

Mikrowellenspektrum, Struktur, Dipolmoment und internes Hinderungspotential von Dimethyldisulfid

D. SUTTER, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

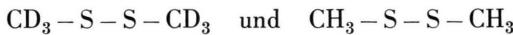
(Z. Naturforschg. **20 a**, 1676—1681 [1965]; eingegangen am 13. September 1965)

The microwave spectra of $\text{CD}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CD}_3$ and $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ 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 $1_{01}-1_{10}$ and $2_{02}-2_{11}$ rotational transitions of $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$. 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, $V_b = (1.6 \pm 0.1)$ 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 molekulinternen Rotation der Methylgruppen eine niedrfrequente Torsionsschwingung in stärkere Wechselwirkung mit der Gesamtrotation 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-Dipol-Spektrums 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 frequenzstabilisierter Spektrograph benutzt, der schon an anderer Stelle beschrieben worden ist². Es zeigte sich, daß als Folge der Kopplung zwischen Gesamtrotation und interner Rotation der beiden Methylgruppen die meisten Linien des nichtdeuterierten 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 volldeuterierten 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 deuterierten Moleküls zuordnen. Die etwa um den Faktor 10 intensitätschwächeren $\Delta J=1$ -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 \varkappa , die Näherungsstruktur des Moleküls verbessern. Hierzu wurden von den sechs wesentlichen Strukturparametern vier, nämlich die Abstände $r(\text{S}-\text{S})$, $r(\text{S}-\text{C})$, $r(\text{C}-\text{H})$ und der Winkel $\gamma(\text{SCH})$ fest vorgegeben und die restlichen zwei, die Winkel $\varphi = \gamma(\text{SSC})$ und δ (Diederwinkel), die am unsichersten schienen, iterativ nach dem Gleichungssystem (1) an die experimentellen Werte von $(A-C)$ und \varkappa angepaßt.

$$(A-C)_{\text{exp}} - (A-C)|_{\varphi_0, \delta_0} = \frac{\partial(A-C)}{\partial \varphi}|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \varphi + \frac{\partial(A-C)}{\partial \delta}|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \delta, \quad (1)$$

$$\varkappa_{\text{exp}} - \varkappa|_{\varphi_0, \delta_0} = \frac{\partial \varkappa}{\partial \varphi}|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \varphi + \frac{\partial \varkappa}{\partial \delta}|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta \delta.$$

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 $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$ ließen sich aus ihrer relativen Frequenzlage und der Richtung des Abwanderns der STARK-Effekt-Komponenten identifizieren. Die so gewonnene Zusatzinformation, ($A - C$) und \approx auch für $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$, gestattete nach demselben Verfahren wie oben eine weitere Verbesserung der Näherungsstruktur durch gleichzeitige Anpassung von vier Strukturparametern, nämlich $\zeta(\text{SSC})$, δ , $r(\text{S}-\text{S})$ und $r(\text{S}-\text{C})$. 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 $I_{K-K+} - I_{K^{18}\text{S}K+}$	gemessene Frequenzen in GHz
CD₃—S—S—CD₃					
3 ₁₃ —4 ₀₄	14,472 721 r	5 ₁₅ —6 ₀₆	28,182 863 28,183 023 v	9 ₂₇ —9 ₁₈	13,703 721 13,703 917
2 ₀₂ —3 ₁₃	17,522 306 r	6 ₁₆ —7 ₀₇	28,183 177	13,704 116	
4 ₁₄ —5 ₀₅	19,356 930		33,932 064	13,762 959	
3 ₀₃ —4 ₁₄	21,682 128 r		33,932 268 v	13,763 213 v	
5 ₁₅ —6 ₀₆	24,253 489	2 ₁₁ —3 ₂₂	33,932 472	13,763 467	
4 ₀₄ —5 ₁₅	25,761 1909	1 ₀₁ —1 ₁₀	32,201 762 r	11 ₂₉ —11 _{1,10}	14,038 229
2 ₁₁ —3 ₂₂	26,700 509 r	2 ₀₂ —2 ₁₁	5,593 376 r		14,038 556 v
2 ₁₂ —3 ₂₁	27,409 588 r	3 ₀₃ —3 ₁₂	5,847 726 r		14,038 883
5 ₀₅ —6 ₁₆	29,784 428	4 ₀₄ —4 ₁₃	6,244 661 r	12 _{2,10} —12 _{1,11}	14,557 285
4 ₀₄ —4 ₁₃	5,638 280 r		6,801 828		14,557 693 v
5 ₀₅ —5 ₁₄	6,319 495		6,801 994		14,558 101
6 ₀₆ —6 ₁₅	7,194 744	5 ₀₅ —5 ₁₄	6,802 156	13 _{2,11} —13 _{1,12}	15,343 220
8 ₀₈ —8 ₁₇	9,602 190		7,541 688		15,343 728
3 ₂₁ —3 ₁₂	12,651 734		7,541 912		15,344 248
4 ₂₂ —4 ₁₃	12,301 062	7 ₀₇ —7 ₁₆	7,542 120	5 ₁₅ —5 ₂₄	18,286 350
5 ₂₃ —5 ₁₄	11,929 518		9,665 200		18,286 660
6 ₂₄ —6 ₁₅	11,578 449		9,665 570 v		18,286 960
7 ₂₅ —7 ₁₆	11,292 192	8 ₀₈ —8 ₁₇	9,665 940		18,287 440
3 ₁₃ —3 ₂₂	13,944 222 r		11,089 134	6 ₁₆ —6 ₂₅	19,048 810
4 ₁₄ —4 ₂₃	14,398 775 r		11,089 602 v		19,048 927
5 ₁₅ —5 ₂₄	14,970 846	9 ₀₉ —9 ₁₈	11,090 070		19,049 345
4 ₂₂ —4 ₃₁	22,023 448 r		12,767 622		19,049 828
5 ₂₃ —5 ₃₂	21,909 205		12,768 204	7 ₁₇ —7 ₂₆	19,943 628
6 ₂₄ —6 ₃₃	21,718 146	10 _{0,10} —10 ₁₉	12,768 774		19,944 174
7 ₂₅ —7 ₃₄	21,431 844		14,695 216		19,944 695
8 ₂₆ —8 ₃₅	21,039 781		14,695 872 v	8 ₁₈ —8 ₂₇	20,971 334
4 ₃₂ —4 ₂₃	22,146 964 r	11 _{0,11} —11 _{1,10}	14,696 577		20,971 901 v
5 ₃₃ —5 ₂₄	22,192 578		16,852 796		20,972 475
CH₃—S—S—CH₃					
		14 _{0,14} —14 _{1,13}	16,853 615	10 _{1,10} —10 ₂₉	23,421 242
0 ₀₀ —1 ₁₁	10,734 168 r		16,854 425		23,421 326
2 ₀₂ —3 ₁₃	20,895 948 r		19,209 415		23,422 008
3 ₀₃ —4 ₁₄	25,807 519	7 ₂₅ —7 ₁₆	19,209 615		23,422 741
	25,807 636		19,210 427	11 _{1,11} —11 _{2,10}	24,837 787
	25,807 779		19,211 336		24,837 925
2 ₁₂ —3 ₀₃	11,017 832 r	8 ₂₆ —8 ₁₇	24,356 319		24,838 690
3 ₁₃ —4 ₀₄	16,696 232 r		24,356 912		24,839 515
4 ₁₄ —5 ₀₅	22,427 516		24,357 725	9 ₂₇ —9 ₃₆	25,732 056
			24,358 937	10 ₂₈ —10 ₃₇	25,100 864
			?	11 ₂₉ —11 ₃₈	24,384 425
			14,095 966		24,384 746
			14,096 135		24,384 890
			13,827 555	12 _{2,10} —12 ₃₉	23,620 125
			13,827 718 v		23,620 345
			13,827 882		23,620 450

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 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$ ^{4,5} hat sich z. B. für dieses, dem Dimethyldisulfid verwandte Molekül, ein leichtes Abknicken der Symmetriearchsen um ca. 2°

	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{CD}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CD}_3$
χ	-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-d₆. Die zur Berechnung der Rotationskonstanten verwendeten Übergänge sind in den Linientabellen mit r gekennzeichnet. Genauigkeit der Rotationskonstanten: ± 10 kHz, Umrechnungsfaktor: $A \cdot I_a = 505,538$ GHz · AMU · Å².

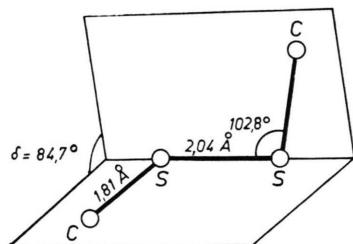


Abb. 1. Geometrische Struktur des Molekülkerns von Dimethyldisulfid. Die b-Achse des Trägheitsellipsoids fällt mit der C_2 -Symmetriechse zusammen. Die a-Achse verläuft annähernd parallel zur S—S-Bindung.

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.

$r(\text{S}-\text{S}) = 2,038 \text{ \AA}$	$\propto (\text{SSC}) = 102,8^\circ$
$r(\text{S}-\text{C}) = 1,81_0 \text{ \AA}$	$\propto (\text{SCH}) = 108,9^\circ$
$r(\text{C}-\text{H}) = 1,09_7 \text{ \AA}$	$\delta = 84,7^\circ *$
$\lambda_a = \pm 0,485$	$\lambda_b = 0,721$
	$\lambda_c = \pm 0,495$

($\pm \lambda_a, \lambda_b, \pm \lambda_c$) = Richtungscosinus der Symmetrie- und Drehachsen der Methylgruppen bezüglich der Hauptträgheitsachsen.
* Bei $\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$ ⁷ beträgt der Diederwinkel $\delta = 87,9 \pm 1,5^\circ$, bei faserförmigem Schwefel 87° .

Tab. 3. r_0 -Strukturparameter von Dimethyldisulfid.

nach außen ergeben und beim Dimethylsulfoxid⁶ 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 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ bestimmt. Diese Übergänge zeigen noch keine Multiplettaufspaltung durch die Methylerotation. 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 Kreisels 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	1,983
		224,1	4,69	1,986
		269,5	6,75	1,983
		314,4	9,19	1,982
$2_{02} - 2_{11}$	2	179,2	3,41	1,988
		224,6	5,34	1,984
		269,5	7,75	1,992
		314,4	10,45	1,982

Eichfehler der elektrischen Feldstärke E: $\pm 0,25\%$. Dipolmoment: $\mu_b = (1,985 \pm 0,01)$ Debye.

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

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

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

⁹ S. A. MARSHALL 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 Hindernungspotentials V_3 der internen Methylrotation.

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

nung zweiter Ordnung, die auf der Triplettaufspaltung 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:

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

Bezeichnungen:

A, B, C = Rotationskonstanten;

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

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

I_a = Trägheitsmoment einer Methylgruppe;

I_a, I_b, I_c = Hauptträgheitsmomente des Gesamt moleküls;

P_a, P_b, P_c = Drehimpulskomponenten um die Hauptträgheitsachsen;

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

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

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

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

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

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

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

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

wobei die S_{JKM} die Eigenfunktionen des starren symmetrischen Kreisels, 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 Hindernungspotentials 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	$A_1 A$	$EEa + EEb$	EA	$A_1 Ea + A_1 Eb$
σ_1, σ_2	0, 0	0, 1 0, -1 1, 0 -1, 0	1, -1 -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 Diagonality in σ_1 und σ_2

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

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

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

Bezeichnungen:

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

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

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

Bei der Auswertung der Tripletaufspaltungen 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 (3 a) auftretenden Störsummen sind vom Einkreiselproblem 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 $(E E_a + E E_b)$ -Spezies sind gerade das arithmetische Mit-

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:

Spezies	$A_1 A$	$(E E_a + E E_b)$	$(A_1 E_a + A_1 E_b)$ und $E A$
Korrekturgrößen			
$\Delta A_{0\sigma_1, 0\sigma_2}$	$2 F \alpha^2 W_{00}^{(2)}$	$F \alpha^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2 F \alpha^2 W_{01}^{(2)}$
$\Delta B_{0\sigma_1, 0\sigma_2}$	$2 F \beta^2 W_{00}^{(2)}$	$F \beta^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2 F \beta^2 W_{01}^{(2)}$
$\Delta C_{0\sigma_1, 0\sigma_2}$	$2 F \gamma^2 W_{00}^{(2)}$	$F \gamma^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2 F \gamma^2 W_{01}^{(2)}$

Abkürzung: $W_{0\sigma_i}^{(2)} = 1 + 4 F \sum \frac{|(0 \sigma_i | p_i | v_i \sigma_i)|^2}{E_{0\sigma_i} - E_{v_i \sigma_i}}$

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 $s = 4 V_3 / (9 F)$ gilt¹⁴ $W_{00}^{(2)} \approx -2 W_{01}^{(2)}$, was die Auswertung etwas erleichtert.

Tab. 6. Korrekturgrößen der Rotationskonstanten (Triplettnäherung) 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. $E A$ -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. HERSCBACH, 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.

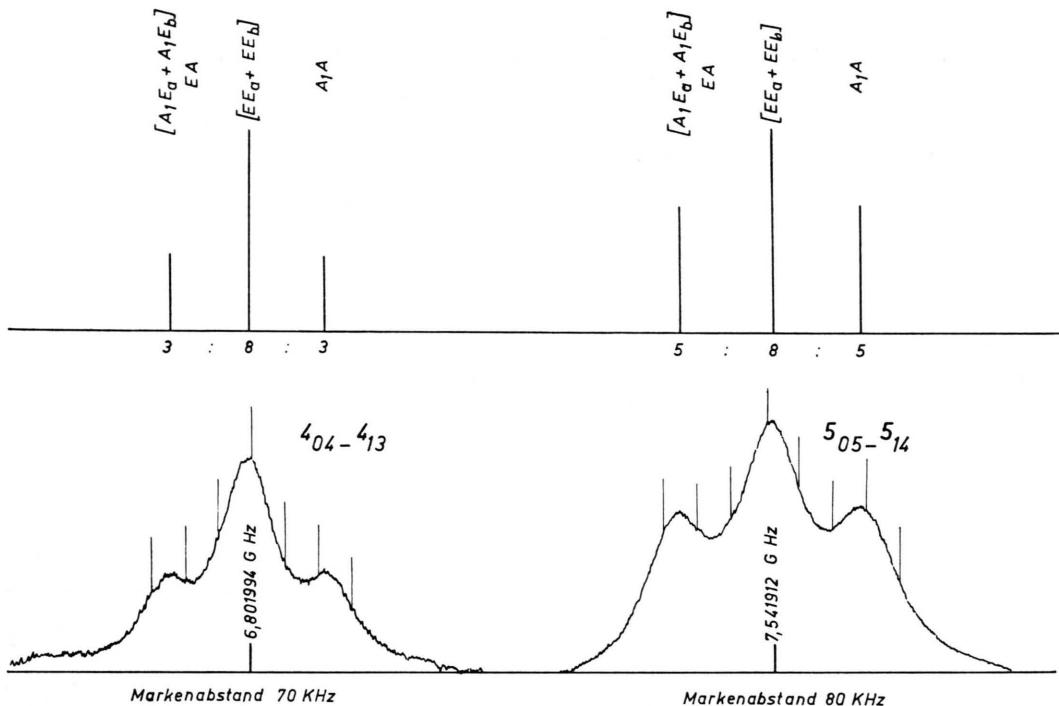
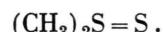


Abb. 2. Triplettaufspaltung beim $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$. (Oben das theoretisch auf Grund der Spingewichte vorausgesagte Intensitätsverhältnis. Annahmen: Gleiche Dipolmatrixelemente der verschiedenen Symmetriespezies; C_2 -Konfigurationssymmetrie; $C_{3v}^- \times C_3^+$ -Symmetrie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

Programm des starren asymmetrischen Rotators berechnet. (Die bei der Anpassungsrechnung verwendeten Triplettübergänge 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.

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

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



Wegen der speziell auf das $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ 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 nichtdeuterierten Substanz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch großzügige Gewährung von Sachmitteln unterstützte.

Geometriefaktoren (übernommen aus der r_0 -Struktur):			
$\alpha = \pm 0,0256$	$\beta = 0,0131$	$\gamma = \pm 0,0082$	
$I_\alpha = 3,26 \text{ AMU} \cdot \text{\AA}^2$			$F = 159,1 \text{ GHz}$
$s = 4 V_3 / (9 F) = 47 \pm 3$			$V_3 = (1,6 \pm 0,1) \text{ kcal/Mol}$

Tab. 7. Hinderungspotential der Methyltorsion.

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