

Anschaulich läßt sich aus diesem Verhalten eine der Ursachen für das Auftreten mehrerer Exponentialkurven bei Mehrspinsystemen erklären. Wird ein Spinsystem aus dem thermischen Gleichgewicht gebracht, so relaxieren die Kerne alle wieder zu ihrem Gleichgewichtswert. Die Geschwindigkeit dieser Relaxation hängt dabei von der Größe der Wechselwirkung mit den anderen Kernen ab. Ist das Spinsystem unsymmetrisch, so relaxieren die Kerne verschieden schnell. Wir registrieren eine Überlagerung von Exponentialkurven mit sehr verschiedenen Zeitkonstanten, und die Abweichung von einer Exponentialkurve ist groß. Im Grenzfall (ein Kern unendlich weit entfernt) erhalten wir einen konstanten Beitrag (für den weit entfernten Kern) und nur noch eine Exponentialfunktion, deren Zeitkonstante die Relaxationszeit des Zweispinsystems ist. Dennoch ergibt sich ein davon abweichender gewichteter Mittelwert, der mit dem erhaltenen Resultat wieder bis zur 1. Näherung übereinstimmt. Beim symmetrischsten Fall, dem gleichseitigen Dreieck, ist dagegen die Abweichung von einer Exponentialkurve am geringsten.

#### 4. Erste Resultate

Bisher liegen nur numerische Lösungen der Differentialgleichungssysteme für den Verlauf der longitudinalen Magnetisierung des gleichseitigen Dreiecks vor, die ebenfalls mit dem Rechenautomaten vom Typ ZRA 1 berechnet wurden. Um die resultierende Überlagerung dreier Exponentialkurven darstellen zu können, wurde die Magnetisierung nach einer mittleren Relaxationszeit berechnet und die Zeitkonstante der Exponentialfunktion festgestellt, die zum genannten Zeitpunkt denselben Wert annimmt. In Abb. 2 sind jene Zeitkonstanten nur eingetragen, wenn eine (stets positive) Abweichung von mehr als 1% von den dort dargestellten Relaxationszeiten auftritt, die sich aus einer gewichteten Mittelung

der Resultate des Zweispinsystems ergeben. Das ist nur für  $n = \tau_{c3}/\tau_{c1} = 0$  und 0,1 für alle  $m = \omega_0 \tau_{c1}$  und für  $m \geq 5$  für alle  $n$  der Fall.

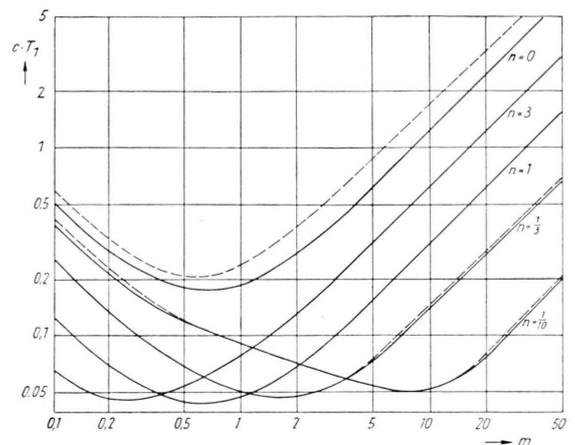


Abb. 2. Gleichseitiges Dreieck: Gewichtete Mittelung der Relaxationszeiten des Zweispinsystems ————. Im Text definierte Zeitkonstanten des Dreispinsystems - - - - - .  
 $C = (3 \gamma^4 \hbar^2) / (80 \omega_0 \tau_0^6)$ .

Man kann keine allgemeine Aussage treffen, ob  $T_1$  beim Auftreten zusätzlicher Rotation um eine Achse ( $n < 1$ ) verkürzt oder verlängert wird. Es läßt sich nur feststellen, daß  $T_1$  für  $m \leq 0,62$  und  $n < 1$  länger ist als für  $n = 1$ . Für alle anderen  $m$  erhält man das  $n$  mit der kürzesten Relaxationszeit aus der Beziehung  $n_{\min} = 0,62/m$ . Das absolute Minimum für  $T_1$  liegt bei  $m = 0,62$  und  $n = 1$  (isotroper Fall).

Herrn Prof. Dr. PFEIFER möchte ich für viele Anregungen und wertvolle Hinweise und Herrn D. FENZKE für zahlreiche helfende Diskussionen danken. Dem Rechenzentrum der Universität Leipzig und besonders Frau GIRLICH danke ich für die numerische Lösung der Probleme am ZRA 1.

### Rotationsspektrum, $r_0$ -Struktur und Dipolmoment von Dimethylsulfoxyd

VON H. DREIZLER UND G. DENDL

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 512—514 [1964]; eingegangen am 23. März 1964)

Es wurden die überaus linienreichen Rotationsspektren von Dimethylsulfoxyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , und Dimethylsulfoxyd- $d_6$  im Frequenzbereich von 5,5 GHz bis 55 GHz untersucht. Von den ca. 120 genau vermessenen und zugeordneten Linien bis zu einem maximalen  $J = 27$  bringt Tab. 1 nur eine Auswahl von Linien mit niedrigem  $J^1$ . Da die b-Übergänge weit intensiver als die c-Übergänge sind, beschränkten wir uns auf jene. Die anfängliche Zuordnung erwies sich als sehr schwierig,

<sup>1</sup> Die vollständigen Meßergebnisse wollen wir zusammen mit einer Analyse der Zentrifugalaufweitung veröffentlichen.

obwohl wir versuchten, die Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Serien der Q-Übergänge  $J_{K-} K_+ - J_{K-'} K_+'$  auszunutzen. Wir verfahren dabei so, daß wir mit den Frequenzen von Linien, deren Zugehörigkeit zu einer Serie wir vermuteten, ein Differenzenschema aufstellten, durch Extrapolation weitere Linien vorausberechneten und im Spektrum suchten. Gestützt wurde das Verfahren durch die Gesetzmäßigkeiten des STARK-Effekts innerhalb einer Serie. Die Frequenzablagen der STARK-Satelliten von ihrer Linie  $\Delta\nu$  ordnen sich für konstant gewählte STARK-Spannungen und gleiches  $M$  in gesetzmäßige Punktfolgen, wie Abb. 1 zeigt. Dadurch ist es möglich, selbst bei Störung des Musters der STARK-Satelliten einer Linie durch Nachbarlinien oder andere STARK-Satelliten die Zugehörigkeit von Linien zu einer Serie empirisch zu sichern. Als eine Prüfung der Zuordnung wurde das spektroskopische Kombinationsprinzip gewählt:

$$\begin{aligned} \nu_{2_{02}-2_{11}} + \nu_{2_{11}-3_{22}} - \nu_{2_{02}-3_{13}} - \nu_{3_{13}-3_{22}} &= 0, \\ \nu_{2_{12}-2_{21}} + \nu_{2_{21}-3_{12}} - \nu_{2_{12}-3_{03}} - \nu_{3_{03}-3_{12}} &= 0, \end{aligned}$$



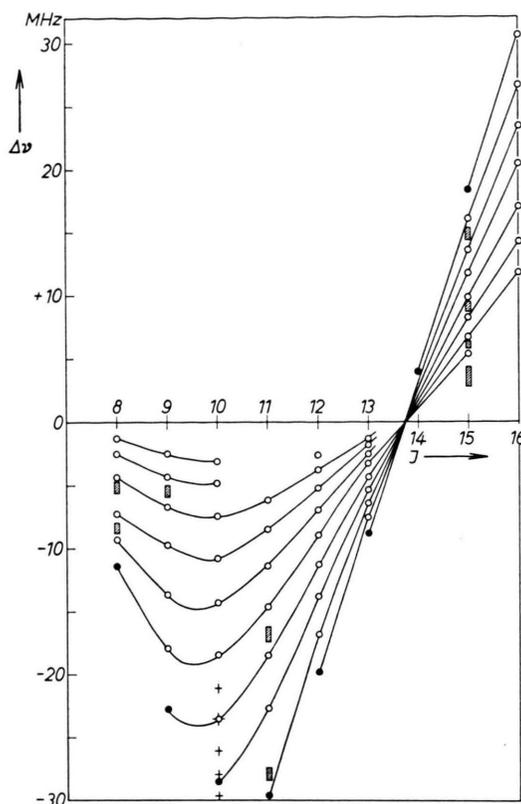


Abb. 1. Beispiel für die Gesetzmäßigkeit der Ablage  $\Delta\nu$  der STARK-Satelliten von ihrer Linie bei der Serie  $JJ-2,2-JJ-3,3$ . STARK-Feldstärke ca. 625 V/cm.  $\circ$  STARK-Satelliten,  $\bullet$  STARK-Satellit mit größtem  $M$ ,  $////$  Nachbarlinien,  $+$  STARK-Satelliten von Nachbarlinien. Satelliten mit gleichem  $M$  wurden durch Kurven verbunden.

| Übergang        | Frequenzen in MHz          |           |                            |           |
|-----------------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
|                 | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ |           | $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ |           |
| $2_{02}-2_{11}$ | 8080,377                   | rc, $\mu$ | 5904,789                   | rc        |
| $2_{12}-2_{21}$ | 8453,258                   | rc, $\mu$ | 7637,390                   | rc, $\mu$ |
| $0_{00}-1_{11}$ | 11255,350                  | rc, $\mu$ | 9509,938                   | rc, $\mu$ |
| $3_{12}-3_{03}$ | 13755,717                  |           | 10664,802                  |           |
| $3_{22}-3_{13}$ | 13776,961                  |           | 11251,861                  |           |
| $1_{11}-2_{02}$ | 19562,768                  | rc, $\mu$ | 15726,983                  | rc, $\mu$ |
| $1_{01}-2_{12}$ | 19692,873                  | rc, $\mu$ | 16474,090                  | rc, $\mu$ |
| $1_{10}-2_{21}$ | 25328,372                  | rc, $\mu$ | 21565,587                  | rc, $\mu$ |
| $2_{12}-3_{03}$ | 28064,628                  |           | 23038,642                  |           |
| $2_{02}-3_{13}$ | 28069,145                  |           | 23182,514                  |           |
| $1_{11}-2_{20}$ | 30590,986                  |           | 24924,588                  | rc        |
| $2_{21}-3_{12}$ | 33366,944                  |           | 26066,039                  |           |
| $2_{11}-3_{22}$ | 33765,770                  |           | 28529,603                  |           |

Tab. 1. Absorptionslinien aus dem Rotationspektrum von Dimethylsulfoxyd. Meßfehler ca. 50 kHz. rc: Linie wurde zur Bestimmung der Rotationskonstanten,  $\mu$ : zur Bestimmung des Dipolmomentes benutzt.

das für beide Substanzen mit einem mittleren Fehler von 54 kHz erfüllt ist. Auch die STARK-Satelliten dieser Linien erfüllen für sich dieses Prinzip bei verschiedenen Spannungen, allerdings mit geringerer Genauigkeit. Die in Tab. 1 angegebenen Linien sind alle einwandfrei durch ihren STARK-Effekt identifiziert. Weiterhin läßt sich das beobachtete Spektrum bei niedrigem  $J$  gut durch das Rotationspektrum eines starren asymmetrischen Kreisels, bei höherem  $J$  durch das eines asymmetrischen Kreisels mit Zentrifugalaufweitung nach KIVELSON und WILSON<sup>2</sup> wiedergeben<sup>3</sup>.

|          | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ |
|----------|----------------------------|----------------------------|
| $A$      | $7036,534 \pm 0,015$ MHz   | $6027,855 \pm 0,015$ MHz   |
| $B$      | 6910,763                   | 5407,957                   |
| $C$      | 4218,782                   | 3482,067                   |
| $A+C/2$  | 5627,658                   | 4754,961                   |
| $A-C/2$  | 1408,876                   | 1272,894                   |
| $\kappa$ | 0,91073                    | 0,51300                    |
| $I_a$    | 71,84375 AMUÅ <sup>2</sup> | 83,86582 AMUÅ <sup>2</sup> |
| $I_b$    | 73,15125                   | 93,47910                   |
| $I_c$    | 119,82867                  | 145,18131                  |

Tab. 2. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente. Umrechnungsfaktor 5,05531 MHz·AMUÅ<sup>2</sup>. Geschätzter Fehler der Rotationskonstanten bei Meßgenauigkeit der Linien von 50 kHz.

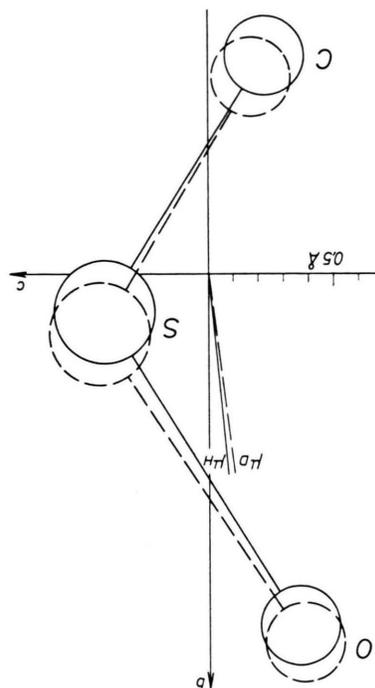


Abb. 2. Projektion des Skeletts  $\text{C}_2\text{SO}$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (gestrichelt) auf die Symmetrieebene des Moleküls. b und c sind Hauptträgheitsachsen.  $\mu_H$  und  $\mu_D$  sind Dipolmomente der beiden isotypen Formen. Sie bilden mit der SO-Bindung einen Winkel von  $26^\circ 25'$ .

<sup>2</sup> D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

<sup>3</sup> Rechenprogramm von R. PETER und H. DREIZLER für Siemens 2002.

Die Auswertung von Linien mit  $J \leq 2$ , in Tab. 1 durch rc gekennzeichnet, ergab die Rotationskonstanten und Trägheitsmomente in Tab. 2.

An die sechs experimentell bestimmten Trägheitsmomente wurden sechs Strukturparameter optimal unter Verwendung eines Rechenprogramms<sup>4</sup> angepaßt, wobei  $C_3$ -Symmetrie der Methylgruppen und kollineare Lage der dreizähligen Symmetrieachse mit der SC-Bindung vorausgesetzt wurde. Die Ergebnisse, in Tab. 3 zusammengefaßt und in Abb. 2 demonstriert, stimmen mit denen von Strukturbestimmungen<sup>5, 6</sup> durch Elektronenbeugung überein, sind aber genauer. Die tiefgestellten Ziffern der Bindungslängen und -winkel werden verändert, wenn man die Rotationskonstanten willkürlich um 0,5 MHz variiert. Der Fehler der Rotationskonstanten ist aber weit geringer. Zur Zeit laufen Messungen an weiteren isotopen Formen des Dimethylsulfoxydes, um die hier gegebene  $r_0$ -Struktur durch die verlässlichere  $r_s$ -Struktur zu ersetzen.

|       | $r_0$ -Struktur     | Struktur mittels Elektronenbeugung |                              |
|-------|---------------------|------------------------------------|------------------------------|
|       |                     | nach RUNDLE <sup>2</sup>           | nach BASTIANSEN <sup>3</sup> |
| CS    | 1,81 <sub>0</sub> Å | 1,82 Å                             | 1,84 ± 0,04 Å                |
| SO    | 1,47 <sub>7</sub>   | 1,47                               | 1,47 ± 0,04                  |
| CH    | 1,09 <sub>5</sub>   | 1,08                               |                              |
| ∠ CSC | 96° 23'             | 100° ± 5°                          |                              |
| ∠ SCH | 107° 31'            |                                    |                              |
| ∠ OSC | 106° 43'            | 107° ± 5°                          | 106° ± 6°                    |

Tab. 3. Bindungsabstände und -winkel von Dimethylsulfoxyd.

Das Dipolmoment bestimmten wir aus dem STARK-Effekt der in Tab. 1 mit  $\mu$  bezeichneten Linien, an denen insgesamt je 15 Messungen bei verschiedenen STARK-Spannungen ausgeführt wurden. Die Auswertung wurde durch ein Rechenprogramm<sup>7</sup> wesentlich erleichtert.

|         | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO | (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|
| $\mu_b$ | 3,94 ± 0,04 (± 0,01) D             | 3,91 ± 0,06 (± 0,01) D             |
| $\mu_c$ | 0,40 ± 0,01 (± 0,003) D            | 0,50 ± 0,01 (± 0,002) D            |
| $\mu$   | 3,96 ± 0,04 D                      | 3,94 ± 0,06 D                      |

Tab. 4. Dipolmoment von Dimethylsulfoxyd.

Die Apparatur wurde mit der Linie  $J=1 \rightarrow 2$ , 24325,930 MHz von OCS unter Verwendung des von MARSHALL und WEBER<sup>8</sup> angegebenen Dipolmoments ( $\mu=0,7124$  D) geeicht. Wir erhielten die in Tab. 4 zusammengestellten Werte.

Die ersten Fehler wurden unter der Annahme eines Meßfehlers von 50 kHz in den Frequenzablagen der STARK-Satelliten und eines Fehlers von 1% in der STARK-Spannung abgeschätzt. Die zweiten Fehler sind die mittleren Fehler, berechnet aus der Streuung der Einzelmessungen. Die Änderungen der Dipolmomentkomponenten, die sich zwar bei  $\mu_b$  noch nicht, aber bei  $\mu_c$  aus den Fehlern herausheben, gestatten es, die Orientierung des Dipolmoments im Molekül festzulegen. Wie Abb. 2 zeigt, bewirkt die Deuterierung außer einer Translation eine geringe Drehung des Moleküls im Hauptachsensystem. Dadurch wird je nach Orientierung des Dipolmoments  $\mu$  entweder  $\mu_c$  vergrößert und  $\mu_b$  verkleinert oder  $\mu_c$  verkleinert und  $\mu_b$  vergrößert. Die Orientierung für unseren Fall ist in Abb. 2 angegeben. Sie bestätigt, daß das Dipolmoment überwiegend durch das SO-Bindungsmoment bestimmt wird.

Eine geringe Aufspaltung infolge interner Rotation der Methylgruppen in der Größe von ca. 100 kHz beobachteten wir bei einigen Linien mit  $J \geq 14$ . Das Intensitätsverhältnis ist wie erwartet<sup>9</sup> 1 : 2 : 1. Die Auswertung ist noch nicht abgeschlossen, sie soll durch die Analyse von Rotationslinien torsionsangeregter Zustände gestützt werden.

Die Untersuchung wurde mit einem 30 kHz-STARK-Spektrographen<sup>10</sup> durchgeführt. Der Frequenzstandard wurde mit der 200 kHz-Trägerfrequenz von DROITWICH geeicht. Die STARK-Zelle<sup>11</sup> hatte das Seitenverhältnis 1 : 5, um homogenere STARK-Felder zu erhalten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. MAIER für Interesse und Förderung, Herrn Prof. Dr. W. MECKE, der für einen Teil der Arbeit Mittel seines Institutes zur Verfügung stellte, Herrn Dr. H. D. RUDOLPH für experimentelle Hinweise, Herrn Dipl.-Phys. R. PETER, H. G. SCHIRDEWAHN und D. SUTTER für die Zusammenarbeit bei den umfangreichen Programmierarbeiten, Fr. M. HAAS für Hilfe bei der Meßarbeit. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für materielle und personelle Unterstützung.

<sup>4</sup> Von H. G. SCHIRDEWAHN und H. DREIZLER verbesserte Version für Siemens 2002 eines von G. KAMM aufgestellten Programms.

<sup>5</sup> R. E. RUNDLE, Tables of Interatomic Distances, Acta Cryst. **3**, 46 [1950].

<sup>6</sup> O. BASTIANSEN u. H. VIERVOLL, Acta Chem. Scand. **2**, 702 [1948].

<sup>7</sup> Das Rechenprogramm wurde von R. PETER und D. SUTTER für Siemens 2002 aufgestellt und berechnet als Spezialfall den STARK-Effekt eines starren asymmetrischen Kreisels.

<sup>8</sup> S. A. MARSHALL u. J. WEBER, J. Chem. Phys. **105**, 1502 [1957].

<sup>9</sup> H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1354 [1961].

<sup>10</sup> H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

<sup>11</sup> Teil der Diplomarbeit von F. MÖNNIG, Freiburg 1964.