

Mikrowellenspektrum, Struktur, Dipolmoment und internes Hinderungspotential von Dimethyldisulfid

D. SUTTER, H. DREIZLER UND H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1676–1681 [1965]; eingegangen am 13. September 1965)

The microwave spectra of $\text{CD}_3\text{—S—S—CD}_3$ and $\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$ have been measured in the frequency range from 5.5 to 34 kmc/sec. From the six rotational constants an r_0 -structure has been calculated. STARK-effect measurements have been made for the $1_{01}\text{—}1_{10}$ and $2_{02}\text{—}2_{11}$ rotational transitions of $\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$. The dipole moment was calculated to be (1.985 ± 0.01) Debye. An approximate value for the barrier to internal rotation of the two methyl tops is given, $V_3 = (1.6 \pm 0.1)$ kcal. The calculation has been based on triplet splittings of the rotational lines using second order perturbation theory in the torsional wavefunctions and neglecting first order and cross terms in angular momentum.

Mikrowellenspektroskopisch ist das Dimethyldisulfid besonders deshalb interessant, weil neben der zu einer Feinstruktur des Spektrums führenden molekularen Rotation der Methylgruppen eine niederfrequente Torsionsschwingung in stärkere Wechselwirkung mit der Gesamttrotation des Moleküls treten kann. Es handelt sich um die den Diederwinkel am Schwefel ändernde Torsionsschwingung um die S—S-Bindung ($\bar{\nu} = 116 \text{ cm}^{-1}$)¹. In der vorliegenden Arbeit wird über die Zuordnung des Spektrums, eine r_0 -Struktur, die Dipolmomentbestimmung und eine näherungsweise Abschätzung des Hinderungspotentials berichtet.

Zuordnung

Die Zuordnung des sehr linienreichen b-Dipolpektrums gelang schrittweise. Zunächst wurden die Spektren der beiden Molekülisotope



im Frequenzbereich zwischen 5,5 und 34 GHz registriert. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein mit 32 kHz STARK-Effekt-modulierter und frequenzstabiler Spektrograph benutzt, der schon an anderer Stelle beschrieben worden ist². Es zeigte sich, daß als Folge der Kopplung zwischen Gesamttrotation und interner Rotation der beiden Methylgruppen die meisten Linien des nichtdeutierten Isotops in engabständige Triplets oder Quartetts aufgespalten sind. Die Aufspaltung beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 1 MHz, so daß die ineinander verlau-

fenden STARK-Effekt-Muster der Multiplettkomponenten als Zuordnungshilfsmittel weitgehend ausscheiden. Beim volldeutierten Isotop dagegen tritt, wegen des größeren Trägheitsmoments der CD_3 -Gruppe, die Multiplettaufspaltung im Spektrum nicht mehr in Erscheinung und die STARK-Effekt-Muster isoliert liegender Linien lassen sich gut auflösen.

Durch Vergleich mit einem aus einer hypothetischen Näherungsstruktur berechneten Modellspektrum und auf Grund ihres STARK-Effektes ließen sich die $\Delta J = 0$ -Übergänge des deutierten Moleküls zuordnen. Die etwa um den Faktor 10 intensitätsschwächeren $\Delta J = 1$ -Übergänge konnten jedoch, da sie meist in ziemlich linienreiche Frequenzbereiche fallen, nicht identifiziert werden. Immerhin ließ sich mit der aus den Q -Übergängen gewonnenen Teilinformation, $(A - C)$ und κ , die Näherungsstruktur des Moleküls verbessern. Hierzu wurden von den sechs wesentlichen Strukturparametern vier, nämlich die Abstände $r(\text{S—S})$, $r(\text{S—C})$, $r(\text{C—H})$ und der Winkel $\angle(\text{SCH})$ fest vorgegeben und die restlichen zwei, die Winkel $\varphi = \angle(\text{SSC})$ und δ (Diederwinkel), die am unsichersten schienen, iterativ nach dem Gleichungssystem (1) an die experimentellen Werte von $(A - C)$ und κ angepaßt.

$$\begin{aligned} (A - C)_{\text{exp}} - (A - C)|_{\varphi_0, \delta_0} &= \frac{\partial (A - C)}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \varphi + \frac{\partial (A - C)}{\partial \delta} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \delta, \\ \kappa_{\text{exp}} - \kappa|_{\varphi_0, \delta_0} &= \frac{\partial \kappa}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \varphi + \frac{\partial \kappa}{\partial \delta} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \delta. \end{aligned} \quad (1)$$

¹ D. W. SCOTT, H. L. FINKE, M. E. GROSS, G. B. GUTHRIE u. H. M. HUFFMANN, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2424 [1950].

² H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].



Die auf den rechten Seiten stehenden Differentialquotienten werden im Rechenprogramm durch Differenzenquotienten approximiert, und die verbesserten Strukturparameter $\varphi_1 = \varphi_0 + \Delta\varphi$ und $\delta_1 = \delta_0 + \Delta\delta$ können als Ausgangswerte für eine weitere Iteration verwendet werden.

Aus der in den Winkeln φ und δ verbesserten Näherungsstruktur wurden die Rotationskonstanten und verbesserte Modellspektren neu berechnet. Zwar schlug die Suche nach den $\Delta J = 1$ -Übergängen bei

beiden Molekülisotopen wieder fehl, aber die Q -Linien von $\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$ ließen sich aus ihrer relativen Frequenzlage und der Richtung des Abwanderns der STARK-Effekt-Komponenten identifizieren. Die so gewonnene Zusatzinformation, ($A - C$) und κ auch für $\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$, gestattete nach demselben Verfahren wie oben eine weitere Verbesserung der Näherungsstruktur durch gleichzeitige Anpassung von vier Strukturparametern, nämlich $\angle(\text{SSC})$, δ , $r(\text{S—S})$ und $r(\text{S—C})$. Das soweit ver-

Rotations- übergang $I_{K-K+} - I_{K-K+}$	gemessene Frequenzen in GHz	Rotations- übergang $I_{K-K+} - I_{K-K+}$	gemessene Frequenzen in GHz	Rotations- übergang $I_{K-K+} - I_{K-K+}$	gemessene Frequenzen in GHz
CD₃—S—S—CD₃		5 ₁₅ —6 ₀₆	28,182 863 28,183 023 v	9 ₂₇ —9 ₁₈	13,703 721 13,703 917
3 ₁₃ —4 ₀₄	14,472 721 r	6 ₁₆ —7 ₀₇	28,183 177 33,932 064 33,932 268 v	10 ₂₈ —10 ₁₉	13,704 116 13,762 959 13,763 213 v
2 ₀₂ —3 ₁₃	17,522 306 r	2 ₁₁ —3 ₂₂	33,932 472 32,201 762 r	11 ₂₉ —11 _{1,10}	13,763 467 14,038 229 14,038 556 v
4 ₁₄ —5 ₀₅	19,356 930	1 ₀₁ —1 ₁₀	5,593 376 r	12 _{2,10} —12 _{1,11}	14,038 883 14,557 285 14,557 693 v
3 ₀₃ —4 ₁₄	21,682 128 r	2 ₀₂ —2 ₁₁	5,847 726 r	13 _{2,11} —13 _{1,12}	15,343 220 15,343 728 15,344 248
5 ₁₅ —6 ₀₆	24,253 489	3 ₀₃ —3 ₁₂	6,244 661 r	5 ₁₅ —5 ₂₄	18,286 350 18,286 660 18,286 960
4 ₀₄ —5 ₁₅	25,761 909	4 ₀₄ —4 ₁₃	6,801 828 6,801 994	6 ₁₆ —6 ₂₅	18,287 440 19,048 810 19,048 927
2 ₁₁ —3 ₂₂	26,700 509 r	5 ₀₅ —5 ₁₄	6,802 156 7,541 688 7,541 912	7 ₁₇ —7 ₂₆	19,049 345 19,049 828 19,943 628
2 ₁₂ —3 ₂₁	27,409 588 r	7 ₀₇ —7 ₁₆	7,542 120 9,665 200 9,665 570 v	8 ₁₈ —8 ₂₇	19,944 174 19,944 695 20,971 334
5 ₀₅ —6 ₁₆	29,784 428	8 ₀₈ —8 ₁₇	9,665 940 11,089 134 11,089 602 v	10 _{1,10} —10 ₂₉	20,971 901 v 20,972 475 23,421 326 23,422 008 23,422 741
4 ₀₄ —4 ₁₃	5,638 280 r	9 ₀₉ —9 ₁₈	11,090 070 12,767 622 12,768 204	11 _{1,11} —11 _{2,10}	24,837 787 24,837 925 24,838 690 24,839 515
5 ₀₅ —5 ₁₄	6,319 495	10 _{0,10} —10 ₁₉	12,768 774 14,695 216 14,695 872 v	9 ₂₇ —9 ₃₆	25,732 056 25,100 864 24,384 425
6 ₀₆ —6 ₁₅	7,194 744	11 _{0,11} —11 _{1,10}	14,696 577 16,852 796 16,853 615	10 ₂₈ —10 ₃₇	24,384 890 23,620 125 23,620 345 23,620 450
8 ₀₈ —8 ₁₇	9,602 190	12 _{0,12} —12 _{1,11}	16,854 425 19,209 415 19,209 615	11 ₂₉ —11 ₃₈	
3 ₂₁ —3 ₁₂	12,651 734		19,210 427 19,211 336 24,356 319 24,356 912		
4 ₂₂ —4 ₁₃	12,301 062		24,357 725 24,358 937 ?		
5 ₂₃ —5 ₁₄	11,929 518		14,095 966 14,096 135		
6 ₂₄ —6 ₁₅	11,578 449		13,827 555 13,827 718 v 13,827 882		
7 ₂₅ —7 ₁₆	11,292 192				
3 ₁₃ —3 ₂₂	13,944 222 r				
4 ₁₄ —4 ₂₃	14,398 775 r				
5 ₁₅ —5 ₂₄	14,970 846				
4 ₂₂ —4 ₃₁	22,023 448 r				
5 ₂₃ —5 ₃₂	21,909 205				
6 ₂₄ —6 ₃₃	21,718 146				
7 ₂₅ —7 ₃₄	21,431 844				
8 ₂₆ —8 ₃₅	21,039 781				
4 ₃₂ —4 ₂₃	22,146 964 r				
5 ₃₃ —5 ₂₄	22,192 578				
CH₃—S—S—CH₃		14 _{0,14} —14 _{1,13}			
0 ₀₀ —1 ₁₁	10,734 168 r	7 ₂₅ —7 ₁₆			
2 ₀₂ —3 ₁₃	20,895 948 r	8 ₂₆ —8 ₁₇			
3 ₀₃ —4 ₁₄	25,807 519 25,807 636 25,807 779				
2 ₁₂ —3 ₀₃	11,017 832 r				
3 ₁₃ —4 ₀₄	16,696 232 r				
4 ₁₄ —5 ₀₅	22,427 516				

Tab. 1. Die in den Linientabellen mit „r“ gekennzeichneten Übergänge wurden zur Berechnung der Rotationskonstanten verwendet, die mit „v“ gekennzeichneten Triplettübergänge zur Berechnung des Hinderungspotentials der internen Rotation. Absoluter Meßfehler ca. 50 kHz, relativer Meßfehler innerhalb eines Multipletts ca. 5 kHz.

besserte Molekülmodell machte endlich eine ausreichend genaue Vorausberechnung der $\Delta J=1$ -Übergänge möglich, so daß auch diese Linien im Spektrum identifiziert werden konnten.

Struktur

Die sechs Rotationskonstanten (Tab. 2), drei für jedes Molekülisotop, wurden dazu benutzt, eine r_0 -Struktur³ zu bestimmen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Tab. 3 zusammengefaßt. In die Rechnung gehen zwei Voraussetzungen ein. Es wird angenommen, die Methylgruppen besäßen C_{3v} -Symmetrie und ihre Symmetrie- und Drehachse falle mit der S—C-Bindungsachse zusammen. Beide Annahmen werden nur näherungsweise erfüllt sein. Aus einer genaueren Analyse der Feinstruktur des Rotationsspektrums von $\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$ ^{4,5} hat sich z. B. für dieses, dem Dimethyldisulfid verwandte Molekül, ein leichtes Abknicken der Symmetrieachsen um ca. 2°

	$\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$	$\text{CD}_3\text{—S—S—CD}_3$
α	—0,912020	—0,901913
A GHz	8,16364	6,71760
B GHz	2,81642	2,40492
C GHz	2,57037	2,18250
I_a AMU · Å ²	61,9256	75,2557
I_b AMU · Å ²	179,497	210,210
I_c AMU · Å ²	196,679	231,632

Tab. 2. Rotationskonstanten von Dimethyldisulfid und Dimethyldisulfid- d_6 . Die zur Berechnung der Rotationskonstanten verwendeten Übergänge sind in den Linientabellen mit r gekennzeichnet. Genauigkeit der Rotationskonstanten: ± 10 kHz, Umrechnungsfaktor: $A \cdot I_a = 505,538 \text{ GHz} \cdot \text{AMU} \cdot \text{Å}^2$.

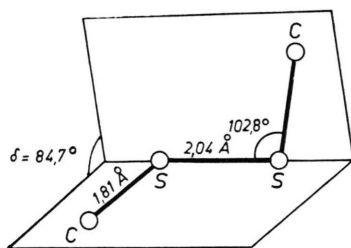


Abb. 1. Geometrische Struktur des Molekülrumpfes von Dimethyldisulfid. Die b -Achse des Trägheitsellipsoids fällt mit der C_2 -Symmetrieachse zusammen. Die a -Achse verläuft annähernd parallel zur S—S-Bindung.

³ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

⁴ L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961].

⁵ H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17a**, 712 [1962].

⁶ H. DREIZLER, G. DENDL u. W. FEDER, paper Nr. 210, presented at the 8th European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen 1965.

$r(\text{S—S}) = 2,03_8 \text{ \AA}$	$\angle(\text{SSC}) = 102,8^\circ$	
$r(\text{S—C}) = 1,81_0 \text{ \AA}$	$\angle(\text{SCH}) = 108,9^\circ$	
$r(\text{C—H}) = 1,09_7 \text{ \AA}$	$\delta = 84,7^\circ *$	
$\lambda_a = \pm 0,485$	$\lambda_b = 0,721$	$\lambda_c = \pm 0,495$
$(\pm \lambda_a, \lambda_b, \pm \lambda_c) =$ Richtungscosinus der Symmetrie- und Drehachsen der Methylgruppen bezüglich der Hauptträgheitsachsen.		
* Bei F—S—S—F ⁷ beträgt der Diederwinkel $\delta = 87,9 \pm 1,5^\circ$, bei faserförmigem Schwefel 87° ⁸ .		

Tab. 3. r_0 -Strukturparameter von Dimethyldisulfid.

nach außen ergeben und beim Dimethylsulfoxyd⁶ ergab eine r_s -Strukturrechnung eine leichte Asymmetrie der Methylgruppen.

Dipolmoment

Das Dipolmoment wurde aus dem STARK-Effekt der beiden Übergänge $1_{01} - 1_{10}$ und $2_{02} - 2_{11}$ von $\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$ bestimmt. Diese Übergänge zeigen noch keine Multiplettaufspaltung durch die Methylrotation. Der Spektrograph war für diese Messungen mit dem Übergang $J=1-2$ von OSC bei 24,325 925 GHz geeicht worden⁹. Zur Berechnung von μ_b wurde die Matrix des HAMILTON-Operators

$$H = A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 + \mu_b E \cos(bZ)$$

in der Basis des symmetrischen Kreisel aufgestellt. Die Energieniveaus $W_{J,K-K+,M}$ wurden näherungsweise berechnet, indem aus der unendlichen Matrix

Übergang	M	E V/cm	$\Delta \nu$ MHz	μ_b (ber.) Debye
$1_{01}-1_{10}$	1	179,7	3,00	1,98 ₃
		224,1	4,69	1,98 ₆
		269,5	6,75	1,98 ₃
		314,4	9,19	1,98 ₂
$2_{02}-2_{11}$	2	179,2	3,41	1,98 ₈
		224,6	5,34	1,98 ₄
		269,5	7,75	1,99 ₂
		314,4	10,45	1,98 ₂
Eichfehler der elektrischen Feldstärke E : $\pm 0,25\%$. Dipolmoment: $\mu_b = (1,98_5 \pm 0,01)$ Debye.				

Tab. 4. Dipolmoment von $\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$.

⁷ R. L. KUCZKOWSKI, Diss. Abstr. **25**, 64-11, 561.

⁸ J. A. PRINS, J. SCHENK u. L. H. J. WACTERS, Physica **23**, 746 [1957].

⁹ S. A. MARSCHALL u. J. WEBER, Phys. Rev. **105**, 1502 [1957].

die durch J und $J+2$ begrenzte Submatrix herausgeschnitten und nach dem Verfahren von JACOBI diagonalisiert wurde. (In beiden Fällen wurde nur die Frequenzablage des $M=J$ -Satelliten gemessen; für $M=J$ beginnt die Energiematrix mit der Submatrix J .) Das Ergebnis ist in Tab. 4 zusammengefaßt.

Hinderungspotential

Die Multiplettaufspaltung der Rotationslinien von $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ gestattet die Berechnung des Hinderungspotentials V_3 der internen Methylrotation.

Hier soll nur eine relativ grobe Abschätzung von V_3 im Rahmen einer vereinfachten Störungsrechnung

zweiter Ordnung, die auf der Tripletttaufspaltung der Rotationslinien basiert, gegeben werden. Da eine genauere Berechnung von V_3 in einer späteren Arbeit beabsichtigt ist, sei die Theorie etwas ausführlicher dargestellt. Wir haben die Wechselwirkung mit der S-S-Torsion vernachlässigt und das reale Molekül ersetzt durch das Modell eines starren Molekülrumpfes mit zwei behindert drehbaren, in sich starren symmetrischen Teilkreisen, den Methylgruppen. Für dieses Modell lautet der HAMILTON-Operator unter Annahme eines reinen dreizähligen Cosinuspotentials für die interne Rotation (V_{12} , V_{12}' etc. vernachlässigt) ¹⁰:

$$H = (A + 2F_- \alpha^2) P_a^2 + (B + 2F_+ \beta^2) P_b^2 + (C + 2F_- \gamma^2) P_c^2 + 2F_- \alpha \gamma (P_a P_c + P_c P_a) - 2F_- \alpha (p_1 - p_2) P_a - 2F_+ \beta (p_1 + p_2) P_b - 2F_- \gamma (p_1 - p_2) P_c + F p_1^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_1) + F p_2^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_2) + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1). \quad (2)$$

Bezeichnungen:

A, B, C = Rotationskonstanten;

$\alpha = \lambda_a I_a / I_a$; $\beta = \lambda_b I_b / I_b$; $\gamma = \lambda_c I_c / I_c$;

$\pm \lambda_a, \lambda_b, \pm \lambda_c$ Richtungscosinus der Symmetrie- und Drehachsen der Teilkreise bezüglich der Hauptträgheitsachsen;

I_a = Trägheitsmoment einer Methylgruppe;

I_a, I_b, I_c = Hauptträgheitsmomente des Gesamtmoleküls;

P_a, P_b, P_c = Drehimpulskomponenten um die Hauptträgheitsachsen;

p_i = Gesamtdrehimpuls des i -ten Teilkreises um seine Symmetrieachse ($i=1, 2$);

α_i = Drehwinkel des i -ten Teilkreises relativ zum Molekülrumpf;

$$F_+ = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a} \frac{1}{r+q}; \quad F_- = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a} \frac{1}{r-q};$$

$$F' = -\frac{h^2}{8\pi^2 I_a} \frac{q}{(r^2-q^2)}; \quad F = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a} \frac{r}{(r^2-q^2)};$$

$$r = 1 - \lambda_a^2 (I_a/I_a) - \lambda_b^2 (I_a/I_b) - \lambda_c^2 (I_a/I_c);$$

$$q = \lambda_a^2 (I_a/I_a) - \lambda_b^2 (I_a/I_b) + \lambda_c^2 (I_a/I_c).$$

Die Symmetriegruppe dieses Operators läßt sich als direktes Produkt zweier Untergruppen schreiben ¹¹:

$$C_{3v}^- \times C_3^+.$$

Das Eigenwertproblem wird näherungsweise gelöst. Hierzu wird die Wechselwirkung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation des Moleküls [zweite Zeile von (2)] als Störung behandelt und

die Energiematrix wird aufgestellt in der Basis des Funktionensystems

$$S_{JKM}(\varphi, \vartheta, \chi) \cdot U_{v_1 \sigma_1}(\alpha_1) \cdot U_{v_2 \sigma_2}(\alpha_2),$$

wobei die S_{JKM} die Eigenfunktionen des starren symmetrischen Kreises, die $U_{v_i \sigma_i}$ (periodische MATHEU-Funktionen) die Eigenfunktionen der reinen Torsionsenergie:

$$H_{\text{tors}, i} = F \cdot p_i^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_i) \quad (i=1, 2)$$

sind.

Für $v_1 = v_2 = 0$ erhält man Torsionseigenfunktionen, die den in Tab. 5 angegebenen, durch die jeweilige (σ_1, σ_2) -Kombination gekennzeichneten Symmetriespezies von $C_{3v}^- \times C_3^+$ angehören. (Im Falle hohen Hinderungspotentials sind die dazugehörigen Torsionsenergien nahezu entartet. Beim $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ beträgt ihre Aufspaltung nur ca. 60 MHz.)

Spezies	$A_1 A$	$E E_a + E E_b$	$E A$	$A_1 E_a + A_1 E_b$
σ_1, σ_2	0, 0	0, 1 0, -1 1, 0 -1, 0	1, -1 -1, 1	1, 1 -1, -1

Tab. 5. Symmetriespezies der Torsionseigenfunktionen im Torsionsgrundzustand ($v_1 = v_2 = 0$) bei $C_{3v}^- \times C_3^+$ -Symmetrie des HAMILTON-Operators.

Auf den vier Torsionsniveaus bauen sich jeweils die Termschemata der Rotationsniveaus auf, die infolge der Wechselwirkung mit „ihrem“ Torsionszustand

¹⁰ L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961].

¹¹ H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **16a**, 477, 1354 [1961].

von Spezies zu Spezies etwas unterschiedliche Termabstände haben. Dementsprechend fallen auch die Frequenzen des gleichen Rotationsübergangs für die verschiedenen Spezies nicht zusammen und im Spektrum erscheint der Übergang in ein Multiplett aufgespalten.

In der oben gewählten Basis ist die Energiematrix diagonal in σ_1 , σ_2 , J und M , nichtdiagonal in v_1 , v_2 und K . Auf Grund der Diagonalität in σ_1 und σ_2

kann demnach die Störungsrechnung für die verschiedenen Spezies getrennt durchgeführt werden. Da der Abstand der Torsionsniveaus innerhalb einer Spezies im Vergleich zu dem der Rotationsniveaus groß ist, haben wir die Störungsrechnung in v_1 und v_2 mittels einer einmalig angewandten VAN VLECK-Transformation¹² nur bis zur zweiten Ordnung durchgeführt. Als „effektiver HAMILTON-Operator“ der Rotation ergibt sich dann:

$$H_{\text{eff}} = \left[A + 2F_- \alpha^2 + 4F_-^2 \alpha^2 \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] P_a^2 + \left[B + 2F_+ \beta^2 + 4F_+^2 \beta^2 \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] P_b^2 + \left[C + 2F_- \gamma^2 + 4F_-^2 \gamma^2 \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] P_c^2 \quad (3a)$$

$$+ \left[2F_- \alpha \gamma + 4F_-^2 \alpha \gamma \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] (P_a P_c + P_c P_a) - 8 \alpha F_- F' \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 p_2 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 p_1 \right) P_a + 4 F_- F_+ \alpha \beta \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) (P_a P_b + P_b P_a) - 8 \beta F_+ F' \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 p_2 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 p_1 \right) P_b + 4 F_- F_+ \beta \gamma \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) (P_b P_c + P_c P_b) - 8 \gamma F_- F' \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 p_2 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 p_1 \right) P_c - 2 F_- \alpha (p_1 - p_2) P_a - 2 F_+ \beta (p_1 + p_2) P_b - 2 F_- \gamma (p_1 - p_2) P_c + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) \quad (3b)$$

Bezeichnungen:

$$\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_i = \sum_{v_i' \neq v_i} \frac{|(v_i \sigma_i | p_i | v_i' \sigma_i)|^2}{E_{v_i \sigma_i} - E_{v_i' \sigma_i}} \quad (i=1, 2)$$

$E_{v_i \sigma_i}$ = Energieeigenwert des reinen Torsionsanteils des i -ten Teilkreisels;

$$p_i = (v_i \sigma_i | p_i | v_i \sigma_i).$$

Bei der Auswertung der Triplettaufspaltungen wurden nur die beiden ersten Zeilen von (3) berücksichtigt, d. h. die in den Drehimpulskomponenten linearen und gemischt quadratischen Glieder wurden vernachlässigt, weil sie in 1. Ordnung keine Beiträge zu H_{eff} liefern. Die in (3a) auftretenden Störsummen sind vom Einkreiselpersonal her bekannt und liegen in Tabellenform vor^{13, 14}.

Man erhält für die verschiedenen, durch die spezielle (σ_1, σ_2) -Kombination gekennzeichneten Symmetriespezies jeweils einen HAMILTON-Operator vom Typ des starren asymmetrischen Kreisels mit speziesabhängig abgeänderten Rotationskonstanten (vgl. Tab. 6). Bei der Berechnung der Korrekturen wurde der beim Dimethyldisulfid etwa 1% betragende Unterschied von F_- und F_+ vernachlässigt, und beide Werte wurden durch ihren Mittelwert F ersetzt.

Die effektiven Rotationskonstanten der $(EE_a + EE_b)$ -Spezies sind gerade das arithmetische Mit-

Spezies	$A_1 A$	$(EE_a + EE_b)$	$(A_1 E_a + A_1 E_b)$ und EA
Korrekturgrößen			
$\Delta A_{0\sigma_1,0\sigma_2}$	$2F\alpha^2 W_{00}^{(2)}$	$F\alpha^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2F\alpha^2 W_{01}^{(2)}$
$\Delta B_{0\sigma_1,0\sigma_2}$	$2F\beta^2 W_{00}^{(2)}$	$F\beta^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2F\beta^2 W_{01}^{(2)}$
$\Delta C_{0\sigma_1,0\sigma_2}$	$2F\gamma^2 W_{00}^{(2)}$	$F\gamma^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2F\gamma^2 W_{01}^{(2)}$
Abkürzung: $W_{0\sigma_i}^{(2)} = 1 + 4F \sum \frac{ (0 \sigma_i p_i v_i \sigma_i) ^2}{E_{0\sigma_i} - E_{v_i \sigma_i}}$ Der beim Dimethyldisulfid ca. 1% betragende Unterschied zwischen F_+ und F_- ist vernachlässigt, d. h. es ist gesetzt: $F_- = F_+ = F$. Für höhere Werte von $s = 4V_3/(9F)$ gilt ¹⁴ $W_{00}^{(2)} \approx -2W_{01}^{(2)}$, was die Auswertung etwas erleichtert.			

Tab. 6. Korrekturgrößen der Rotationskonstanten (Triplett-näherung) für die verschiedenen Symmetriespezies des Torsionsgrundzustandes ($v_1 = v_2 = 0$).

tel der Rotationskonstanten von $A_1 A$ und $(A_1 E_a + A_1 E_b)$ - bzw. EA -Spezies. Dementsprechend spalten in dieser Näherung die Rotationslinien in gleichabständige Triplets auf. Zwei derartige Triplets, die auch im Intensitätsverhältnis ihrer Komponenten gut der aus der Spinstatistik¹¹ gewonnenen Voraussage entsprechen, sind in Abb. 2 gezeigt. Zur Berechnung von V_3 wurden für die verschiedenen Spezies die effektiven Rotationskonstanten mit einem

¹² E. C. KEMBLE, Quantum Mechanics, Dover Publications, Inc., New York 1958, S. 394.

¹³ D. R. HERSCHBACH, Tables for the Internal Rotation Problem, Dept. of Chemistry, Harvard University, 1957.

¹⁴ M. HAYASHI u. L. PIERCE, Tables for the Internal Rotation Problem, Dept. of Chemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana.

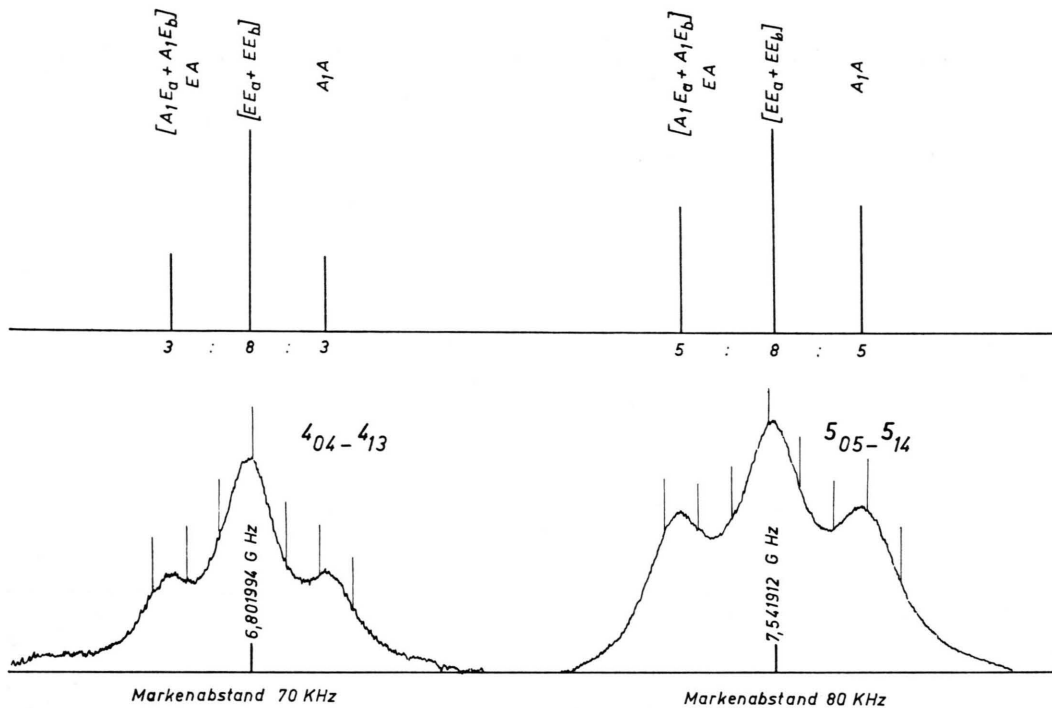


Abb. 2. Triplettaufspaltung beim $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$. (Oben das theoretisch auf Grund der Spingewichte vorausgesagte Intensitätsverhältnis. Annahmen: Gleiche Dipolmatrixelemente der verschiedenen Symmetriespezies; C_2 -Konfigurationssymmetrie; $C_{3v}^- \times C_3^+$ -Symmetrie des HAMILTON-Operators.)

Programm des starren asymmetrischen Rotators berechnet. (Die bei der Anpassungsrechnung verwendeten Tripletübergänge sind in der Linientabelle mit v gekennzeichnet.) Aus den effektiven Rotationskonstanten wurden die Korrekturgrößen und aus diesen nach Tab. 6 die Störsummen bestimmt. Die in die Rechnung eingehenden Geometriefaktoren (F , α , β , γ) wurden aus der r_0 -Struktur übernommen. Interpolation in der Tabelle von HAYASHI und PIERCE¹⁴ lieferte die in Tab. 7 angegebenen Werte.

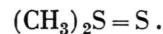
Geometriefaktoren (übernommen aus der r_0 -Struktur):	
$\alpha = \pm 0,0256$;	$\beta = 0,0131$;
$I_\alpha = 3,26 \text{ AMU} \cdot \text{\AA}^2$;	$F = 159,1 \text{ GHz}$
$s = 4 V_3/(9F) = 47 \pm 3$;	
$V_3 = (1,6 \pm 0,1) \text{ kcal/Mol}$	

Tab. 7. Hinderungspotential der Methyltorsion.

Die aus den Korrekturgrößen ΔA_{00i} etc. berechneten V_3 -Werte streuen ($\pm 6\%$), was offensichtlich an der nahen K-Entartung beim Dimethyldisulfid liegt ($\kappa \approx -0,92$). Durch sie gewinnen trotz des relativ hohen Hinderungspotentials die in der Triplettnäherung vernachlässigten Teile von (3) an Einfluß. Im Spektrum zeigt sich das am Auftreten von

Quartetts [Aufhebung der Entartung von $(A_1 E_a + A_1 E_b)$ - und $E A$ -Spezies] und in „Anomalien“ im Intensitätsverhältnis der Multipllettkomponenten. Ein Rechenprogramm, das ohne obige Vernachlässigungen V_3 direkt aus (3) zu berechnen gestattet, ist zur Zeit in Arbeit.

Neben der hier untersuchten Form des Dimethyldisulfids, $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, könnte ähnlich wie bei dem von KUCZKOWSKI⁷ untersuchten Difluordisulfid, noch eine zweite isomere Form existieren,



Wegen der speziell auf das $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ hinzielenden Darstellung ist jedoch die zweite Form in den von uns untersuchten Proben nicht enthalten. Eine gezielte Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{S}$ und eine Untersuchung des Mikrowellenspektrums sind geplant.

Unser Dank gilt Herrn Dr. R. PETER und Herrn Dr. H.-G. SCHIRDEWAHN, die bei der Erstellung der Rechenprogramme mitarbeiteten, Herrn Dipl.-Chem. H. HARTENSTEIN für die Darstellung der nichtdeutierten Substanz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch großzügige Gewährung von Sachmitteln unterstützte.