^{III}$ verschwindet, was sich mit den in Spalte 2 gegebenen Ausdrücken leicht gliedweise bestätigen läßt.

Die Energie $W = \langle H_{vv} \rangle$ des ins Auge gefaßten Rotationszustands lautet also nach Tab. 2:

$$\begin{aligned} W = & A_{\text{eff}} \langle P_z^2 \rangle + B_{\text{eff}} \langle P_x^2 \rangle + C_{\text{eff}} \langle P_y^2 \rangle \quad (5a) \\ & + (F \alpha_1^4 \tau_1 + F \alpha_2^4 \tau_2) \cdot \langle P_z^4 \rangle \\ & + (F \beta_1^4 \tau_1 + F \beta_2^4 \tau_2) \cdot \langle P_x^4 \rangle \\ & + (F \gamma_1^4 \tau_1 + F \gamma_2^4 \tau_2) \cdot \langle P_y^4 \rangle \\ & + (F \alpha_1^2 \beta_1^2 \tau_1 + F \alpha_2^2 \beta_2^2 \tau_2) \langle P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_z^2 \rangle \\ & + (F \beta_1^2 \gamma_1^2 \tau_1 + F \beta_2^2 \gamma_2^2 \tau_2) \langle P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2 \rangle \\ & + (F \gamma_1^2 \alpha_1^2 \tau_1 + F \gamma_2^2 \alpha_2^2 \tau_2) \langle P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2 \rangle. \end{aligned}$$

An W , die Rotationskonstanten und die Korrekturterme [s. auch Gl. (5b)] sind die entsprechenden Speziesbezeichnungen gesetzt zu denken. Die mit Elementen von der Ordnung P^4 verbundenen Aus-

1 Abkürzungen	2 Störkoeffizienten, mit denen in (4) die Operatoren der Spalte 3 behaftet sind (speziesabhängig)	3 Operatoren, deren Diagonalelemente zu berechnen sind
	1	$A P_x^2 + B P_y^2 + C P_z^2$
$F \eta \left\{ \begin{array}{l} F \eta_1 \\ F \eta_2 \end{array} \right.$	$F \left(1 + \frac{16}{9} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1} \right)$	P_1^2
	$F \left(1 + \frac{16}{9} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2} \right)$	P_2^2
$F \tau \left\{ \begin{array}{l} F \tau_1 \\ F \tau_2 \end{array} \right.$	$\frac{1024}{729} F \left[\frac{p_1 p_1 p_1 p_1}{\Delta_1 \Delta_1' \Delta_1''} - \frac{p_1 p_1}{\Delta_1} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^2} - 2 p_{1vv} \frac{p_1 p_1 p_1}{\Delta_1^2 \Delta_1'} + (p_{1vv})^2 \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^3} \right]$	P_1^4
	$\frac{1024}{729} F \left[\frac{p_2 p_2 p_2 p_2}{\Delta_2 \Delta_2' \Delta_2''} - \frac{p_2 p_2}{\Delta_2} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^2} - 2 p_{2vv} \frac{p_2 p_2 p_2}{\Delta_2^2 \Delta_2'} + (p_{2vv})^2 \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^3} \right]$	P_2^4
$F \tau^I$	$-\frac{1024}{729} \left[\frac{p_1 p_1}{\Delta_1^2} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2} + \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^2} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1} \right]$	$\frac{1}{2} (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_1^2)$
$F \tau^{II}$	$2 \frac{1024}{729} F \frac{(p_1 p_1)(p_2 p_2)}{\Delta_1(\Delta_1 + \Delta_2) \Delta_2}$	$\frac{1}{2} (P_1 P_2 P_1 P_2 + P_2 P_1 P_2 P_1)$
$F \tau^{III}$	$\frac{1024}{729} F \frac{(p_1 p_1)(p_2 p_2)}{\Delta_1^2(\Delta_1 + \Delta_2)}$	$P_1 P_2^2 P_1$
	$\frac{1024}{729} F \frac{(p_1 p_1)(p_2 p_2)}{(\Delta_1 + \Delta_2) \Delta_2^2}$	$P_2 P_1^2 P_2$
$F \tau^{IV}$	$-\frac{1024}{729} F \left[(p_{2vv})^2 \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^3} + (p_{1vv})^2 \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^3} \right]$	$(P_1 P_2 - P_2 P_1)^2$
$F \tau^V$	$\frac{1024}{729} F p_{2vv} \left[\frac{p_1 p_1 p_1}{\Delta_1^2 \Delta_1'} - p_{1vv} \frac{p_1 p_1}{\Delta_1^3} \right]$	$(P_1 P_2 - P_2 P_1) P_1^2 - P_1^2 (P_1 P_2 - P_2 P_1)$
	$\frac{1024}{729} F p_{1vv} \left[\frac{p_2 p_2 p_2}{\Delta_2^2 \Delta_2'} - p_{2vv} \frac{p_2 p_2}{\Delta_2^3} \right]$	$(P_2 P_1 - P_1 P_2) P_2^2 - P_2^2 (P_2 P_1 - P_1 P_2)$

Tab. 2. Diagonalelemente der in (4) auftretenden Operatoren, berechnet in der Basis des zuständigen asymmetrischen Kreisel.

* Die Spalten 5, 6; 8, 9; 10, 11 sind nicht ausgeschrieben; sie gehen durch zyklische Vertauschung von z, x, y (im Kopf der Tabelle), A, B, C und $\alpha_{1,2}, \beta_{1,2}, \gamma_{1,2}$ nach dem folgenden Schema aus den Spalten 4, 7, 10 hervor:

\downarrow	4	7	10	z	x	y	A	$\alpha_{1,2}$	$\beta_{1,2}$	$\gamma_{1,2}$	(Repr. I^r)
\downarrow	5	8	11	x	y	z	B	$\beta_{1,2}$	$\gamma_{1,2}$	$\alpha_{1,2}$	
\downarrow	6	9	12	y	z	x	C	$\gamma_{1,2}$	$\alpha_{1,2}$	$\beta_{1,2}$	

Die Tabelle gilt für Repr. I^r , für andere Repräsentationen erst nach entsprechender Abänderung.

Das eingerahmte Mittelfeld der Tabelle kann außer acht gelassen werden, da bei der spaltenweisen Summation der eingetragenen Größen (mit den Störkoeffizienten der Spalte 2 multipliziert) der Faktor $\tau^I + \tau^{II} + \tau^{III} = 0$ ausgeklammert werden kann.

Die Tab. 2 ist, genau wie der HAMILTON-Operator (3), für den Fall aufgestellt, daß $r_1 = r_2 = r$ ist (s. Tab. 1). Diese Bedingung ist erfüllt, wenn entsprechende Richtungskosinus für beide Teilkreisel dem Betrage nach gleich sind und die Trägheitsmomente I_i übereinstimmen, also sowohl für das bis auf die H-Atome ebene Molekül $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ als auch für $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Wenn $r_1 \neq r_2$ ist, treten an die Stelle von F die Größen F_1 (verbunden mit p_1) und F_2 (mit p_2). Tab. 2 und Gln. (5 a) und (6) sind dann geringfügig zu modifizieren, weil die Größen F dann nicht mehr durchweg aus den Nennern der Störsummen herausgezogen werden können. F , wie es in Spalte 2 erscheint, ist das Resultat einer Kürzung der im Zähler entstehenden F -Potenz gegen die um 1 niedrigere, aus den Torsionsenergie-differenzen der Nenner herausgezogene F -Potenz. Gln. (5 a) und (6) sind so geschrieben, daß im Bedarfsfall kein Zweifel über die richtige Indizierung der F bestehen kann.

4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\langle P_z^4 \rangle$			$\langle P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_z^2 \rangle$			$\langle P_z^2 \rangle$		
	*	*		*	*	A	*	*
						α_1^2		
						α_2^2		
α_1^4			$3 \alpha_1^2 \beta_1^2$			$-2 \alpha_1^2 \beta_1^2 + 3 \beta_1^2 \gamma_1^2 - 2 \gamma_1^2 \alpha_1^2$		
α_2^4			$3 \alpha_2^2 \beta_2^2$			$-2 \alpha_2^2 \beta_2^2 + 3 \beta_2^2 \gamma_2^2 - 2 \gamma_2^2 \alpha_2^2$		
$\alpha_1^2 \alpha_2^2$			$\frac{1}{2} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)^2 + \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$			$-2 \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + 3 \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 - 2 \gamma_1 \gamma_2 \alpha_1 \alpha_2$		
$\alpha_1^2 \alpha_2^2$			$\frac{1}{2} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)^2 + \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$			$-\frac{1}{2} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)^2 + \frac{1}{2} (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1)^2$ $+ \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 - \frac{1}{2} (\gamma_1 \alpha_2 + \gamma_2 \alpha_1)^2$		
$\alpha_1^2 \alpha_2^2$			$\frac{1}{2} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)^2 + \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$			$-\alpha_2 \beta_1 (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) + (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1)^2$ $-\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 - \gamma_1 \alpha_2 (\gamma_1 \alpha_2 + \gamma_2 \alpha_1)$		
$\alpha_1^2 \alpha_2^2$			$\frac{1}{2} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)^2 + \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$			$-\alpha_1 \beta_2 (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) + (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1)^2$ $-\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 - \gamma_2 \alpha_1 (\gamma_1 \alpha_2 + \gamma_2 \alpha_1)$		
						$+4 \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2$		
						$+2 \alpha_1 \beta_1 (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1)$ $-2 \gamma_1 \alpha_1 (\gamma_1 \alpha_2 - \gamma_2 \alpha_1)$		
						$-2 \alpha_2 \beta_2 (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1)$ $+2 \gamma_2 \alpha_2 (\gamma_1 \alpha_2 - \gamma_2 \alpha_1)$		

drücke setzen sich additiv aus zwei gleichartigen Anteilen für Teilkreisell 1 und 2 zusammen, von denen jeder die Form hat, die schon für das Molekül mit einem Teilkreisell gefunden wurde⁴. Dies gilt nicht für die effektiven Rotationskonstanten, in denen gemischt-indizierte Terme auftreten. Die Rotationskonstanten sind in (5a) nicht explizit angegeben, da diese längeren Summen gewöhnlich erheblich vereinfacht werden können, wenn die Symmetrie des Moleküls berücksichtigt wird. Für das Molekül $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ lauten sie:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{eff}} &= A + F \alpha^2 \eta - 2 F \alpha^2 \beta^2 (\tau - \tau^{\text{I}} - 2 \tau^{\text{V}}), \\
 B_{\text{eff}} &= B + F \beta^2 \eta - 2 F \alpha^2 \beta^2 (\tau - \tau^{\text{I}} + 2 \tau^{\text{V}}), \quad (5b) \\
 C_{\text{eff}} &= C + F \alpha^2 \beta^2 \cdot (3 \tau - 3 \tau^{\text{I}} - \tau^{\text{II}} + \tau^{\text{III}} - 4 \tau^{\text{IV}}).
 \end{aligned}$$

Es ist $[E(\kappa)$ reduzierte Energie¹⁴]:

$$\begin{aligned}
 \langle P_x^2 \rangle &= \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa}, \\
 \langle P_y^2 \rangle &= \left(J(J+1) - E(\kappa) + (\kappa - 1) \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) / 2, \\
 \langle P_z^2 \rangle &= \left(J(J+1) + E(\kappa) - (\kappa + 1) \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) / 2.
 \end{aligned}$$

Die Aufgabe, die Diagonalelemente $\langle P_z^4 \rangle$, $\langle P_x^4 \rangle$, $\langle P_y^4 \rangle$, $\langle P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_z^2 \rangle$, $\langle P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2 \rangle$, $\langle P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2 \rangle$, die im Kopf der Tab. 2 und in (5a) auftreten, in der Basis eines asymmetrischen Kreisels zu berechnen, wurde von KIVELSON und WILSON¹⁵ (bei der Berechnung der Zentrifugalkor-

¹⁵ D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

rektur im Rotationsspektrum) bereits gelöst: Jedes der sechs Diagonalelemente läßt sich als Linearkombination der sechs Funktionen W_r^2 , $W_r J(J+1)$, $J^2(J+1)^2$, $J(J+1)\langle P_z^2 \rangle$, $\langle P_z^4 \rangle$, $W_r \langle P_z^2 \rangle$ ausdrücken [W_r = Rotationsenergie des starren Kreisels,

erste Zeile von (5 a)]; die Koeffizienten sind allein von den Rotationskonstanten abhängig, die sechs Funktionen sind für jeden Rotationszustand ebenfalls allein aus den Rotationskonstanten berechenbar¹⁵. Einsetzen in (5 a) liefert:

$$W = W_r(A_{\text{eff}}, B_{\text{eff}}, C_{\text{eff}}) + A_1 W_r^2 + A_2 W_r J(J+1) + A_3 J^2(J+1)^2 + A_4 J(J+1)\langle P_z^2 \rangle + A_5 \langle P_z^4 \rangle + A_6 W_r \langle P_z^2 \rangle \quad (6)$$

mit

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{(B-C)^2} \sum_{i=1}^2 F(\beta_i^4 + \gamma_i^4 - 6\beta_i^2 \gamma_i^2) \tau_i, \\ A_2 &= -\frac{2}{(B-C)^2} \sum_{i=1}^2 F[\beta_i^4 C + \gamma_i^4 B - 3\beta_i^2 \gamma_i^2 (B+C)] \tau_i, \\ A_3 &= \frac{1}{(B-C)^2} \sum_{i=1}^2 F(\beta_i^4 C^2 + \gamma_i^4 B^2 - 6\beta_i^2 \gamma_i^2 B C) \tau_i, \\ A_4 &= \frac{2}{(B-C)^2} \sum_{i=1}^2 F[\beta_i^2 \{ (A-C)C + \gamma_i^2 (A-B)B - 3\alpha_i^2 \beta_i^2 (B-C)C \\ &\quad - 3\beta_i^2 \gamma_i^2 \{ (A-C)B + (A-B)C \} + 3\gamma_i^2 \alpha_i^2 (B-C)B \}] \tau_i, \\ A_5 &= \frac{1}{(B-C)^2} \sum_{i=1}^2 F[\alpha_i^4 (B-C)^2 + \beta_i^4 (A-C)^2 + \gamma_i^4 (A-B)^2 - 6\alpha_i^2 \beta_i^2 (A-C)(B-C) \\ &\quad - 6\beta_i^2 \gamma_i^2 (A-B)(A-C) + 6\gamma_i^2 \alpha_i^2 (A-B)(B-C)] \tau_i, \\ A_6 &= -\frac{2}{(B-C)^2} \sum_{i=1}^2 F[\beta_i^4 (A-C) + \gamma_i^4 (A-B) + 3\alpha_i^2 \beta_i^2 (B-C) \\ &\quad + 3\beta_i^2 \gamma_i^2 (2A-B-C) - 3\gamma_i^2 \alpha_i^2 (B-C)] \tau_i. \end{aligned}$$

Damit ist auch die K -Diagonalisierung abgeschlossen.

Die Energieformel (6) ist allerdings unter der Voraussetzung abgeleitet worden, daß sich die Terme (4.1) und (4.3) von H_{vv} , die die ungeraden Potenzen der P_θ enthalten, energetisch nicht auswirken. Wo diese Voraussetzung nicht mehr gilt, bleiben die Energieniveaus $A_1 E$ und $E A_1$ nicht mehr länger verschmolzen. Denn es liefert¹⁶ z. B. der lineare Term (4.1) die unterschiedlichen Beiträge

$$\begin{aligned} -4F\beta P_x p_{vv}(\sigma=1) &\quad \text{für Spezies } A_1 E \text{ und} \\ -4F\alpha P_z p_{vv}(\sigma=1) &\quad \text{für Spezies } E A_1. \end{aligned}$$

Die Torsionsfeinstruktur geht jetzt also bis zu Quartetts. Das trifft (für genügend asymmetrische Kreisel) zu, wenn K nicht mehr klein gegen J ist. Für $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ist Quartettstruktur ab $K_- \approx J/2$ erkennbar. In der Basis des symmetrischen Kreisels verbinden die Matrixelemente $\beta(K|P_x|K \pm 1)$ unterschiedliche Energieniveaus, die mit zunehmendem K noch auseinanderzurücken, das Störelement kann klein gegen

den Energieabstand bleiben. Hingegen stören die Elemente $\alpha(K|P_z|K)$ die mit wachsendem K auch beim asymmetrischen Kreisel zunehmend entarteten Niveaus $\pm K$. Die Störung durch den P_x -Term wird also in den meisten Fällen sehr viel kleiner als die durch den P_z -Term sein und braucht, wenn überhaupt, vermutlich nur für die Niveaus mit niedrigem K berücksichtigt zu werden. Hingegen tritt mit wachsendem K (bei festem J) sicher einmal der Fall ein, daß die Störung durch den P_z -Term Berücksichtigung verlangt.

Speziell für das Molekül $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ wird man erwarten dürfen, daß der P_x -Term ($A_1 E$ -Niveau) keine Rolle spielt, denn für niedrige K sind offensichtlich lineare Terme überhaupt ohne Belang, die Linien erscheinen nämlich alle als Triplets. Also folgt das Niveau $A_1 E$ durchweg einer Formel (6). Hingegen wird das $E A_1$ -Niveau durch den in P_z linearen Störterm für höhere K progressiv aus einer durch (6) gegebenen Lage hinausgeschoben. Für die unter den 54 vermessenen Übergängen des Dimethylsulfids befindlichen acht Quartetts gilt demnach folgendes: Die Quartett-niveaus $A_1 E$ und stets

¹⁶ $p_{vv}(\sigma=-1) = -p_{vv}(\sigma=+1)$ benutzt.

auch $A_1 A_1$ ¹⁷ folgen ebenso einer Energieformel (6), wie das alle drei Triplett-niveaus tun [jeweils mit der zuständigen Speziesangabe an den Störkoeffizienten der Formel (6)].

Eine Vereinfachung von (5b) ist möglich, wenn das Hinderungspotential V_3 von merklicher Höhe ist und nur der Torsionsgrundzustand $v_1 = v_2 = 0$ interessiert, was für das Folgende vorausgesetzt sei. Dann sind nämlich die Störsummen τ^{IV} und τ^V ganz ohne Bedeutung, wie man mit Hilfe der Tabellen⁴ abschätzen kann. Auch die Summe $-\tau^{II} + \tau^{III}$ läßt sich als sehr klein abschätzen, die Nachrechnung ergibt, daß ihre Speziesabhängigkeit zu vernachlässigen ist. Mit den Abkürzungen⁴ $\eta_{1,2}(\sigma=0) = \eta_A$, $\eta_{1,2}(\sigma=\pm 1) = \eta_E$ (entsprechend für $\tau_{1,2}$) ist laut Tab. 2:

$$\eta_{A_1 A_1} = 2 \eta_A, \quad \eta_{EE} = \eta_A + \eta_E, \quad \eta_{EA_1 + A_1 E} = 2 \eta_E \quad (7)$$

(entsprechend für τ). Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \eta_{A_1 A_1} - \eta_{EE} &= \eta_{EE} - \eta_{EA_1 + A_1 E} = \eta_A - \eta_E \equiv \delta\eta, \\ \tau_{A_1 A_1} - \tau_{EE} &= \tau_{EE} - \tau_{EA_1 + A_1 E} = \tau_A - \tau_E \equiv \delta\tau. \end{aligned}$$

Unter den genannten Voraussetzungen rechnet man mit⁴ ferner aus:

$$\tau_{A_1 A_1}^I - \tau_{EE}^I = \tau_{EE}^I - \tau_{EA_1 + A_1 E}^I \equiv \delta\tau^I.$$

Diese Beziehungen führen zu

$$W_{A_1 A_1} - W_{EE} = W_{EE} - W_{EA_1 + A_1 E},$$

d. h. die Triplettaufspaltung der Rotationsterme ist *symmetrisch*. Da die Spezies nicht interkombinieren, bestehen dann auch die Spektrallinien aus symmetrischen Triplets.

Für nicht zu kleine Potentiale V_3 (genauer: s) gilt⁴:

$$\eta_A = -2 \eta_E, \quad \tau_A = -2 \tau_E \quad (8)$$

[für (CH₃)₂S praktisch exakt]. Einsetzen von (8) in (7) erbringt:

$$\begin{aligned} \eta_{A_1 A_1} + 4 \eta_{EE} + 4 \eta_{EA_1 + A_1 E} &= 0, \\ \tau_{A_1 A_1} + 4 \tau_{EE} + 4 \tau_{EA_1 + A_1 E} &= 0. \end{aligned}$$

Läßt man die relativ unbedeutende Speziesabhängigkeit von τ^I , $\delta\tau^I$, vorübergehend¹⁸ außer acht (denkt sich also die τ^I der Spezies durch ein mittleres $\bar{\tau}^I$ ersetzt), so führt die folgende gewichtete Mittelung der Triplettpartner bzw. der beiden der Formel (6) folgenden Partner eines Quartetts zu einem „Termschwerpunkt“ \bar{W} , der *keine* Speziesabhängigkeit mehr zeigt:

$$\text{Triplett: } (W_{A_1 A_1} + 4 W_{EE} + 4 W_{EA_1 + A_1 E})/9 = \bar{W},$$

$$\text{Quartett: } (W_{A_1 A_1} + 2 W_{A_1 E})/3 = \bar{W}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \bar{W} &= (A + 2 F \alpha^2 \beta^2 \bar{\tau}^I) \langle P_z^2 \rangle \\ &+ (B + 2 F \alpha^2 \beta^2 \bar{\tau}^I) \langle P_x^2 \rangle \\ &+ (C - 3 F \alpha^2 \beta^2 \bar{\tau}^I) \langle P_y^2 \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Die Mittelungen gelten ebenso für die Frequenzen; deren Schwerpunkt werde $\bar{\nu}$ genannt. Praktisch wichtig ist die Feststellung, daß die Schwerpunkte \bar{W} bzw. $\bar{\nu}$ dem Schema eines *starrten*¹⁹ Kreisels folgen, denn die mit den A_1 bis A_6 behafteten Termkorrekturen von (6) heben sich hinweg. Die Rotationskonstanten dieses Kreisels entsprechen wegen der speziesunabhängigen Korrekturen $\bar{\tau}^I$ nicht ganz, aber doch in guter Näherung denen, die das Molekül ohne interne Rotation hätte. In der gleichen Richtung, nämlich als eine im wesentlichen speziesunabhängige Abänderung der Rotationskonstanten, wirkt die hier nicht vorgenommene „Nennerkorrektur“⁴, mit der man die Vernachlässigung der Rotationsgegenüber den Torsionsenergiedifferenzen bei der ν -Diagonalisierung teilweise kompensieren kann. Jedenfalls wird dadurch die „Starrheit“ des Termschemas der \bar{W} (9) nicht beeinträchtigt.

Wir notieren schließlich noch die bei der nachfolgenden Auswertung benutzte, aus (6) folgende Formel für den Frequenzabstand = halbe Gesamtbreite eines Triplets bzw. eines der genannten Quartetts (unbedeutende Störsummen sind vernachlässigt; die verbliebenen sind sämtlich aus bereits tabellierten⁴ zusammensetzbar):

$$\begin{aligned} \delta\nu &\equiv \nu_{A_1 A_1} - \nu_{EE} = \nu_{EE} - \nu_{EA_1 + A_1 E} \quad \text{für Triplets,} &= (\nu_{A_1 A_1} - \nu_{A_1 E})/2 \quad \text{für Quartetts} \\ &= F \alpha^2 \delta\eta \Delta \langle P_z^2 \rangle + F \beta^2 \delta\eta \Delta \langle P_x^2 \rangle &(\delta\nu_{(2)}) \end{aligned}$$

¹⁷ Denn alle Störkoeffizienten ungerader Ordnung verschwinden für $A_1 A_1$ -Niveaus, z. B. $p_{vv}(\sigma=0)=0$.

¹⁸ Bei der Auswertung der Multipllettstände, Abschn. 3, wurde $\delta\tau^I$ nicht vernachlässigt.

¹⁹ Von dieser Tatsache ist in Anm. ²⁰ bereits Gebrauch gemacht worden.

²⁰ H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. **17 a**, 288 [1962].

$$\left. \begin{aligned}
& -2 F \alpha^2 \beta^2 (\delta\tau - \delta\tau^I) (\Delta \langle P_z^2 \rangle + \Delta \langle P_x^2 \rangle) + 3 F \alpha^2 \beta^2 (\delta\tau - \delta\tau^I) \Delta \langle P_y^2 \rangle \\
& + \Delta W_r^2 \frac{F \beta^4}{(B-C)^2} \delta\tau - \Delta (W_r J(J+1)) \frac{2 C F \beta^4}{(B-C)^2} \delta\tau \\
& + \Delta (J^2(J+1)^2) \frac{C^2 F \beta^4}{(B-C)^2} \delta\tau + \Delta (J(J+1) \langle P_z^2 \rangle) \frac{2 C F}{(B-C)^2} [\beta^4(A-C) - 3 \alpha^2 \beta^2(B-C)] \delta\tau \\
& + \Delta \langle P_z^4 \rangle \frac{F}{(B-C)^2} [\alpha^4(B-C)^2 + \beta^4(A-C)^2 - 6 \alpha^2 \beta^2(A-C)(B-C)] \delta\tau \\
& - \Delta (W_r \langle P_z^2 \rangle) \frac{2 F}{(B-C)^2} [\beta^4(A-C) - 3 \alpha^2 \beta^2(B-C)] \delta\tau.
\end{aligned} \right\} (\delta\nu_{(4)}) \quad (10)$$

Das Zeichen Δ gibt die Differenz der betreffenden Größen in den beiden Rotationszuständen an, zwischen denen der Übergang stattfindet.

Die (halbe) Triplettbreite $\delta\nu$ hängt ab von

- dem Hinderungspotential V_3 über den Parameter s (in $\delta\eta$, $\delta\tau$, $\delta\tau^I$),
- den Rotationskonstanten (in den Korrekturgrößen wird kein Unterschied zwischen A und A_{eff} usw. gemacht) und dem speziellen Rotationsübergang,
- dem Trägheitsmoment I_a der Methylgruppen (in F , α , β),
- den Richtungen der Teilkreisachsen im Hauptachsensystem des Moleküls [in $\alpha(\vartheta)$, $\beta(\vartheta)$].

3. Auswertung der Torsionsfeinstruktur

Es gilt nun nachzuweisen, daß die experimentell gefundenen Multiplettbreiten (Multiplettbreite = Frequenzabstand der äußersten Partner eines Triplets: $\nu_{A_1A_1} - \nu_{A_1E}$) mittels einer Formel (10) erklärt werden können. Vor allem muß bei der Anpassung des Meßmaterials an die Formel der einzige noch unbekannte der eben genannten Parameter, nämlich das Hinderungspotential V_3 , bestimmt werden. Die anderen sind nach der (schon ausgeführt gedachten) Strukturanalyse, Abschn. 4, bekannt. Allerdings sind bei dieser die H-Atome am schlechtesten zu lokalisieren, so daß die von den H-Positionen am stärksten abhängigen der in $\delta\nu$ eingehenden Größen, nämlich Trägheitsmoment I_a und Winkel ϑ , mit einem größeren Fehler behaftet sein können. Die Analyse der Torsionsfeinstruktur bietet eine zusätzliche, unabhängige Bestimmungsmöglichkeit, jedenfalls für den Winkel ϑ . Leider nicht in dem gleichen Maße für I_a , denn die Term aufspaltung ist

zwar sehr empfindlich von dem Produkt $V_3 I_a$ (proportional s) abhängig, hingegen nicht so sehr von den beiden Faktoren einzeln genommen, so daß sich diese im Zuge der Anpassungsrechnung auch nur schwer *separat*²¹ bestimmen lassen. Gewöhnlich²² übernimmt man darum I_a aus der Strukturanalyse und bestimmt aus der Anpassung nur V_3 (und ϑ). Freilich spiegelt sich dann ein eventueller Fehler von I_a direkt in dem der Potentialbestimmung wider. So verursacht i. allg. die Unsicherheit von I_a einen weit größeren Fehler in V_3 als etwa die Ungenauigkeit der Multiplettmessungen. Wir haben zuerst (wie üblich) eine Anpassungsrechnung durchgeführt, in die nur V_3 und ϑ als freie Parameter einbezogen wurden, I_a wurde aus der Strukturanalyse¹ zu 3,204 AME Å² übernommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt.

	(a)		(b)	
	$I_a = 3,204 \text{ AME Å}^2$ aus Molekülstruktur berechnet ¹		$I_a = 3,0985 \text{ AME Å}^2$ ergibt optimale Anpassung für $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$
V_3	741,9 2121	742,1 2122	760,9 2176	760,8 2175
ϑ	38°22,8'	38°24,7'	38°24,5'	38°23,2'
F	173539	173184	178834	178496
α	0,088484	0,086356	0,085537	0,083540
β	0,029990	0,030011	0,029020	0,029071
s	56,96	57,09	56,69	56,78
σ	14	6,8	12	6,7
n	54	10	54	10
				cm ⁻¹ cal/Mol MHz kHz

Tab. 3. Ergebnisse der Anpassungsrechnung für $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$ mit den beiden in dieser Arbeit diskutierten Werten I_a für das Trägheitsmoment der Methylgruppe. Korrektur für $F' \neq 0$ ist angebracht²⁴. $V_3' = V_3'' = 0$ angenommen. σ mittlerer quadratischer Fehler bei der Anpassung von n vermessenen Multipletts.

²¹ Eine genauere Betrachtung zeigt, daß für niedrigere s eine separate Bestimmung von V_3 und I_a leichter möglich sein sollte.

²² Der Sachverhalt ist beim Molekül mit einem Teilkreis derselbe (Aufspaltung in Dubletts).

Der erhebliche Umfang des Meßmaterials sowie der geringe Anpassungsfehler ermutigten uns, anschließend doch noch eine Anpassung mit V_3 , ϑ und I_a als den zu bestimmenden Parametern zu versuchen. Wir haben zu diesem Zweck I_a variiert und den mittleren quadratischen Restfehler $\sigma(I_a)$ jeder Anpassungsrechnung über I_a aufgetragen, ebenfalls den zu jedem I_a gehörigen optimalen Wert von V_3 , vgl. Abb. 1. Man erhält ein deutliches Minimum für σ , allerdings an einer etwas anderen Stelle I_a , nämlich bei $I_a = 3,0985 \text{ AME } \text{\AA}^2$, als sie die Strukturanalyse¹ liefert. Der neue Wert ist sehr niedrig und liegt außerhalb der von PIERCE und HAYASHI¹ angegebenen und in die Abb. 1 eingetragenen Fehlergrenzen. Wir glauben nicht, daß die Abweichung auf Streuungen der Meßwerte zurückzuführen ist.

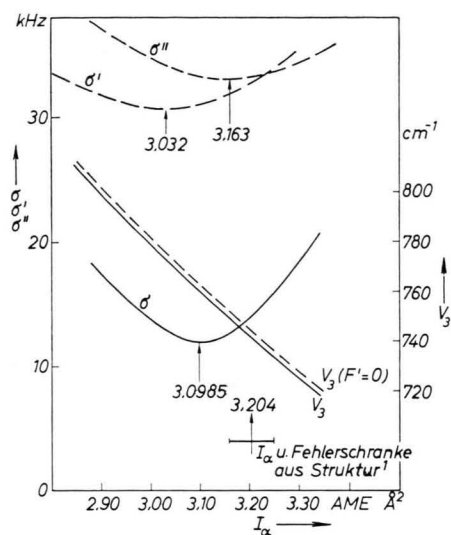


Abb. 1. Mittlerer quadratischer Fehler σ der Anpassung von 54 Multipllettbreiten ($\nu_{A_1A_1} - \nu_{A_1E}$) des $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$ an Formel (10) und optimales Potential V_3 als Funktion des Trägheitsmoments I_a der Methylgruppen (jede Kurve mindestens 8 Punkte berechnet). σ' Multipllettbreiten zur Fehlersimulierung um $\pm 30 \text{ kHz}$ abgeändert, σ'' Multipllettbreiten um $\mp 30 \text{ kHz}$ abgeändert. Zu V_3 : die kinetische Wechselwirkung zwischen den Teilkreisen ist nach Anm.²⁴ berücksichtigt, $V_3(F'=0)$ Hinderungspotential ohne diese Korrektur.

Wir haben nämlich die Anpassungsrechnungen zur Fehlersimulierung mit willkürlich abgeänderten Tripletbreiten – wiederum mit variiertem I_a – wiederholt: beim ersten Mal (σ') wurde einer willkürlichen Hälfte der vermessenen Tripletbreiten ein um 30 kHz größerer, der anderen Hälfte ein um 30 kHz kleinerer Wert gegeben, beim zweiten Male (σ'') erfolgte die Abänderung umgekehrt. Der Verlauf von $\sigma'(I_a)$ und $\sigma''(I_a)$ ist in die Abb. 1 mit auf-

genommen. Es ist bemerkenswert, daß die Abszissen der Minima von σ' und σ'' den optimalen Wert von I_a mit einigem Abstand ziemlich genau flankieren und daß beide Kurven ein wesentlich schwächer ausgeprägtes Minimum zeigen als σ selbst. Beides weist darauf hin, daß eine simultane Anpassung von V_3 und I_a nur sinnvoll sein kann, wenn exaktes Meßmaterial vorliegt. Dies ist hier auch tatsächlich der Fall; man erkennt es u. a. schon daran, daß die Ordinaten der Minima von σ' und σ'' nur wenig größer sind als die vorgegebenen 30 kHz -Inkremente, der wirkliche experimentelle Fehler also merklich kleiner als 30 kHz sein muß. In der Tat zeigt ja auch die mit dem wirklichen Meßmaterial gewonnene Kurve σ ein Minimum von nur 12 kHz . Betrachtet man die Abszissen der Minima von σ' und σ'' als die Fehlerschranken für das aus der Anpassung bestimmte Trägheitsmoment I_a , so sind die beiden zur Diskussion stehenden Werte von I_a signifikant verschieden.

Die Diskrepanz zwischen dem aus der Struktur berechneten Wert ($3,204 \text{ AME } \text{\AA}^2$) und dem aus der Anpassung ermittelten ($3,0985 \text{ AME } \text{\AA}^2$) läßt sich zu einem Teil vielleicht auf folgende Weise erklären: PIERCE und HAYASHI¹ haben bei der Bestimmung der Strukturparameter in den Methylgruppen eine Annahme (Gleichheit aller CH-Abstände) als Ersatz für den Ausfall einer Koordinate machen müssen; das eine in der Molekülebene CSC liegende H-Atom jeder Methylgruppe hat nämlich einen so kleinen Abstand x von der z -Hauptträgheitsachse, daß wohl seine z -, nicht aber seine x -Koordinate mit der Substitutionsmethode²³ berechenbar ist. Die genannte Annahme führt zu einer praktisch symmetrischen Struktur der Methylgruppe, wobei die Richtung der Symmetrieachse gut mit der aus der Multiplettaufspaltung berechneten Richtung der Teilkreisachse (Winkel ϑ gegen z -Achse) übereinstimmt, allerdings nur, wenn man den in Anm.¹ gefundenen Wert des Winkels (dort anders bezeichnet) benutzt. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert des Winkels ϑ , der als sehr gut gesichert gelten darf, weicht um $35'$ dagegen ab; das ist erheblich mehr als der Bestimmungsfehler des Winkels. Man hätte also die unwahrscheinliche Tatsache zu akzeptieren, daß die Teilkreisachse (gegeben durch das ϑ dieser Arbeit) nicht mehr auf der durch die drei H-Atome gehenden Ebene (wie sie sich nach¹ ergibt) senkrecht steht. Macht man also (unter Beibehaltung al-

²³ J. KRAITCHMAN, Amer. J. Phys. **21**, 17 [1953].

ler mit der Substitutionsmethode tatsächlich *berechneten* Koordinaten) statt der obigen die nicht weniger plausible Annahme, daß die Teilkreisellachse (gegeben durch das in dieser Arbeit ermittelte ϑ) Normale zur H-Ebene ist, so wird – um die Lage der Ebene entsprechend zu korrigieren – die fehlende x -Koordinate des in der Molekülebene liegenden H dabei als $x = +0,0171 \text{ \AA}$ (statt $-0,0081 \text{ \AA}$ in ¹) fixiert. (Für das erste Moment ergibt sich in diesem Falle $\sum_i m_i x_i = 0,067 \text{ AME \AA}$, also ein normaler, wenn auch größerer Wert als in ¹.) Das Trägheitsmoment I_a der Methylgruppe (um den Schwerpunkt des H-Dreiecks) beträgt dann $3,1615 \text{ AME \AA}^2$ und ist damit gegenüber ¹ erheblich verringert worden. (In der Tat liegen die weitaus meisten der in der Literatur der Multiplettaufspaltung zu findenden I_a -Werte zwischen $3,10$ und $3,20 \text{ AME \AA}^2$.) Allerdings hat die neue Annahme eine geringfügige Asymmetrie der Methylgruppe zur Folge: Der Bindungsabstand vom Kohlenstoff zu dem einen Wasserstoffatom jeder Methylgruppe, das in der Molekülebene liegt, beträgt $1,077 \text{ \AA}$, aber $1,091 \text{ \AA}$ zu den Wasserstoffatomen außerhalb der Molekülebene. Selbstverständlich kann mit dieser Argumentation die Asymmetrie der Methylgruppe nicht als bewiesen gelten. Doch wäre ein gewisses Maß an Asymmetrie nicht verwunderlich angesichts der Tatsache, daß die Methylgruppen gegen die jeweilige SC-Bindungsrichtung (nach außen) abgelenkt sind (s. u.). (Eher würde komplette Symmetrie trotz Abknickung überraschen!) Die kleine Verschiebung des in der Molekülebene liegenden Wasserstoffatoms aus der von PIERCE und HAYASHI fixierten Lage ¹ (dort ist eine praktisch symmetrische CH_3 -Gruppe abgelenkt) kommt einer „Zurückdrängung“ dieses Atoms entgegen der Richtung der „Abknickbewegung“ gleich und ließe sich sogar ganz gut als Auswirkung eines gewissen Widerstands verstehen, den der dabei am stärksten beanspruchte Winkel $\text{SCH}_{\text{in Ebene}}$ dieser Abknickung entgegensetzt.

Trotz dieses Erklärungsversuchs bleibt der aus der Anpassung folgende Wert von knapp $3,10 \text{ AME \AA}^2$ für I_a abnorm niedrig. Freilich ist zu bedenken, daß das Experiment wohl das Produkt $V_3 I_a$ sehr genau festlegt, die einzelnen Faktoren jedoch nur mit wesentlich geringerer Genauigkeit zu bestimmen gestattet (vgl. Anm. ²¹). Wenn also die Formel (10) für die Torsionsaufspaltung wegen gewisser Idealisierungen und Vernachlässigungen geringfügige systematische Fehler aufweist, so ist es denkbar, daß

merklich *andere* als die wahren Werte der freien Parameter V_3 und I_a des Problems die beste Anpassung der vermessenen Multipletts an die (inexakte) Formel liefern, *obwohl* diese die Aufspaltungen selbst sehr genau wiedergibt und das Produkt $V_3 I_a$ den nahezu richtigen Wert hat.

Als Beispiel für möglicherweise unzulässige Idealisierungen bietet sich die bei der Formulierung des Problems vorausgesetzte Symmetrie der Methylgruppen an. Nach dem oben Gesagten scheinen gewisse Zweifel daran berechtigt zu sein. Aber es sind ja auch andere Vernachlässigungen vorgenommen worden: So ist beispielsweise schon im Ansatz des Problems der Einfluß der Molekülschwingungen auf die Torsionsaufspaltung außer acht gelassen worden, denn (1) gilt für die interne Rotation *starrer* Teilkreisell gegenüber einem *starrten* Molekülrumpf. Auch wurde V_3' und V_3'' gleich Null gesetzt. Es handelt sich um Vernachlässigungen, die zwar weitgehend berechtigt sind, was die Wiedergabegüte der Aufspaltungen anbelangt, die aber doch eine gewisse Einwirkung auf die *separate* Anpassung von V_3 und I_a haben können.

Es wäre in jedem Falle sehr wünschenswert, wenn auch für andere ähnliche Moleküle eine jeweils größere Anzahl von Multipletts in hoher Auflösung vermessen und ausgewertet werden könnte. Solange sehr zuverlässige I_a -Werte nicht zur Verfügung stehen, kann die an sich sehr hohe Genauigkeit der Potentialbestimmung mittels Multiplattanalyse nicht ausgeschöpft werden: Abb. 1 zeigt, daß die beiden diskutierten I_a -Werte um 19 cm^{-1} unterschiedliche Potentialwerte liefern. Diese Diskrepanz ist in Vergleich zu setzen mit der ganz minimalen, in Abb. 1 gar nicht mehr anzudeutenden Fehlerschranke, die dem Potential V_3 auf Grund eines durchschnittlichen Meßfehlers von der Größe des simulierten bei jeweils festem I_a zukäme; es fallen nämlich die drei V_3 -Kurven für σ , σ' und σ'' praktisch aufeinander. Auch die Folgen der Vernachlässigung der kinetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Teilkreiseln ($F' = 0$) – sie ist nach PIERCE ²⁴ für den Torsionsgrundzustand des $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ durch eine 2%-Korrektur des $\delta\eta$ -Wertes zu berücksichtigen – nehmen sich dagegen vergleichsweise geringfügig aus.

²⁴ Da die Berechnungsunterlagen hierzu (kinetische Wechselwirkung zwischen den Teilkreiseln in zweiter Ordnung) noch nicht publiziert worden sind, beschränken wir uns auf die in Anm. ¹ allein angegebene pauschale 2%-Korrektur an dem Störkoeffizienten $\delta\eta$.

1 Rotationsübergang $J' K' K'_+ - J K_- K_+$	2 Gemessene Frequenzen MHz	3 Multipl.- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	4 Multipl.- breite aus Sp. 2 $\nu_{A_1 A_1} - \nu_{A_1 E}$ kHz	5 Multipl.- breite berechn. kHz	6 Rest- fehler kHz	7 $2 \delta \nu_{(2)}$ kHz	8 $2 \delta \nu_{(4)}$ kHz
$1_{10} - 1_{01}$	12091,724 12091,966 12092,208	12091,885	484	481	+ 3	482	- 2
$3_{12} - 2_{21}$	12143,868 12143,998 12143,379 12142,832	12143,523	- 1036	- 1018	- 18	- 1033	+ 15
$2_{11} - 2_{02}$	14237,621 14237,888 14238,160	14237,800	539	538	+ 1	542	- 4
$2_{02} - 1_{11}$	16246,454 16246,284 16246,121	16246,341	- 333	- 319	- 14	- 320	+ 1
$7_{17} - 6_{24}$	16649,941 16648,916 16647,894	16649,258	- 2047	- 2039	- 8	- 2116	+ 77
$6_{16} - 5_{23}$	17049,124 17048,232 17047,359	17048,531	- 1765	- 1753	- 12	- 1809	+ 56
$3_{12} - 3_{03}$	17874,982 17875,298 17875,611	17875,192	629	632	- 3	640	- 8
$6_{25} - 5_{32}$	20770,219 20770,106 20769,238 20768,319	20769,586	- 1900	- 1894	- 6	- 2000	+ 106
$4_{13} - 4_{04}$	23353,254 23353,646 23354,030	23353,514	776	773	+ 3	785	- 12
$1_{11} - 0_{00}$	23527,260 23527,504 23527,738	23527,422	478	481	- 3	482	- 1
$5_{23} - 5_{14}$	27787,098 27787,633 27788,173	27787,455	1075	1067	+ 8	1116	- 49
$4_{22} - 4_{13}$	27832,085 27832,636 27833,204	27832,454	1119	1122	- 3	1159	- 37
$4_{13} - 3_{22}$	28739,140 28738,692 28738,250	28738,842	- 890	- 855	- 35	- 876	+ 20
$3_{21} - 3_{12}$	29060,282 29060,868 29061,159	29060,673	1176	1193	- 17	1221	- 27
$6_{24} - 6_{15}$	29452,885 29453,411 29453,930	29453,234	1045	1047	- 2	1108	- 61
$7_{26} - 6_{33}$	30400,808 30399,885 30398,957	30400,102	- 1851	- 1871	+ 20	- 2005	+ 134
$3_{03} - 2_{12}$	30542,705 30542,606 30542,496	30542,638	- 209	- 224	+ 15	- 226	+ 2

Tab. 4.

1 Rotationsübergang $J'K'K'_+ - JK_-K_+$	2 Gemessene Frequenzen MHz	3 Multiplett- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	4 Multipl.- breite aus Sp. 2 $\nu_{A_1A_1} - \nu_{A_1E}$ kHz	5 Multipl.- breite berechn. kHz	6 Rest- fehler kHz	7 $2 \delta \nu_{(2)}$ kHz	8 $2 \delta \nu_{(4)}$ kHz
$2_{20} - 2_{11}$	30806,692 30806,831 30807,358 30807,959	30807,114	1267	1266	+ 1	1285	- 19
$5_{14} - 5_{05}$	30822,848 30823,329 30823,808	30823,168	960	971	- 11	989	- 18
$7_{25} - 7_{16}$	33210,668 33211,201 33211,738	33211,024	1070	1076	- 6	1150	- 74
$6_{24} - 5_{33}$	34653,955 34654,085 34653,192 34652,352	34653,421	- 1603	- 1611	+ 8	- 1706	+ 95
$2_{12} - 1_{01}$	34962,820 34963,060 34963,298	34962,980	478	479	- 1	482	- 3
$12_{2,11} - 11_{38}$	36261,678 36260,335 36258,988	36260,782	- 2690	- 2691	+ 1	- 3019	+ 328
$2_{21} - 2_{12}$	36273,818 36273,689 36274,506 36275,252	36274,296	1434	1427	+ 7	1447	- 20
$8_{27} - 7_{34}$	37807,715 37806,775 37805,825	37807,087	- 1890	- 1884	- 6	- 2050	+ 166
$3_{22} - 3_{13}$	39272,127 39272,879 39273,644	39272,630	1517	1504	+ 13	1533	- 29
$8_{26} - 8_{17}$	39285,654 39286,233 39286,803	39286,039	1149	1168	- 19	1255	- 87
$6_{15} - 6_{06}$	40068,476 40069,091 40069,708	40068,886	1232	1231	+ 1	1257	- 26
$11_{2,10} - 10_{37}$	41531,498 41530,315 41529,135	41530,710	- 2363	- 2342	- 21	- 2621	+ 279
$9_{36} - 9_{27}$	41972,481 41973,220 41973,955	41972,973	1474	1478	- 4	1698	- 220
$9_{28} - 8_{35}$	42363,552 42362,568 42361,590	42362,897	- 1962	- 1952	- 10	- 2152	+ 200
$8_{35} - 8_{26}$	42572,365 42573,170 42573,970	42572,901	1605	1618	- 13	1817	- 199
$4_{23} - 4_{14}$	43321,376 43322,189 43322,988	43321,916	1612	1608	+ 4	1649	- 41
$10_{37} - 10_{28}$	43543,453 43544,148 43544,842	43543,916	1389	1382	+ 7	1618	- 235

Tab. 4 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7	8
Rotationsübergang $J' K' K'_+ - J K_- K_+$	Gemessene Frequenzen MHz	Multipl.- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	Multipl.- breite aus Sp. 2 $\nu_{A_1 A_1} - \nu_{A_1 E}$ kHz	Multipl.- breite berechn. kHz	Rest- fehler kHz	$2 \delta \nu_{(2)}$ kHz	$2 \delta \nu_{(4)}$ kHz
10 ₂₉ —9 ₃₆	43 638,575 43 637,520 43 636,470	43 637,872	— 2105	— 2099	— 6	— 2376	+ 237
7 ₃₄ —7 ₂₅	44 762,103 44 762,990 44,763,865	44 762,693	1762	1776	— 14	1949	— 173
9 ₂₇ —9 ₁₈	47 641,044 47 641,705 47 642,376	47 641,486	1332	1333	— 1	1436	— 103
11 ₃₈ —11 ₂₉	47 653,805 47 654,478 47 655,144	47 654,253	1339	1350	— 11	1595	— 245
6 ₃₃ —6 ₂₄	47 775,117 47 776,060 47 777,010	47 775,746	1893	1924	— 31	2070	— 146
5 ₂₄ —5 ₁₅	48 418,848 48 419,721 48 420,604	48 419,431	1756	1741	+ 15	1795	— 55
7 ₁₆ —7 ₀₇	50 547,580 50 548,336 50 549,112	50 548,086	1532	1547	— 15	1585	— 38
4 ₃₁ —4 ₂₂	53 188,712 53 189,220 53 189,910 53 190,852	53 189,425	2140	2126	+ 14	2223	— 97
12 ₃₉ —12 _{2,10}	54 439,225 54 439,920 54 440,618	54 439,689	1393	1399	— 6	1651	— 253
6 ₂₅ —6 ₁₆	54 518,608 54 519,545 54 520,488	54 519,233	1880	1902	— 22	1973	— 70
12 ₄₈ —12 ₃₉	56 285,750 56 286,698 56 287,638	56 286,381	1888	1874	+ 14	2450	— 576
4 ₃₂ —4 ₂₃	56 459,592 56 459,095 56 460,572 56 461,782	56 460,322	2190	2188	+ 2	2287	— 99
10 ₂₈ —10 ₁₉	57 887,288 57 888,078 57 888,862	57 887,814	1574	1576	— 2	1702	— 125
2 ₂₁ —1 ₁₀	59 144,892 59 144,773 59 145,580 59 146,327	59 145,370	1435	1426	+ 9	1447	— 21
11 ₄₇ —11 ₃₈	59 181,480 59 182,542 59 183,598	59 182,187	2118	2116	+ 2	2660	— 544
6 ₃₄ —6 ₂₅	59 588,008 59 589,108 59 590,195	59 588,740	2187	2195	— 8	2349	— 154

Tab. 4 (Fortsetzung).

1 Rotationsübergang $J' K' K'_+ - J K K_+$	2 Gemessene Frequenzen MHz	3 Multipl.- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	4 Multipl.- breite aus Sp. 2 $\nu_{A_1 A_1} - \nu_{A_1 E}$ kHz	5 Multipl.- breite berechn. kHz	6 Rest- fehler kHz	7 $2 \delta \nu_{(2)}$ kHz	8 $2 \delta \nu_{(4)}$ kHz
$7_{26} - 7_{17}$	61 526,002 61 527,058 61 528,104	61 526,705	2102	2092	+ 10	2181	— 89
$8_{17} - 8_{08}$	61 594,684 61 595,628 61 596,574	61 595,314	1890	1900	— 10	1956	— 56
$7_{35} - 7_{26}$	62 433,005 62 434,122 62 435,228	62 433,748	2223	2222	+ 1	2409	— 187
$10_{46} - 10_{37}$	63 236,565 63 237,736 63 238,909	63 237,346	2344	2350	— 6	2846	— 496
$13_{2,12} - 12_{39}$	28 281,454 28 279,875 28 278,312	28 280,403	— 3124	— 3130	+ 6	— 3530	+ 400
$14_{2,13} - 13_{3,10}$	18 202,864 18 201,036 18 199,200	18 201,644	— 3664	— 3654	— 10	— 4150	+ 496

Tab. 4. Torsionsfeinstruktur des $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$ (Torsionsgrundzustand). Die Linien sind in der Speziesreihenfolge $A_1E + EA_1$, EE , A_1A_1 für Triplets, A_1E , EA_1 , EE , A_1A_1 für die Quartetts angegeben. Der mittlere quadratische Fehler der Anpassung beträgt 12 kHz. Zur Berechnung der Multipl. breiten wurden die Parameter der Tab. 3 b benutzt. Am Schlusse der Tabelle sind zwei Übergänge aufgeführt, die erst nachträglich vermessen und *nicht* zur Anpassungsrechnung herangezogen wurden. Die Aufspaltungen sind jedoch mit denselben Parameterwerten berechnet, die für den Rest der Tabelle verwendet wurden. Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Triplettbreite stellt eine zusätzliche Bestätigung der verwendeten Aufspaltungsformel (10) dar. Sieben Übergänge der Tab. 4, mit geringerer Genauigkeit vermessen, sind bereits in einer früheren Arbeit genannt worden²⁵.

Für das seltenere Molekülisotop $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$ haben wir eine ebensolche Anpassungsrechnung durchgeführt, wie sie eben beschrieben wurde. Da hier aber nur zehn Triplets zur Verfügung standen, sind schlüssige Ergebnisse nicht zu erwarten. Interessanterweise liegt aber auch hier das Minimum der $\sigma(I_a)$ -Kurve an fast derselben Stelle, die oben gefunden wurde, nämlich bei $I_a = 3,090 \text{ AME } \text{\AA}^2$. Allerdings verläuft jetzt wegen des geringen Umfangs des Meßmaterials die σ -Kurve so flach, daß ihr Durchhang im Maßstab der Abb. 1 kaum erkennbar wäre (Kurve nicht gezeichnet). Die Kurve der optimalen $V_3(I_a)$ für $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$ verläuft so nahe derjenigen des Normalisotops, daß für beide praktisch übereinstimmende Potentialwerte resultieren, ganz gleich, ob man $I_a = 3,204$ oder $I_a = 3,0985 \text{ AME } \text{\AA}^2$ als den wahrscheinlicheren Wert ansieht. Auch der Winkel ϑ fällt für beide Isotope fast gleich aus.

²⁵ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. W. MAIER, Z. Naturforschg. 15 a, 742 [1960].

In Tab. 4 und 5 sind die Frequenzen aller vermessenen Übergänge für die beiden Isotope vermerkt, sowie die beobachteten und die mit den optimalen Parameterwerten (Tab. 3 b) berechneten Multipl. aufspaltungen. Die Güte der Anpassung ist aus den sehr geringen Restfehlern ersichtlich. In den Tabellen sind die Anteile zweiter und vierter Ordnung der berechneten Aufspaltung getrennt aufgeführt, um die Bedeutung des letzteren — vor allem für Übergänge mit hohem J — zu demonstrieren. Die Tabellen beziehen sich beide auf den optimalen Wert $I_a = 3,0985 \text{ AME } \text{\AA}^2$, sie würden aber für $I_a = 3,204 \text{ AME } \text{\AA}^2$ oder einen zwischen beiden liegenden Wert nicht augenfällig anders aussehen.

Die Anpassungsrechnungen lassen sich nach einem iterativen Verfahren rationell durchführen. Da $\delta \nu_{(4)}$ [s. Gl. (10)] die kompliziertere Abhängigkeit von s und ϑ aufweist, aber nur eine Korrekturgröße darstellt, ist es zweckmäßig, zu Beginn der Rechnung feste Näherungswerte für s und ϑ in $\delta \nu_{(4)}$ einzusetzen

1 Rotationsübergang $J' K' K_+ - J K K_+$	2 Gemessene Frequenzen MHz	3 Multipl.- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz	4 Multipl.- breite aus Sp. 2 $\nu_{A_1 A_1} - \nu_{A_1 E}$ kHz	5 Multipl.- breite berechn. kHz	6 Rest- fehler kHz	7 $2 \delta \nu^{(2)}$ kHz	8 $2 \delta \nu^{(4)}$ kHz
$1_{10} - 1_{01}$	11723,928 11724,160 11724,367	11724,081	448	452	— 4	454	— 1
$2_{11} - 2_{02}$	13933,375 13933,626 13933,884	13933,543	509	509	0	513	— 4
$3_{12} - 3_{03}$	17696,955 17697,262 17697,563	17697,159	608	603	+ 5	610	— 7
$1_{11} - 0_{00}$	23073,218 23073,433 23073,663	23073,363	445	453	— 8	454	— 1
$4_{13} - 4_{04}$	23373,804 23374,173 23374,544	23374,050	740	743	— 3	755	— 11
$3_{21} - 3_{12}$	27871,877 27872,429 27872,982	27872,245	1105	1116	— 11	1140	— 24
$5_{14} - 5_{05}$	31082,962 31083,433 31083,900	31083,276	938	942	— 4	958	— 17
$7_{25} - 7_{16}$	33103,540 33104,061 33104,564	33103,885	1024	1022	+ 2	1090	— 68
$2_{12} - 1_{01}$	34422,525 34422,754 34422,985	34422,678	460	451	+ 9	454	— 3
$2_{21} - 2_{12}$	35170,451 35170,348 35171,111 35171,806	35170,903	1355	1344	+ 11	1362	— 18
$2_{02} - 1_{11}$	16551,470	} nicht aufgelöst					
$3_{03} - 2_{12}$	30772,712						

Tab. 5. Torsionsfeinstruktur des $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$ (Torsionsgrundzustand). Speziesreihenfolge wie in Tab. 4. Es wurden die Parameterwerte der Tab. 3 b benutzt.

und die Abhängigkeit von variablen Parametern s und ϑ nur in $\delta \nu^{(2)}$ beizubehalten. Aus einer ersten Anpassungsrechnung ergeben sich verbesserte Werte für s und ϑ . Man iteriert das Verfahren. Der Rechenaufwand macht eine elektronische Rechenmaschine dringend erwünscht²⁶.

Es ist sehr schwierig, einen Bestimmungsfehler für die wichtigste der berechneten Größen, nämlich das Potential V_3 , zu geben. Die Diskrepanz der I_a -Werte zwingt dazu, dafür 20 cm^{-1} oder mehr anzu-

setzen, obwohl die experimentelle Meßungenauigkeit nur²⁷ einen Fehler von knapp $0,2 \text{ cm}^{-1}$ verursachen würde, wenn I_a zuverlässig bekannt wäre! Trotzdem war die angestrebte hohe Genauigkeit des Meßmaterials vonnöten, denn sonst wäre eine Einbeziehung von I_a in die Liste der zu bestimmenden Parameter mit allen daraus gezogenen Schlüssen überhaupt nicht möglich gewesen. — Auf den Fehler von ϑ hat die Unsicherheit von I_a übrigens so gut wie keinen Einfluß.

²⁶ Wir danken Herrn Prof. Dr. H. GÖRTLER für die kostenlose Überlassung von Rechenzeit an der Maschine Z 22 des Instituts für Angew. Mathematik der Universität.

²⁷ Man bedenke aber: Solange V_3' und V_3'' unberücksichtigt bleiben, stellt V_3 ein „effektives“, die Torsionsbehinderung pauschal beschreibendes Potential dar.

So kann auch eines der interessantesten Ergebnisse der Untersuchungen am Dimethylsulfid als gesichert gelten, nämlich die bereits von PIERCE¹ herausgestellte Tatsache, daß SC-Bindungsrichtung und CH₃-Symmetrieachse nicht coaxial verlaufen, die Methylgruppen vielmehr nach außen *abgeknickt* sind. Unsere Auswertungen (s. Tab. 7) bestätigen diesen Sachverhalt, liefern allerdings einen kleineren Knickwinkel: $2^\circ 10' \pm 8'$ (gegenüber $2^\circ 45'$ in Anm.¹).

4. Rotationskonstanten und Strukturanalyse

An mehreren Stellen der bisherigen Rechnungen sind die Rotationskonstanten des Moleküls eingegangen. Wir berichten erst jetzt über deren Berechnung, weil dazu die Schwerpunkte $\bar{\nu}$ der Linienmultipletts herangezogen werden müssen. Zwar unterscheiden sich die aus den $\bar{\nu}$ berechneten Rotationskonstanten wegen der „Nennerkorrektur“ und der $F \alpha^2 \beta^2 \tilde{\tau}^I$ -Korrekturen noch immer geringfügig von denen, die das Molekül ohne interne Rotation hätte [s. Gl. (9)], aber der störende Beitrag wird sich weitgehend wegheben, wenn aus den Trägheitsmomenten verschiedener Molekülisotope die Differenzen gebildet werden, die die bevorzugte Substitutionsmethode²³ der Strukturanalyse allein benötigt. Bei der Ermittlung der Rotationskonstanten fanden wir den Zentrifugaleffekt¹⁵ im Spektrum des (CH₃)₂S schon so groß, daß die Schwerpunktfrequenzen $\bar{\nu}$ für mittlere und hohe J merklich vom Schema des starren Kreisels (9) abweichen. Für das Normalisotop war eine vollständige Analyse der Zentrifugalkorrektur²⁰ möglich, nicht jedoch für die beiden anderen Isotope. Es ist daher richtiger, die Rotationskonstanten aller drei Isotope aus den unkorrigierten Frequenzen $\bar{\nu}$ zu bestimmen, als die Zentrifugalkorrektur etwa nur für ein Isotop anzubringen. Man sollte dann freilich nur Übergänge mit sehr niedrigem J zur Bestimmung der Rotationskonstanten heranziehen.

In Tab. 6 sind die vermessenen Frequenzen des Isotops C¹³H₃SCH₃ angegeben. Die Rotationskonstanten, die für *alle drei Isotope* aus den Übergängen $1_{11}-0_{00}$, $1_{10}-1_{01}$, $2_{11}-2_{02}$ berechnet wurden, stehen in Tab. 7. Dort sind auch diejenigen Strukturparameter aufgeführt, die mit Hilfe der Rotations-

konstanten nach der Methode von KRAITCHMAN²³ berechnet werden können, nämlich der Abstand SC und der Winkel CSC. Die Werte stimmen mit den in ¹ genannten überein.

Rotations- übergang $J'K'_-K'_+-JK_-K_+$	Gemessene Frequenzen MHz	Multiplett- Schwerpunkt ermittelt aus Sp. 2 MHz
$1_{10}-1_{01}$	12032,552 12032,759 12032,994	12032,693
$2_{11}-2_{02}$	14090,852 14091,077 14091,285	14091,000
$3_{12}-3_{03}$	17569,178 17569,485 17569,799	17569,383
$4_{04}-4_{13}$	22802,160 22802,516 22802,884	22802,399
$1_{11}-0_{00}$	23192,009 23192,240 23192,478	23192,164
$3_{21}-3_{12}$	29106,170 29106,728 29107,288	29106,542
$7_{25}-7_{16}$	33539,222 33539,727 33540,260	33539,562
$2_{12}-1_{01}$	34351,522 34351,760 34351,992	34351,680
$2_{20}-1_{11}$	60473,600 60474,252 60474,932	60474,038
$2_{02}-1_{11}$	15558,852	nicht aufgelöst

Tab. 6. Torsionsfeinstruktur des C¹³H₃SCH₃.
Speziesreihenfolge³¹: (E_a+E_β), ($E_\gamma+E_\delta$), A .
Die Torsionsfeinstruktur wurde nicht ausgewertet.

Wir haben versuchsweise die mit der KRAITCHMAN-Methode ohne Deuterium-Substitution nicht auffindbaren Positionen der H-Atome aus einer direkten Anpassung der fünf Strukturparameter des Moleküls (\overline{CS} , $\angle CSC$, \overline{CH} , $\angle HCH$, „Knickwinkel“) an die acht²⁸ wesentlich verschiedenen Rotationskonstanten der drei Isotope ermittelt²⁹. Für das CSC-Dreieck erhält man praktisch die Werte der Tab. 7 (Abweichung 0,001 Å bzw. 3'). Auch der Abstand CH =

²⁸ Da das S-Atom auf der x -Hauptachse liegt, ändert sich bei seiner Substitution die Rotationskonstante B nicht.

²⁹ Wir danken Herrn G. KAMM für die Aufstellung des elektronischen Rechenprogramms und die Ausführung der Rechnungen.

a) Rotationskonstanten			
	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$	$\text{C}^{13}\text{H}_3\text{SCH}_3$
<i>A</i>	17 809,654	17 398,718	17 612,428 MHz
<i>B</i>	7 621,110	7 621,326	7 412,546 MHz
<i>C</i>	5 717,768	5 674,637	5 579,736 MHz
κ	−0,685 186 96	−0,667 916 12	−0,695 361 54

b) Strukturparameter			
(Umrechnungsfaktor 505 531 MHz Å ² und Atommassen aus: C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York 1955) Kartesische Koordinaten im Hauptachsensystem des Normalisotops:			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Schwefel	−0,589 5	0	0 Å
Kohlenstoff	0,582 4	0	± 1,369 4 Å
Daraus: Abstand CS	1,802 4 ± 0,002 Å		
Winkel CSC	98° 52' ± 10'		

Aus den Winkeln CSC und ϑ (s. Tab. 3) ergibt sich, daß die Symmetrieachsen der Methylgruppen gegenüber der CS-Bindungsrichtung um 2° 10' ± 8' nach außen abgelenkt sind.

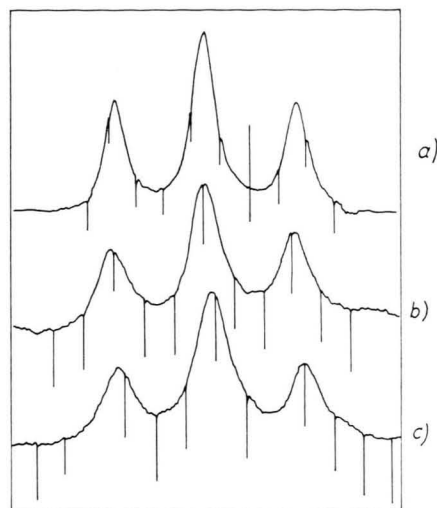
Tab. 7. Rotationskonstanten und Strukturparameter.

1,092 Å entspricht (wohl mehr zufällig) dem in 1 gefundenen. Hingegen weicht der Winkel HCH mit 108° 08' um 1,5° von dem dort gegebenen ab. Für den Knickwinkel ergibt sich sie sicherlich unzutreffende Größe 5° 09'. Die leichten Atome eines Moleküls können mittels direkter Anpassung nur sehr unzureichend lokalisiert werden.

5. Experimentelles

Der verwendete Mikrowellenspektrograph mit Frequenzstabilisierung wurde bereits a. a. O.³⁰ beschrieben. Dort finden sich auch Spektralaufnahmen einiger Linien aus Tab. 4. Wir reproduzieren hier in Abb. 2 die Aufnahmen dreier Triplets, die alle den gleichen Rotationsübergang, $7_{25}-7_{16}$, der drei (in natürlichem Mischungsverhältnis) vermessenen Isotope darstellen. In Übereinstimmung mit den theoretischen statistischen Spingewichten¹³ zeigen die drei Triplettpartner A_1A_1 , EE und EA_1+A_1E der beiden Isotope $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$ das für einen ($B_z \longleftrightarrow B_y$)-Übergang (d. h. $K-K_+$: eo \longleftrightarrow oe) charakteristische 5 : 8 : 5-Intensitätsverhältnis. Man bemerkt auch, daß die Linien des selteneren Isotops breiter sind, also nur mit geringerer Auflösung aufgenommen werden konnten, weil wegen der geringen Intensität ($\text{S}^{32} : \text{S}^{34} = 95 : 4$) ein höherer

Gasdruck in der Zelle nötig war. Noch schwächer sind die Linien des einseitig C^{13} -substituierten Isotops ($\text{C}^{12} : \text{C}^{13} = 99 : 1$). Man erkennt aber doch noch, daß das Intensitätsverhältnis der Multiplettpartner ein etwas anderes geworden ist und jetzt dem wegen der Nicht-Äquivalenz der Methylgruppen theoretisch³¹ zu fordernden Verhältnis 1 : 2 : 1 eher entspricht.

Abb. 2. Torsionsfeinstruktur des Rotationsübergangs $7_{25}-7_{16}$ (Torsionsgrundzustand).

Kurve	Molekülisotop	Frequenz MHz	theor. Intensitätsverhältnis der Triplettpartner (A_1E+EA_1) : EE : A_1A_1 ¹³		
(a)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{32}$	33 211	5	8	5
(b)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^{34}$	33 104	5	8	5
(c)	$\text{C}^{13}\text{H}_3\text{SCH}_3$	33 540	$(E_\alpha+E_\beta) : (E_\gamma+E_\delta) : A$ ³¹		
			1	2	1

Abstand der Frequenzmarken in den Registrierungen 165 kHz.

Der Meßfehler, mit dem die experimentellen Frequenzangaben dieser Arbeit behaftet sind, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem Frequenzmarken- und dem Interpolationsfehler. Die Unsicherheit der im Abstand von i. allg. 5 n kHz in die Registrierung eingedruckten Frequenzmarken beträgt ± 0,3 n kHz, wobei *n* die Ordnungszahl der verwendeten Harmonischen des (verstimmbaren) Frequenzstandards ist. Dessen Grundfrequenz liegt bei ca. 1 GHz. Der Markenabstand beträgt bei 30 GHz also i. allg. 150 kHz, der Markenfehler ca. ± 10 kHz. Eine Absorptionslinie wird mehrfach in beiden Richtungen registriert, die Frequenz der Spitze zwischen den Marken interpoliert. Der Gesamtfehler hängt von der erzielbaren Auflösung ab und

³⁰ H. D. RUDOLPH, Z. angew. Phys. **13**, 401 [1961].

³¹ H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **16a**, 477 [1961].

dürfte zwischen ca. ± 15 und ± 50 kHz, in Ausnahmefällen — schwache Linien, hohe Frequenz — noch unter ± 100 kHz liegen. Mehrere Tatsachen sprechen dafür, daß eine hohe Meßgenauigkeit in der Tat erreicht wurde: Die Restfehler zwischen beobachteter und berechneter Multiplettaufspaltung sind durchweg sehr klein, Tab. 4 und 5. Die symmetrischen Triplets sind auch experimentell wirklich gut symmetrisch (mittlere Abweichung 7 kHz, max. 20 kHz), obwohl die Frequenzmessung der Triplettpartner unabhängig erfolgt. Die Zentrifugalanalyse²⁰ des Normalisotopenspektrums erbrachte einen sehr kleinen mittleren quadratischen Restfehler, ± 15 kHz, obwohl die Zentrifugalkorrekturen bis zu 100 MHz betrugen. Nach dem allgemeinen spektroskopischen Kombinationsprinzip sollten die folgenden Frequenzsummen (für jede Spezies gesondert) verschwinden:

$$\begin{aligned} &\nu(1_{10}-1_{01}) + \nu(2_{21}-1_{10}) - \nu(2_{12}-1_{01}) - \nu(2_{21}-2_{12}), \\ &\nu(2_{21}-2_{12}) + \nu(3_{12}-2_{21}) - \nu(3_{03}-2_{12}) - \nu(3_{12}-3_{03}). \end{aligned}$$

Die in die beiden Summen eingehenden Frequenzen sind vollständig allerdings nur für das Normalisotop vermessen worden. Es ergeben sich für die einzelnen Spezies Frequenzsummen zwischen Null und 23 kHz. Dies ist sehr wenig angesichts der Tatsache, daß sich die beteiligten Frequenzen über den ganzen untersuchten Bereich von 12 bis 63 GHz verteilen und zu jeder Summe vier Frequenzen beitragen, der Fehler der einzelnen Messung also eher noch kleiner sein wird.

Über weitere apparative Einzelheiten ist a. a. O.^{20, 30} berichtet worden.

6. Zusammenfassung und Schluß

Wir haben eine in vierter Ordnung genaue Formel für die in Multipletts aufgespaltenen Rotationslinien eines Moleküls mit zwei intern drehbaren CH_3 -Gruppen aufgestellt und sie an Hand eines umfangreichen und mit hoher Auflösung vermessenen Linienmaterials für das Molekül $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ überprüft. Gewisse Voraussetzungen werden genannt. Wesentlich erscheint uns auch der Versuch, das vergleichsweise ungenau bekannte, aber für die Berechnung des Hinderungspotentials so wichtige Trägheitsmoment I_a der Methylgruppen aus den Multiplettaufspaltungen selbst durch eine Anpassungsrechnung zu bestimmen. Der dabei gefundene Wert weicht allerdings signifikant von dem aus der Molekülstruktur unmittelbar berechneten ab. Ein Teil der Diskrepanz läßt sich vielleicht auf verbesserungsbedürftige Annahmen bei der Strukturanalyse zurückführen. Der mögliche Einfluß von Idealisierungen im Ansatz des Problems wird erwähnt. In jedem Falle mahnt der Sachverhalt zur Vorsicht bei der Fehlerangabe von Hinderungspotentialen, die aus der Torsionsfeinstruktur berechnet worden sind.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. MAIER für rege Anteilnahme an dieser Arbeit und langjährige persönliche Förderung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Sachmittel zum Bau des Mikrowellenspektrographen gegeben hat.