

## Rotationsspektren in angeregten Schwingungszuständen und Torsionspotential von Furfurol \*

F. MÖNNIG, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1633—1640 [1966]; eingegangen am 30. Juni 1966)

Für beide rotationsisomere Formen des Furfurols werden Rotationsspektren in angeregten Zuständen der drei frequenzniedrigsten Schwingungen mitgeteilt. Durch Intensitätsvergleich mit Linien des Grundzustandes werden die Schwingungsfrequenzen bestimmt und mit Hilfe des Trägheitsdefekts die Schwingungsformen festgestellt. Die Ergebnisse werden mit dem Spektrum des Moleküls im fernen IR, das ebenfalls angegeben wird, verglichen. Aus den Torsionsfrequenzen und dem Energieunterschied zwischen beiden Formen ergibt sich ein Hinderungspotential

$$V(\alpha) = \frac{87}{2} (1 - \cos \alpha) + \frac{3178}{2} (1 - \cos 2 \alpha) + \frac{174}{2} (1 - \cos 3 \alpha) \text{ cm}^{-1}.$$

Für dieses Potential wurden die unteren Torsionsniveaus und -funktionen berechnet. — Außerdem wird auf einige Summenregeln für den Trägheitsdefekt aufmerksam gemacht.

Wie in einer früheren Untersuchung<sup>1</sup> gezeigt wurde, kommt das Furfurolmolekül in der Gasphase in zwei rotationsisomeren Formen vor. In beiden ist die Gleichgewichtsanordnung eben. Beim energieärmeren trans-Isomer stehen der Sauerstoff der Aldehydgruppe und des Ringes in trans-Konfiguration, die cis-Form geht daraus durch Drehung der CHO-Gruppe um 180° hervor. Diese innere Rotation wird durch ein Torsionspotential behindert, über das die vorliegende Untersuchung Aufschluß geben sollte.

Von anderen, ähnlichen Molekülen, etwa Benzaldehyd<sup>2</sup>, ist bekannt, daß die Aldehydgruppe drei charakteristische niederfrequente Schwingungen ausführt: Die Torsion um die C—C-Bindung und die Deformationsschwingungen in der Molekülebene und aus ihr heraus. Die Torsionsfrequenzen beider Isomere des Furfurols stellen zwei wichtige Bestimmungsstücke für das Hinderungspotential dar. Durch Untersuchung von Rotationsspektren schwingungsangeregter Zustände konnte das Schwingungsspektrum im fernen IR aufgeklärt und dabei insbesondere die Torsionen identifiziert werden. Bei der Zuordnung der Schwingungen erwies sich der gemessene Trägheitsdefekt als eine nützliche Größe.

### Rotationsspektren in angeregten Schwingungszuständen

Um jede Rotationslinie des Schwingungsgrundzustandes gruppiert sich bei beiden Isomeren des

Furfurols eine Reihe intensiver Linien angeregter Schwingungszustände. Unter diesen Trabanten sind bei beiden Formen deutlich drei Satelliten zu erkennen, die auf niederfrequente Schwingungen zurückgehen. Jede der genannten drei Bewegungen der Aldehydgruppe sollte die Rotationskonstanten bei beiden Isomeren in ganz ähnlicher Weise ändern, wenn man vom Grund- zu angeregten Zuständen übergeht. Das ist auch tatsächlich der Fall. So verkleinert die niedrigste Schwingung bei beiden Formen vor allem die Rotationskonstante  $A$ . Daraus ergibt sich ein bei beiden Isomeren übereinstimmendes Verhalten in der Lage der intensivsten Trabanten. Diese sollten deshalb zusammengehören, d. h. von derselben Schwingungsform herrühren. Nach ähnlichen Überlegungen sollten auch die zweit- und drittstärksten Satelliten beider Isomere jeweils auf dieselbe Schwingungsform zurückgehen.

In den Tab. 1—4 sind die gemessenen Rotationsfrequenzen der drei stärksten Trabantenspektren von cis- und trans-Furfurol zusammen mit den Rotationskonstanten angegeben. Die zugehörigen Schwingungsfrequenzen wurden durch Intensitätsvergleich mit Linien des Grundzustandes festgestellt<sup>3</sup>. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 5 enthalten.

Bei der Zuordnung der Satelliten zu den Schwingungsformen kann der Trägheitsdefekt  $\Delta = I_c - I_a - I_b$  herangezogen werden. Erfahrungsgemäß geht der weit überwiegende Teil dieser Größe eines ebenen

\* Teil der Dissertation von F. MÖNNIG, Universität Freiburg 1966.

<sup>1</sup> a) F. MÖNNIG, H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **20 a**, 1323 [1965]. — b) Vgl. auch die Kernreso-

nanzuntersuchung von K. DAHLQVIST u. S. FORSÉN, J. Phys. Chem. **69**, 4062 [1965].

<sup>2</sup> H. G. SILVER u. J. L. WOOD, Trans. Faraday Soc. **60**, 5 [1964].

<sup>3</sup> A. S. ESBITT u. E. B. WILSON, Rev. Sci. Instr. **34**, 901 [1963].



Übergang	Gemessene Frequenzen			
	$v = 1$ MHz	$v = 2$ MHz	$v = 3$ MHz	$v = 4$ MHz
1 <sub>11</sub> —2 <sub>12</sub>	7 115,713	7 126,126		
1 <sub>01</sub> —2 <sub>02</sub>	7 521,125	7 529,270		
1 <sub>10</sub> —2 <sub>11</sub>	7 970,818	7 976,495		
2 <sub>12</sub> —3 <sub>13</sub>	10 660,077	10 675,737		
2 <sub>02</sub> —3 <sub>03</sub>	11 226,770	11 238,966	11 251,323	
2 <sub>21</sub> —3 <sub>22</sub>	11 314,957	11 327,009		
2 <sub>20</sub> —3 <sub>21</sub>		11 414,970		
2 <sub>11</sub> —3 <sub>12</sub>	11 941,912	11 950,645	11 959,418	
3 <sub>13</sub> —4 <sub>14</sub>	14 189,250	14 210,132	14 231,087	14 252,159
3 <sub>03</sub> —4 <sub>04</sub>	14 868,754	14 885,073	14 901,399	
3 <sub>22</sub> —4 <sub>23</sub>	15 069,285	15 085,516	15 101,931	
3 <sub>21</sub> —4 <sub>22</sub>	15 286,858	15 302,990	15 319,308	
3 <sub>12</sub> —4 <sub>13</sub>	15 895,041	15 906,634	15 918,403	15 930,208
4 <sub>14</sub> —5 <sub>15</sub>			17 752,061	17 778,579
4 <sub>04</sub> —5 <sub>05</sub>			18 473,775	
4 <sub>23</sub> —5 <sub>24</sub>			18 849,637	18 870,093
4 <sub>22</sub> —5 <sub>23</sub>			19 274,397	19 294,404
4 <sub>13</sub> —5 <sub>14</sub>			19 851,320	19 866,320
5 <sub>15</sub> —6 <sub>16</sub>			21 252,191	21 284,027
5 <sub>05</sub> —6 <sub>06</sub>			21 963,836	21 989,378
5 <sub>24</sub> —6 <sub>25</sub>			22 579,168	22 603,939
5 <sub>32</sub> —6 <sub>33</sub>			22 820,588	22 845,192
5 <sub>23</sub> —6 <sub>24</sub>			23 293,178	23 316,820
5 <sub>14</sub> —6 <sub>15</sub>			23 749,537	23 767,384

Rotations- konstante	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$\alpha = 67,37$ MHz $\beta = - 0,84$ MHz $\gamma = - 3,16$ MHz $\lambda = 1,19$ MHz $\mu = 0,01$ MHz $\nu = 0,01$ MHz
$A$ MHz	8143,727	8078,728	8016,099	7953,219	7894,329	
$B$ MHz	2098,718	2099,570	2100,435	2101,318	2102,217	
$C$ MHz	1668,875	1672,046	1675,233	1678,427	1681,631	
$\Delta$ AMEÅ <sup>2</sup>	— 0,0350	— 1,0112	— 1,9761	— 2,9478	— 3,8929	

Tab. 1. Rotationsübergänge und Rotationskonstanten angeregter Torsionszustände von Furfurol-cis. Die fehlenden Linien der Übergänge mit niedrigem  $J$  für  $v=1, 3$  und  $4$  sind von Fremdlinien verdeckt oder haben zu geringe Intensität. Meßfehler:  $\pm 30$  kHz für  $v=1, 2$ ;  $\pm 50$  kHz für  $v=3, 4$ . Die Konstanten der Schwingungs-Rotationswechselwirkung wurden nach den Formeln (6) berechnet. Trägheitsdefekt  $\Delta = I_c - I_a - I_b$ . Umrechnungsfaktor: 505 531 MHzAMEÅ<sup>2</sup>.

Übergang	Gemessene Frequenzen				
	$v = 1$ MHz	$v = 2$ MHz	$v = 3$ MHz	$v = 4$ MHz	$v = 5$ MHz
1 <sub>11</sub> —2 <sub>12</sub>	6 964,479	6 971,614			
1 <sub>01</sub> —2 <sub>02</sub>	7 350,721	7 355,197			
1 <sub>10</sub> —2 <sub>11</sub>	7 776,360	7 777,877			
2 <sub>12</sub> —3 <sub>13</sub>	10 434,663	10 445,421	10 456,248	10 467,550	
2 <sub>02</sub> —3 <sub>03</sub>	10 977,165	10 983,951	10 991,099	10 998,739	11 006,618
2 <sub>21</sub> —3 <sub>22</sub>	11 055,608	11 062,272		11 077,281	11 084,435
2 <sub>20</sub> —3 <sub>21</sub>	11 134,026	11 140,518			
2 <sub>11</sub> —3 <sub>12</sub>	11 651,926	11 654,471			
3 <sub>13</sub> —4 <sub>14</sub>	13 891,260	13 905,627	13 920,164	13 935,309	13 950,499
3 <sub>03</sub> —4 <sub>04</sub>	14 546,656	14 555,902	14 565,592	14 575,976	14 586,387
3 <sub>22</sub> —4 <sub>23</sub>	14 725,476	14 734,368	14 743,812	14 753,384	14 764,319
3 <sub>21</sub> —4 <sub>22</sub>	14 919,597	14 928,061	14 936,984	14 946,108	
3 <sub>12</sub> —4 <sub>13</sub>	15 511,483	15 514,921			

Rotations- konstante	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$\alpha = 81,86$ MHz $\beta = 0,43$ MHz $\gamma = - 2,41$ MHz $\lambda = 2,63$ MHz $\mu = 0,04$ MHz $\nu = 0,02$ MHz
$A$ MHz	8192,481	8115,874	8044,517	
$B$ MHz	2045,923	2045,576	2045,308	
$C$ MHz	1637,183	1639,626	1642,101	
$\Delta$ AMEÅ <sup>2</sup>	— 0,0176	— 1,1021	— 2,1517	

Tab. 2. Rotationsübergänge, Rotationskonstanten angeregter Torsionszustände und Konstanten der Schwingungs-Rotationswechselwirkung von Furfurol-trans.

Übergang	Gemessene Frequenzen	
	symmetrisch $v = 1$ MHz	antisymmetrisch $v = 1$ MHz
1 <sub>11</sub> —2 <sub>12</sub>	7104,621	7108,201
1 <sub>01</sub> —2 <sub>02</sub>	7514,375	7515,163
1 <sub>10</sub> —2 <sub>11</sub>	7968,316	7966,166
2 <sub>12</sub> —3 <sub>13</sub>	10643,423	10648,832
2 <sub>02</sub> —3 <sub>03</sub>	11216,543	11217,985
2 <sub>21</sub> —3 <sub>22</sub>	11304,719	11305,787
2 <sub>20</sub> —3 <sub>21</sub>	11392,708	11393,540
2 <sub>11</sub> —3 <sub>12</sub>	11938,223	11935,036
3 <sub>13</sub> —4 <sub>14</sub>	14167,020	14174,388
3 <sub>03</sub> —4 <sub>04</sub>	14855,122	14857,349
3 <sub>22</sub> —4 <sub>23</sub>	15055,688	15057,197
3 <sub>21</sub> —4 <sub>22</sub>	15273,429	15274,156
3 <sub>12</sub> —4 <sub>13</sub>	15890,163	15886,017
<i>A</i> MHz	8202,070	8140,334
<i>B</i> MHz	2100,033	2098,779
<i>C</i> MHz	1668,192	1669,808
$\Delta$ AMEÄ <sup>2</sup>	0,6814	—0,2231
$\alpha$ MHz	—58,34	3,39
$\beta$ MHz	—1,32	—0,06
$\gamma$ MHz	0,68	—0,93

Tab. 3. Rotationsübergänge und -konstanten für die ersten angeregten Zustände der symmetrischen und antisymmetrischen Deformationsschwingung der Aldehydgruppe von Furfurol-cis. Die Konstanten der Schwingungs-Rotationswechselwirkung wurden nach den Formeln (6) unter Vernachlässigung der in  $(v + \frac{1}{2})$  quadratischen Glieder berechnet.

Übergang	Gemessene Frequenzen	
	symmetrisch $v = 1$ MHz	antisymmetrisch $v = 1$ MHz
1 <sub>11</sub> —2 <sub>12</sub>	6958,585	6961,345
1 <sub>01</sub> —2 <sub>02</sub>	7349,492	7349,964
1 <sub>10</sub> —2 <sub>11</sub>	7779,884	7777,877
2 <sub>12</sub> —3 <sub>13</sub>	10425,820	10430,029
2 <sub>02</sub> —3 <sub>03</sub>	10975,221	10976,166
2 <sub>21</sub> —3 <sub>22</sub>	11053,861	11054,403
2 <sub>20</sub> —3 <sub>21</sub>	a	a
2 <sub>11</sub> —3 <sub>12</sub>	11657,128	11654,194
3 <sub>13</sub> —4 <sub>14</sub>	13879,408	13885,116
3 <sub>03</sub> —4 <sub>04</sub>	14543,846	14545,560
3 <sub>22</sub> —4 <sub>23</sub>	14723,057	14723,893
3 <sub>21</sub> —4 <sub>22</sub>	14917,500	14917,500
3 <sub>12</sub> —4 <sub>13</sub>	15518,400	15514,602
<i>A</i> MHz	8250,694	8205,636
<i>B</i> MHz	2047,619	2046,526
<i>C</i> MHz	1636,982	1638,270
$\Delta$ AMEÄ <sup>2</sup>	0,6603	—0,0508
$\alpha$ MHz	—58,21	—13,16
$\beta$ MHz	—1,70	—0,60
$\gamma$ MHz	0,20	—1,09

Tab. 4. Rotationsfrequenzen und -konstanten für die ersten angeregten Zustände der symmetrischen und antisymmetrischen Deformationsschwingung der Aldehydgruppe von Furfurol-trans. a: durch störende Linie verdeckt.

Schwingung	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCHO-cis cm <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCHO-trans cm <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCDO-cis cm <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCDO-trans cm <sup>-1</sup>
Torsion	MW: 142 ± 8% IR: 147 s	MW: 169 ± 8% IR: 167 s	—	IR: (163) s
sym. Deformationsschwingung	MW: 195 ± 10% IR: (214)	MW: 216 ± 10% IR: 214 st	—	IR: 211 st
antisym. Deformationsschwingung	MW: 295 ± 12% IR: 298 st	MW: 246 ± 10% IR: 250 m	IR: 263 st	IR: 221 m

Tab. 5. Das Schwingungsspektrum des Furfurols im fernen IR. Die IR-Messungen wurden in Lösung (Benzol 1 : 5) ausgeführt. MW: nach Intensitätsmessungen im Rotationsspektrum, IR: nach Messungen im fernen IR. — s: schwach, m: mittelstark, st: stark.

Moleküls auf die Schwingungen zurück. Dieser läßt sich in der Form <sup>4</sup>

$$\Delta_{\text{Schwing.}} = \sum_s \Delta_s (v_s + \frac{1}{2})$$

schreiben, wobei über alle Normalschwingungen *s* des Moleküls zu summieren ist. Der Beitrag  $\Delta_s$  einer Schwingung kann experimentell in guter Näherung

als Differenz der Trägheitsdefekte in verschiedenen angeregten Zuständen dieser Schwingung bestimmt werden, z. B. aus dem ersten angeregten Zustand und dem Grundzustand. Theoretisch wird  $\Delta_s$  durch <sup>5</sup>

$$\Delta_s = \frac{h}{\pi^2 c} \left\{ \sum_{s'} \frac{\omega_{s'}^2}{\omega_s(\omega_s^2 - \omega_{s'}^2)} \cdot [(\zeta_{ss'}^x)^2 + (\zeta_{ss'}^y)^2 - (\zeta_{ss'}^z)^2] + \delta_{st} \frac{3}{2\omega_t} \right\} \quad (1)$$

$$\omega^3 \Delta_t(\omega) - \frac{3h}{2\pi^2 c} \omega^2$$

$$= \frac{2\omega^2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{-(h/\pi c) \omega' G(\omega')}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'.$$

Hierin ist *P* der Hauptwert des Integrals und *G* die auf 1 normierte Frequenzdichte der symmetrischen Schwingungen.

<sup>4</sup> a) T. OKA u. Y. MORINO, J. Mol. Spectr. **6**, 472 [1961]. — b) D. R. HERSCHBACH u. V. W. LAURIE, J. Chem. Phys. **40**, 3142 [1964]. — c) K. KUCHITSU, T. OKA u. Y. MORINO, J. Mol. Spectr. **15**, 51 [1965].

<sup>5</sup> Es ist bemerkenswert, daß die Ausdrücke für  $\Delta_s$  in der von HERSCHBACH und LAURIE <sup>4b</sup> eingeführten Näherung der gleichförmigen Kopplung im Grenzfall sehr großer ebener Moleküle (z. B. zweidimensionale Gitter) in „Dispersionsbeziehungen“ übergehen. Für die unsymmetrischen Schwingungen z. B. lautet sie

wiedergegeben, wenn die  $x-y$ -Ebene in der Molekülebene liegt. Die  $\omega_i$  bedeuten die Normalfrequenzen des Moleküls und die  $\zeta_{ss'}$  CORIOLIS-Kopplungskonstanten; der letzte Ausdruck in der geschweiften Klammer ist nur für die unsymmetrischen Schwingungen  $t$  von Null verschieden.

Die  $A_s$  sind nicht voneinander unabhängig. Multipliziert man (1) mit  $\omega_s$ , summiert über alle Schwingungen und faßt in der Doppelsumme jeweils zwei Summanden zusammen, so ergibt sich

$$\sum_s \omega_s A_s = \frac{h}{\pi^2 c} \left\{ \sum_{s>s'} \sum_{s'} [(\zeta_{ss'}^z)^2 - (\zeta_{ss'}^x)^2 - (\zeta_{ss'}^y)^2] + \frac{3}{2}(N-3) \right\},$$

wenn das Molekül aus  $N$  Atomen besteht. Berücksichtigt man noch die Summenregeln für die CORIOLIS-Kopplungskonstanten<sup>4a</sup>

$$\sum_{s>s'} (\zeta_{ss'}^z)^2 = N-2 \quad \text{und} \\ \sum_{s>s'} [(\zeta_{ss'}^x)^2 + (\zeta_{ss'}^y)^2] = 2(N-3),$$

so erhält man:

$$\sum_s \omega_s A_s = \frac{h}{2\pi^2 c} (N-1). \quad (2)$$

Multipliziert man (1) mit  $\omega_s^3$  und summiert über alle  $s$ , so heben sich in der Doppelsumme jeweils zwei Summanden weg, und es wird

$$\sum_s \omega_s^3 A_s = \frac{3h}{2\pi^2 c} \sum_t \omega_t^2. \quad (3)$$

$t$  läuft hier nur über die unsymmetrischen Schwingungen. Im  $A_s$ -Raum liegt also der Punkt  $\{A_1, A_2, \dots\}$  auf den durch (2) und (3) gegebenen Hyperebenen. Bei nichtlinearen dreiatomigen Molekülen ist

$$\sum_s \omega_s A_s = \frac{h}{\pi^2 c} \quad \text{und} \quad \sum_s \omega_s^3 A_s = 0,$$

der Punkt  $\{A_1, A_2, A_3\}$  liegt in diesem Fall auf einer Geraden.

Aus den bekannten Summenregeln<sup>6</sup>, die die Summe der Quadrate der Schwingungsfrequenzen verschiedener isotoper Formen eines Moleküls miteinander verbinden, ergeben sich entsprechende Beziehungen für die linke Seite von (3). Mit der Abkürzung  $\sum_s \omega_s^3 A_s = Q$  folgt z. B. für das  $H_2CO$ -Molekül:

$$2Q(HDCO) = Q(H_2CO) + Q(D_2CO). \quad (4)$$

Bei dreiatomigen Molekülen sind solche Beziehungen trivial, da  $Q$  in diesem Fall verschwindet. Obwohl

sich die Summenregeln (2), (3) und (4) fast unmittelbar aus (1) ergeben, sollten sie bei der Berechnung des Trägheitsdefekts eines Moleküls doch von Nutzen sein, z. B. für Kontrollrechnungen nach der numerischen Bestimmung der einzelnen  $A_s$ .

Der Beitrag  $A_t$  einer unsymmetrischen Schwingung zum Trägheitsdefekt läßt sich auch in der Form

$$A_t = \frac{h}{\pi^2 c} \left\{ \sum_{s'} \frac{\omega_i^2}{\omega_t(\omega_i^2 - \omega_{s'}^2)} \cdot [(\zeta_{s't}^x)^2 + (\zeta_{s't}^y)^2] - \frac{1}{2\omega_t} \right\} \quad (5)$$

schreiben.  $s'$  läuft dabei nur über die symmetrischen Schwingungen. Nach (5) kann der Beitrag der Torsionen des Furfurols zum Trägheitsdefekt in einfacher Weise abgeschätzt werden.

Der Intensitätsvergleich mit dem Grundzustand ergibt nach Tab. 5 für den stärksten Satelliten der cis-Form eine Frequenz von  $142 \text{ cm}^{-1}$ , für den der trans-Form  $169 \text{ cm}^{-1}$ . Da beim Benzaldehyd die Torsionsfrequenz bei  $127 \text{ cm}^{-1}$  liegt<sup>2</sup>, wird man vermuten, daß es sich hierbei um die beiden Torsionen handelt. Der Vergleich von gemessenem und berechnetem Trägheitsdefekt bestätigt diese Erwartung. Der experimentell bestimmte Beitrag  $A_t$  der niedrigsten Frequenz zum Trägheitsdefekt ist bei beiden Isomeren stark negativ, und zwar  $-1,0845 \text{ AME}\text{\AA}^2$  im Falle der trans-Form,  $-0,9762 \text{ AME}\text{\AA}^2$  bei der cis-Form. Andererseits kann diese Größe näherungsweise berechnet werden, wenn in (5) nur die Kopplung mit der niedrigsten symmetrischen Schwingung  $s$ , der Deformationsschwingung der Aldehydgruppe in der Molekülebene, berücksichtigt wird. Da die übrigen  $\omega_{s'}$  wesentlich höher liegen ( $\omega_{s'} > 500 \text{ cm}^{-1}$ ), sollte

$$A_t \cong \frac{h}{\pi^2 c} \left\{ \frac{\omega_i^2}{\omega_t(\omega_i^2 - \omega_s^2)} [(\zeta_{st}^x)^2 + (\zeta_{st}^y)^2] - \frac{1}{2\omega_t} \right\}$$

eine gute Näherung sein. Wie im Anhang gezeigt wird, lassen sich die Konstanten für die CORIOLIS-Kopplung abschätzen, wenn man die Schwingungsformen voraussetzt. Danach erhält man beim trans-Molekül für  $(\zeta_{st}^x)^2 + (\zeta_{st}^y)^2$  den Wert 0,377. Unter der vorläufigen Annahme, daß die zweitstärksten Trabanten auf die symmetrische Deformationsschwingung zurückgehen, ergibt sich damit für  $A_t$  ein Wert von  $-0,877 \text{ AME}\text{\AA}^2$ , in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Konstanten  $(\zeta_{st}^x)^2 + (\zeta_{st}^y)^2$  sollten sich bei cis- und trans-Form nicht allzu stark unterscheiden. Der obige Wert 0,377 führt beim cis-Molekül auf ein  $A_t$  von

<sup>6</sup> E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955, S. 186.



–0,916 AMEÅ<sup>2</sup>. Bei jeder anderen Zuordnung der Torsionen ergäben sich mit dem Experiment nicht übereinstimmende Werte für den Trägheitsdefekt.

Es wurde oben vorausgesetzt, daß die zweitstärksten Trabanten beider Formen von der symmetrischen Deformationsschwingung herrühren. Auch diese Tatsache läßt sich leicht aus dem Trägheitsdefekt ablesen. Die zweitniedrigste Frequenz liefert nach den gemessenen Trägheitsmomenten bei beiden Isomeren einen stark positiven Beitrag zu dieser Größe, 0,7164 AMEÅ<sup>2</sup> bei der cis-, 0,6779 AMEÅ<sup>2</sup> bei der trans-Form. Wäre diese Schwingung unsymmetrisch, so hätten alle symmetrischen höhere Frequenzen. Nach (5) müßte dann der Beitrag zum Trägheitsdefekt negativ sein. Es muß sich also um die Deformationsschwingung in der Ebene handeln. Die drittstärksten Trabanten gehen dann auf die unsymmetrische Deformationsschwingung zurück. Andere als die genannten Satelliten mit Schwingungsfrequenzen unter 500 cm<sup>-1</sup> konnten nicht beobachtet werden.

In Tab. 5 sind neben den MW-Meßwerten auch die Schwingungsfrequenzen des Furfurols angegeben, wie sie sich aus Messungen im fernen IR ergeben<sup>7</sup>. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Intensitätsmessungen ist gut. Deutlich zu erkennen sind im IR-Spektrum die beiden Torsionsbanden bei 147 cm<sup>-1</sup> und 167 cm<sup>-1</sup>. Nach den MW-Messungen fallen die symmetrischen Deformationsschwingungen beider Isomere praktisch zusammen; im IR-Spektrum liegt in diesem Bereich auch nur eine kräftige Linie bei 214 cm<sup>-1</sup>. Die Banden bei 250 cm<sup>-1</sup> und 298 cm<sup>-1</sup> gehen auf die unsymmetrische Deformationsschwingung von trans- und cis-Form zurück. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen im Rotationsspektrum folgt erst bei 500 cm<sup>-1</sup> die nächsthöhere Bande. Bemerkenswert intensiv treten im IR-Spektrum die unsymmetrischen cis-Schwingungen in Erscheinung, wenn man das Besetzungsverhältnis der beiden Formen berücksichtigt.

Auch die Rotationsspektren der höheren Torsionsniveaus konnten noch beobachtet werden. Beim cis-Isomer ließen sich die Satelliten bis zum vierten, bei der anderen Form noch bis zum fünften angeregten Zustand nachweisen. Die Rotationskonstanten wurden für beide Konfigurationen bis zum zweiten angeregten Torsionszustand bestimmt, beim energie-

reicheren Isomer darüber hinaus die der Niveaus bis  $v=4$ . Im Fall der trans-Form, bei der sich die Schwingungssatelliten bestimmter Übergänge sehr dicht um die Linie des Grundzustandes scharen, war die Analyse durch teilweise Überlagerung der Trabanten erschwert. Es wurde deshalb bei dieser Form auf die Bestimmung der Rotationskonstanten für  $v>2$  verzichtet.

Bei der Messung der Torsionssatelliten wurden keinerlei Anomalien festgestellt. Wie die Tab. 1 zeigt, ist der Verlauf der Rotationskonstanten der cis-Form bis  $v=4$  ganz normal, d. h. er folgt den Formeln

$$\begin{aligned} A_v &= A_0 - \alpha(v + \tfrac{1}{2}) + \lambda(v + \tfrac{1}{2})^2, \\ B_v &= B_0 - \beta(v + \tfrac{1}{2}) + \mu(v + \tfrac{1}{2})^2, \\ C_v &= C_0 - \gamma(v + \tfrac{1}{2}) + \nu(v + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Auch der Gang des Trägheitsdefekts mit  $v$  entspricht ganz den Formeln für Moleküle mit nur einer Gleichgewichtskonfiguration. Besonders empfindlich sollte der STARK-Effekt auf eine Verteilung der Torsionsfunktion auf beide Potentialtöpfe reagieren, da sich die  $b$ -Komponenten des Dipolmoments bei beiden Isomeren erheblich unterscheiden. Die Untersuchung des STARK-Effekts in angeregten Torsionszuständen der cis-Form bis  $v=4$  ließ aber ebenfalls kein vom Grundzustand abweichendes Verhalten erkennen.

Die nachträgliche Berechnung der Torsionsfunktionen bestätigte diese Meßergebnisse. Danach haben die Funktionen aller beobachteten Torsionsniveaus nur in jeweils einer Potentialmulde eine merkliche Amplitude.

### Das Torsionspotential

Wegen der Planarität beider Gleichgewichtsanordnungen des Furfurols kann das Potential, das die innere Drehung der Aldehydgruppe behindert, in eine reine cos-Reihe entwickelt werden:

$$V(\alpha) = \sum_n \frac{V_n}{2} (1 - \cos n\alpha).$$

Aus dem Energieunterschied  $\Delta E = 251 \pm 40$  cm<sup>-1</sup> zwischen den Grundzuständen beider Formen<sup>8</sup> und den beiden Torsionsfrequenzen 147 cm<sup>-1</sup> und 167 cm<sup>-1</sup> lassen sich die ersten drei Glieder dieser Entwicklung bestimmen, wenn die höheren vernachlässigt werden. Dazu wird vereinfachend voraus-

<sup>7</sup> Die IR-Spektren wurden freundlicherweise von Frl. Dr. B. STARCK am Beckman-IR-11-Spektrometer der Technischen Hochschule München und von der Fa. Beckman Instruments Inc., Fullerton, Calif., USA, aufgenommen. Ihnen sei dafür herzlich gedankt.

<sup>8</sup> Wegen eines Versehens bei der Auswertung fiel der in <sup>1a</sup> angegebene Wert für  $\Delta E$  etwas zu groß aus.

gesetzt, daß die Torsionen der als starr angenommenen Aldehydgruppe um die C–C-Bindung gegenüber dem starren Ring bei beiden Isomeren in guter Näherung Normalschwingungen des Moleküls darstellen. In diesem Fall können die übrigen inneren Beweglichkeiten unberücksichtigt bleiben, und man kann bei der Berechnung der  $V_n$  von der Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\Theta} \frac{d^2 U}{d\alpha^2} + V(\alpha) U = E U \quad (7)$$

ausgehen. Entwickelt man (7) jeweils um trans-Lage ( $\alpha=0$ ) und cis-Lage ( $\alpha=\pi$ ) der Aldehydgruppe und berücksichtigt im Potential die Terme bis zur vierten Potenz in  $\alpha$  über eine Störungsrechnung erster Ordnung<sup>9</sup>, so erhält man folgende Potentialkonstanten:

$$V_1 = 96 \text{ cm}^{-1}, \quad V_2 = 3177 \text{ cm}^{-1}, \quad V_3 = 164 \text{ cm}^{-1}.$$

Dabei wurde mit den reduzierten Trägheitsmomenten  $\Theta_t = 8,4372 \text{ AME}\text{\AA}^2$  und  $\Theta_c = 8,5365 \text{ AME}\text{\AA}^2$  gerechnet (vgl. Anhang).

Um eine bessere Vorstellung von der Lage auch der höheren Torsionsniveaus und dem Verlauf der Torsionsfunktionen zu bekommen, wurden Eigenwerte und -funktionen von (7) mit  $\Theta = \frac{1}{2}(\Theta_t + \Theta_c)$  und

$$V(\alpha) = \frac{V_1}{2}(1 - \cos \alpha) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\alpha) + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\alpha)$$

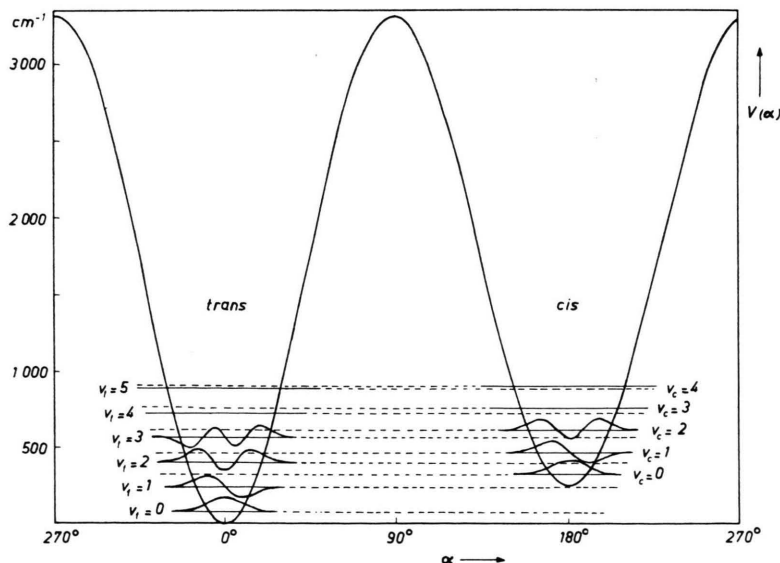


Abb. 1. Torsionspotential von Furfural:

$$V(\alpha) = \frac{87}{2}(1 - \cos \alpha) + \frac{3177}{2}(1 - \cos 2\alpha) + \frac{174}{2}(1 - \cos 3\alpha) \text{ cm}^{-1}.$$

Zur Berechnung der Torsionsniveaus und -funktionen siehe Text.

mit Hilfe eines Rechenprogramms berechnet<sup>10</sup>. Die Energiematrix wurde in der Basis der trigonometrischen Funktionen aufgestellt und nach dem Verfahren von JACOBI diagonalisiert. Wegen der  $C_2$ -Symmetrie von (7) faktorisiert sie nach geraden und ungeraden Funktionen. Die gemessenen Torsionsfrequenzen und  $\Delta E$  werden mit folgenden Potentialkonstanten wiedergegeben:

$$\begin{aligned} V_1 &= 87 \pm 55 \text{ cm}^{-1}, \\ V_2 &= 3178 \pm 84 \text{ cm}^{-1}, \\ V_3 &= 174 \pm 35 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die mit diesen Größen berechneten Energieeigenwerte und Eigenfunktionen sind für die unteren Niveaus in Abb. 1 eingezeichnet. Wegen des begrenzten Speicherplatzes der benutzten Rechanlage mußte der Rang der Matrix auf 45 beschränkt werden. Dieser Ausschnitt reichte für die zuverlässige Bestimmung etwa der unteren 20 Eigenwerte aus. Dagegen war die Konvergenz der Eigenfunktionen wesentlich schlechter. Dennoch geben die berechneten Entwicklungskoeffizienten den qualitativen Verlauf der unteren Torsionsfunktionen bereits ganz gut wieder. Diese sind zumindest bis  $v=7$  praktisch auf jeweils eine Potentialmulde lokalisiert. Für die unteren Zustände kann man also mit Recht von cis- und trans-Isomeren sprechen, für die die Funktionen des harmonischen Oszillators gute Näherungen darstellen<sup>11</sup>.

<sup>9</sup> T. MIYAZAWA u. K. S. PITZER, J. Chem. Phys. **30**, 1076 [1959].

<sup>10</sup> Die Programmierarbeiten hat Herr Dr. R. PETER ausgeführt. Für seine Hilfe danken wir ihm herzlich.

<sup>11</sup> Zum Problem des nichtperiodischen unsymmetrischen Doppelpotentials vgl. auch R. L. SOMORJAI u. D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. **36**, 1980 [1962]. — C. F. BUNGE u. A. BUNGE, J. Chem. Phys. **43**, S 194 [1965].

Bei der Bestimmung des Torsionspotentials wurde angenommen, daß es sich bei den Torsionsbewegungen genähert um Normalschwingungen des Moleküls handelt. Diese Vereinfachung ist in der Spektroskopie des fernen IR zwar üblich, aber nicht ganz unproblematisch. Die Torsion könnte vor allem mit der unsymmetrischen Deformationsschwingung der Aldehydgruppe koppeln. Es wurde deshalb versucht, für diese beiden inneren Freiheitsgrade eine reduzierte Normalkoordinatenrechnung unter Separation der höheren Schwingungen durchzuführen. Da auch das IR-Spektrum des in der Aldehydgruppe deuterierten Furfuols gemessen werden konnte (Tab. 5), waren dafür genug experimentelle Bestimmungsstücke bekannt. Nach der im Anhang beschriebenen Methode wurden die Elemente der Matrix der kinetischen Energie für Torsions- und Erhebungswinkel der Aldehydgruppe bestimmt. Die damit aufgestellte quadratische Säkulargleichung war nur für komplexe Kraftkonstanten mit den gemessenen Schwingungsfrequenzen verträglich. Diese Tatsache weist darauf hin, daß an den beiden niedrigsten unsymmetrischen Schwingungen auch noch andere innere Koordinaten beteiligt sind. Es wäre wünschenswert, für alle 8 unsymmetrischen Schwingungen beider Isomere des Furfuols eine vollständige Normalkoordinatenanalyse durchzuführen.

### Anhang

Bei der Berechnung von reduzierten Trägheitsmomenten der Aldehydgruppe und CORIOLIS-Kopplungskonstanten kann man von der Vorstellung ausgehen, daß die betrachteten Schwingungen in guter Näherung Bewegungen zweier jeweils starrer Molekülteile gegeneinander darstellen. Bei Zulassung von zwei inneren Freiheitsgraden hat man zwei innere Koordinaten  $q_s$  und  $q_t$  einzuführen. Der auf den Schwerpunkt bezogene Ortsvektor des Massenzentrums  $i$  des Moleküls läßt sich dann schreiben:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \mathbf{r}_{is} q_s + \mathbf{r}_{it} q_t.$$

Dabei ist  $\mathbf{r}_i^0$  der Ortsvektor der Gleichgewichtslage,  $\mathbf{r}_{is}$  und  $\mathbf{r}_{it}$  sind noch zu bestimmende Vektoren. Rotiert das Molekül mit der Geschwindigkeit  $\omega$ , so ist

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \omega \times \mathbf{r}_i + \dot{\mathbf{r}}_{is} q_s + \dot{\mathbf{r}}_{it} q_t$$

und die kinetische Energie

$$\begin{aligned} 2T = & \sum_i m_i (\omega \times \mathbf{r}_i)^2 + \dot{q}_s^2 \sum_i m_i \mathbf{r}_{is}^2 + \dot{q}_t^2 \sum_i m_i \mathbf{r}_{it}^2 \\ & + 2\omega \cdot \dot{q}_s \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_{is}) + 2\omega \cdot \dot{q}_t \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_{it}) \\ & + 2\dot{q}_s \dot{q}_t \sum_i m_i \mathbf{r}_{is} \cdot \mathbf{r}_{it}. \end{aligned}$$

Die Koeffizienten von  $\dot{q}_s^2$ ,  $\dot{q}_t^2$  und  $\dot{q}_s \dot{q}_t$  entsprechen hierin Elementen der  $G^{-1}$ -Matrix. Sind  $q_s$  und  $q_t$  bis auf Normierungsfaktoren genähert Normalkoordinaten des Moleküls, so müssen Schwerpunkts- und ECKART-Bedingung für beide getrennt gelten, d. h.

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \mathbf{r}_{is} &= 0, & \sum_i m_i \mathbf{r}_{it} &= 0, \\ \sum_i m_i (\mathbf{r}_i^0 \times \mathbf{r}_{is}) &= 0, & \sum_i m_i (\mathbf{r}_i^0 \times \mathbf{r}_{it}) &= 0. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen können die  $\mathbf{r}_{is}$  und  $\mathbf{r}_{it}$  bestimmt werden, wie am Beispiel der Torsion der Aldehydgruppe gezeigt werden soll<sup>12</sup>.

In der Gleichgewichtslage der Aldehydgruppe seien die Koordinaten des Atoms  $i$  im Hauptachsensystem  $x_i^0$ ,  $y_i^0$  und  $z_i^0$ . Wird die CHO-Gruppe bei festgehaltenem Molekülring um einen kleinen Winkel  $q_t = \tau$  aus der Gleichgewichtslage herausgedreht, so verschiebt sich der Schwerpunkt des Moleküls. In ihn wird der Nullpunkt eines neuen Koordinatensystems gelegt, dessen Achsen parallel zu den ursprünglichen laufen. In diesem lassen sich die Atomkoordinaten schreiben:

$$x'_{it} = x_i^0 + \delta x'_{it} \text{ usw.},$$

wobei  $\delta x'_{it} = x'_{it} - x_i^0$ , wenn man die höheren Glieder in der Entwicklung nach  $\tau$  vernachlässigt. Anschließend wird das Koordinatensystem um Winkel  $\alpha_t \tau$ ,  $\beta_t \tau$  und  $\gamma_t \tau$  um die Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  gedreht, damit auch die ECKART-Bedingung erfüllt wird. Für den Drehwinkel um die  $x$ -Achse erhält man z. B.

$$\alpha_t = \frac{1}{I_{xx}^0} \sum_i m_i (y_i^0 z_{it}^0 - z_i^0 y_{it}^0).$$

Die Komponenten des Verrückungsvektors  $\mathbf{r}_{it}$  im mitbewegten System sind dann in erster Näherung

$$x_{it} = x'_{it} + y_i^0 \gamma_t - z_i^0 \beta_t \text{ usw.}$$

Für das reduzierte Trägheitsmoment der Aldehydgruppe folgt

$$\begin{aligned} \Theta = (G^{-1})_{tt} &= \sum_i m_i \mathbf{r}_{it}^2 \\ &= \sum_i m_i \{ (x'_{it})^2 + (y'_{it})^2 + (z'_{it})^2 \} \\ &\quad - \alpha_t^2 I_{xx}^0 - \beta_t^2 I_{yy}^0 - \gamma_t^2 I_{zz}^0. \end{aligned}$$

<sup>12</sup> Das Verfahren folgt im wesentlichen einer von E. HIROTA ausgearbeiteten Methode, vgl. S. S. BUTCHER u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. **40**, 1671 [1964].

Nach Definition ist der CORIOLIS-Kopplungsvektor

$$\zeta_{st} = \sum_i m_i \left( \frac{\mathbf{r}_{is}}{(G^{-1})_{ss}^{1/2}} \times \frac{\mathbf{r}_{it}}{(G^{-1})_{tt}^{1/2}} \right).$$

Für die Kopplung zwischen Torsion und symmetrischer Deformationsschwingung der Aldehydgruppe kann z. B. die  $x$ -Komponente dieses Vektors geschrieben werden:

$$\zeta_{st}^x = \frac{\sum_i m_i y_{is}^0 (z_{it}^0 + x_i^0 \beta_t - y_i^0 \alpha_t)}{(G^{-1})_{ss}^{1/2} (G^{-1})_{tt}^{1/2}}$$

Mit der in <sup>1a</sup> angegebenen Struktur des Furfurols erhält man die im Text genannten Zahlenwerte.

Wir danken unserem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. W. MAIER, für die Förderung unserer Arbeit, Frl. Dr. B. STARCK für die umfangreichen IR-Messungen, Herrn Dr. R. PETER, der die Programmierarbeiten übernommen hat, Herrn Dr. H. P. FRITZ vom anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München und der Fa. Beckman, USA, für ihr freundliches Entgegenkommen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des deutschen Volkes danken wir für finanzielle Hilfe.

## Die Aufhebung der Entartung von Molekülschwingungen durch elektrostatische Felder in Infrarot-Spektren

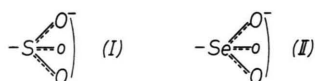
G. ZUNDEL und A. MURR

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München  
(Direktor Prof. Dr. G.-M. Schwab)

(Z. Naturforschg. **21 a**, 6140—1647 [1966]; eingegangen am 13. Juli 1966)

The degeneracy of the antisymmetric stretching vibration of groups such as, for example  $-\text{SO}_3^-$  and  $-\text{SeO}_3^-$  is eliminated by the electrostatic field of a corresponding cation. The band separation observed is the greater, the stronger the electrostatic field of the cation and the more easily polarisable the anions. The elimination of the degeneracy arises from an unsymmetrical polarisation of the anion group. It is thus closely connected with the ion-induced dipol interaction between cation and anion. Other kinds of interaction between cation and anion lead to an increase in the separation of the bands of the antisymmetric stretching vibration of this anion, insofar as they alter the structure of this anion, as for example in the case of the covalent interaction.

Es ist anzunehmen, daß die Entartung von Molekülschwingungen durch elektrostatische Felder aufgehoben wird. Doch sind, wie wir im folgenden sehen werden, die für eine wahrnehmbare Aufhebung der Entartung erforderlichen Feldstärken sehr groß. Es ist jedoch sehr schwierig, die hierzu erforderlichen kräftigen Felder an die Moleküle anzulegen und dabei IR-Spektren aufzunehmen. Deshalb gingen wir etwas anders vor. Wir untersuchten die Aufhebung der Entartung von Schwingungen von Anion-Gruppen, die entartete Schwingungen haben, z. B.  $-\text{SO}_3^-$  (I).



Hierzu stellen wir Ionenaustauscher in Form  $5 \mu$  starker Folien her <sup>1, 2</sup>. In Ionenaustauschern ist die eine Art der Ionen an das polymere Gerüst fixiert — bei uns die Anionen. Es ist zu erwarten, daß die elektrostatischen Felder der Kationen, die sich ja an den Anionen aufhalten, die Entartung der Schwingungen dieser Anionen aufheben.

### Experimentelle Befunde

In den Abb. 1 — 4 sind die Spektren der Salze der Polystyrol-Sulfon-Säure wiedergegeben. Abb. 1 a zeigt nur Spektren scharf getrockneter Folien, d. h. die Kationen haben sich nur sehr wenig hydratisiert. In Abb. 1 b und 2 — 4 findet man rechts die Spektren

<sup>1</sup> G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforschg. **16 b**, 716 [1961].

<sup>2</sup> G. ZUNDEL, The Hydration of Ions; an IR-investigation of Polyelectrolyt Membranes. Academic Press, New York, im Druck.

<sup>3</sup> Das experimentelle Verfahren ist in <sup>2</sup> eingehend geschildert.