

## Zum Hinderungspotential der internen Rotation der Methylgruppen in Dimethyldisulfid

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

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 22 a, 188—192 [1967]; eingegangen am 2. November 1966)

The barrier to the internal rotation of the two methyl-tops has been calculated from quartet splittings of six rotational transitions with  $J$  values up to five. Using the data of the  $r_0$ -structure, one obtains  $s = (4 V_3) / (9 F) = 43.4$ . If  $s$  and the direction cosine  $\lambda_a$  are fitted simultaneously to the multiplet splittings, which leads to an angle of about  $2^\circ$  between the S—C-bond and the axis of internal rotation, one obtains  $s = 43.78$ . A brief sketch of the method used to diagonalize the complex HAMILTONIAN matrix is given.

Im Dimethyldisulfid ( $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$ ) können wie beim Dimethylsulfid, Dimethylsulfoxid und anderen ähnlich gebauten Molekülen die  $\text{CH}_3$ -Gruppen eine behinderte Rotation um die S—C-Bindungssachse ausführen. Diese molekulär interne Rotation tritt in Wechselwirkung mit der Gesamtrotation des Moleküls und führt zu einer Aufspaltung der Rotationsübergänge in engständige Triplets und Quartetts (vgl. Abb. 1), aus der man auf das Hinderungspotential rückschließen kann.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> hatten wir schon eine grobe Abschätzung des Hinderungspotentials gegeben. Inzwischen wurden weitere Multipletts hochauflösend registriert, und ein Maschinenprogramm zur Berechnung der Eigenwerte und Frequenzen für Moleküle vom Symmetriertyp des Dimethyldisulfids ( $\text{C}_2$ -Konfigurationsymmetrie) mit zwei symmetrischen Teilkreisen wurde erstellt, so daß eine genauere Aussage möglich ist. Zur Deutung des Mikrowellenspektrums wurde hierbei folgendes einfache, das Spektrum im Grundzustand aber sehr

gut wiedergebende Modell benutzt: Es wurde vorausgesetzt, die Atomkonfiguration im Dimethyldisulfid sei bis auf die behinderte Drehbarkeit der Methylgruppen vollkommen starr, und von den Methylgruppen selbst wurde angenommen, sie seien symmetrische Teilkreisel, deren Dreh- und Symmetrieachse mit der S—C-Bindungssachse zusammenfällt. Für das Hinderungspotential wurde der einfachst mögliche Ansatz gemacht:

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

( $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  sind die Drehwinkel, welche die Stellung der beiden Teilkreisel relativ zum Molekülrumpf kennzeichnen).

In diesem Modell erhält man nach längerer Rechnung, bei der der Einfluß der internen Rotation im Rahmen einer Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt wird<sup>1-3</sup>, für die Gesamtrotation des Moleküls folgenden „effektiven“ Rotationsoperator:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} = & [A + \alpha^2 \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(2)} + W_{v_2 \sigma_2}^{(2)})] \mathbf{P}_a^2 + [B + \beta^2 \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(2)} + W_{v_2 \sigma_2}^{(2)})] \mathbf{P}_b^2 + [C + \gamma^2 \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(2)} + W_{v_2 \sigma_2}^{(2)})] \mathbf{P}_c^2 \\ & + \alpha \cdot \beta \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(2)} - W_{v_2 \sigma_2}^{(2)}) (P_a P_b + P_b P_a) + \gamma \cdot \beta \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(2)} - W_{v_2 \sigma_2}^{(2)}) (\mathbf{P}_c \mathbf{P}_b + \mathbf{P}_b \mathbf{P}_c) \\ & + \alpha \cdot \gamma \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(2)} + W_{v_2 \sigma_2}^{(2)}) (P_a P_c + P_c P_a) + \alpha \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(1)} - W_{v_2 \sigma_2}^{(1)}) \mathbf{P}_a + \beta \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(1)} + W_{v_2 \sigma_2}^{(1)}) P_b \\ & + \gamma \cdot F \cdot (W_{v_1 \sigma_1}^{(1)} - W_{v_2 \sigma_2}^{(1)}) P_c. \end{aligned} \quad (2)$$

Abkürzungen (vgl. <sup>1</sup>):

$A, B, C$  Rotationskonstante um die drei Hauptträgheitsachsen (unabhängig von der Drehstellung der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Gruppe).

$$\alpha = \lambda_a \cdot I_a / I_a,$$

$$\beta = \lambda_b \cdot I_a / I_b,$$

$$\gamma = \lambda_c \cdot I_a / I_c,$$

<sup>1</sup> D. SUTTER, H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. 20 a, 1676 [1965].

<sup>2</sup> C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. 8, 841 [1959].

<sup>3</sup> L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. 35, 479 [1961].



$I_a, I_b, I_c$  Hauptträgheitsmomente,

$I_a$  Trägheitsmoment der  $\text{CH}_3$ -Gruppe um ihre Symmetriearchse,

$\pm \lambda_a, \lambda_b, \pm \lambda_c$  Richtungskosinus der  $\text{CH}_3$ -Achse rel. zum Hauptachsensystem,

$$F = \frac{h}{8 \pi^2 \cdot I_a} \frac{r}{r^2 - q^2},$$

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

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

$A, B, C, \alpha, \beta, \gamma$  und  $F$  sind ausschließlich von der Geometrie und den Atommassen abhängige Größen. Das Hinderungspotential  $V_3$  findet über die Erwartungswerte der Teilkreiseldrehimpulse<sup>4</sup>

$$W_{v_i \sigma_i}^{(1)} = -2 \langle v_i \sigma_i | p_i | v_i \sigma_i \rangle, \quad i=1 \text{ oder } 2,$$

bzw. über die Störsummen

$$W_{v_i \sigma_i}^{(2)} = 1 + 4 F \sum_{v_i} \frac{|\langle v_i \sigma_i | p_i | v_i' \sigma_i \rangle|^2}{E_{v_i \sigma_i}^{(0)} - E_{v_i' \sigma_i}^{(0)}} \quad (v_i' \neq v_i)$$

Eingang in die Rechnung.

In unserem Fall ist  $v_1 = v_2 = 0$  (Grundzustand der internen Rotationsschwingung).  $\sigma_i$  kennzeichnet das Symmetrieverhalten der Torsionseigenfunktionen bei Drehung des  $i$ -ten Teilkreisels um seine dreizählig Symmetriearchse. Gegenüber der Gl. (3) in<sup>1</sup> ist  $F_- = F = F_+$  und  $F' = 0$  gesetzt. Durch diese Vernachlässigung verschieben sich beim Dimethyldisulfid die berechneten Multiplettaufspaltungen aber um weniger als 1%, was zumindest für die bisher vermessenen Multipletts unterhalb der Meßgenauigkeit liegt. Je nach dem speziellen, durch die Quantenzahlen der Methylrotation gekennzeichneten „inneren“ Zustand des Moleküls sind die Störsummen  $W_{v_i \sigma_i}^{(2)}$  bzw. die Erwartungswerte  $W_{v_i \sigma_i}^{(1)}$  ( $i=1$  oder  $2$ ) verschieden, und man erhält entsprechend den 4 Symmetriespezies<sup>5</sup> der Rotations-Torsions-Eigenfunktionen im Grundzustand der Methyltorsion vier etwas verschiedene „effektive“ Rotationsoperatoren. Im allgemeinen Fall beobachtet man daher die Rotationsübergänge als Quartetts. Die relative Intensität der Komponenten innerhalb eines Multipletts, die zusätzlich als Zuordnungshilfsmittel dienen kann, wird durch die Spingewichte<sup>5</sup> bestimmt, welche sich aus der Forderung ergeben, daß die aus dem Pro-

dukt von Orts- und Spinfunktion bestehende Gesamtfunktion bei der Vertauschung zweier Spin-1/2-Kerne ihr Vorzeichen wechseln muß.

Zur Berechnung der Eigenwerte von (2) wurden die Matrizen der Drehimpulsoperatoren in der symmetrischen Kreiselbasis aufgestellt. Die so entstehende Matrix ist diagonal in der Quantenzahl  $J$  des Gesamtdrehimpulses. Die einzelnen  $J$ -Submatrizen lassen sich getrennt diagonalisieren. Eine kleine Komplikation in der Rechnung entsteht dadurch, daß wegen des linearen Auftretens aller drei Drehimpulskomponenten die HAMILTON-Matrix komplex wird. Eine explizite komplexe Rechnung läßt sich aber durch einen Kunstgriff umgehen<sup>6</sup>.

Wenn man die Eigenwertgleichung

$$H \xi = E \xi \quad (\xi = \text{Eigenvektor}, E = \text{Eigenwert}) \quad (3)$$

in Real- und Imaginärteil aufgespalten schreibt,

$$(H_1 + i H_2) (\xi_1 + i \xi_2) = E \cdot (\xi_1 + i \xi_2), \quad (4)$$

sieht man, daß dem komplexen Eigenwertproblem (3) ein „reelles“ Eigenwertproblem von doppeltem Rang entspricht (die Eigenwerte sind reell, da  $H$  hermitesch ist):

$$\begin{pmatrix} H_1 & -H_2 \\ H_2 & H_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Für die einzelnen  $J$ -Werte wird im Maschinenprogramm die (5) entsprechende Matrix aufgestellt und nach JACOBI<sup>7</sup> diagonalisiert. Alle Eigenwerte von (5) sind zweifach entartet (Zusammenfallen der konjugiert komplexen Eigenwerte des allgemeinen Falles). Die Zuordnung der Energieniveaus zu den Quantenzahlen  $J, K_-, K_+$  des asymmetrischen Kreisels und damit die Zuordnung der zum jeweiligen Niveau gehörenden Eigenfunktionen zu einer Symmetriespezies der Symmetriegruppe des HAMILTON-Operators  $(C_3^+ \times C_{3v}^-)^{1,5}$  bietet in unserem Fall keine Schwierigkeit. Infolge des hohen  $V_3$ -Wertes sind die Größen  $W_{0\sigma}^{(1)}$  und  $W_{0\sigma}^{(2)}$  nämlich so klein, daß die Niveaus durch die interne Rotation nur wenig gegenüber ihrer Lage im vollkommen starren Molekül verschoben werden und ihre Reihenfolge dieselbe bleibt wie beim starren asymmetrischen Kreisel.

<sup>4</sup> M. HAYASHI u. L. PIERCE, Tables for the Internal Rotation Problem, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 1963.

<sup>5</sup> H. DREIZLER, Z. Naturforschg. **16a**, 477, 1354 [1961].

<sup>6</sup> Vgl. etwa R. ZURMÜHL, Matrizen, Springer-Verlag, 2. Auflage, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 317.

<sup>7</sup> Vgl. etwa E. SPERNER, Einführung in die Analytische Geometrie und lineare Algebra, Teil II, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 133.

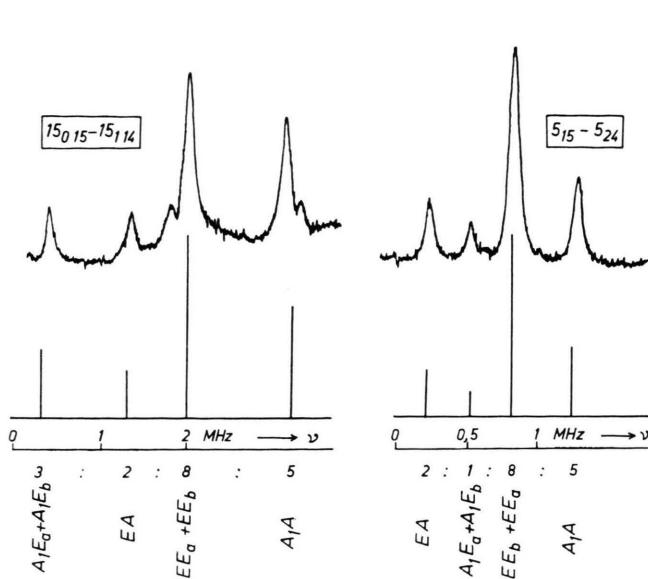


Abb. 1. Zwei typische Quartette aus dem Rotationsspektrum des  $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ . Diese Multiplettstruktur ist eine Folge der behinderten Drehbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Unten ist das berechnete Aufspaltungsmuster mit dem aus der Spinstatistik folgenden Intensitätsverhältnis<sup>5</sup> wiedergegeben. (Annahmen: Gleiche Dipolmatrixelemente der verschiedenen Symmetriespezies;  $C_2$ -Konfigurationssymmetrie;  $C_3 \times C_{3v}$ -Symmetrie des HAMILTON-Operators.)

Zur endgültigen Bestimmung von  $V_3$  wurden von den gemessenen Multipletts nur sechs ausgewählt. Die Aufspaltung der übrigen reagiert zu unempfindlich auf eine  $V_3$ -Änderung, so daß im Rahmen der Meßgenauigkeit sämtliche Potentialwerte zwischen 15 400 und 15 800 GHz mit ihnen verträglich waren. Alle in die Rechnung eingehenden „Geometrie-

faktoren“ wurden zunächst aus der  $r_0$ -Struktur<sup>1</sup> übernommen und nur der von  $V_3$  abhängige Parameter  $s = (4V_3)/(9F)$  wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate an die gemessenen Aufspaltungen angepaßt. Die in Abb. 2 gegen  $s$  aufgetragene mittlere quadratische Abweichung  $\sqrt{\Delta\nu^2}$  ist folgendermaßen definiert:

$$\sqrt{\Delta\nu^2} = \sqrt{\frac{1}{n} [\sum (AA_{\text{exp}} - AA_{\text{ber}})^2 + \sum (AE_{\text{exp}} - AE_{\text{ber}})^2 + \sum (EE_{\text{exp}} - EE_{\text{ber}})^2]},$$

$n$  = Gesamtzahl der benutzten Frequenzdifferenzen, Definition der Abkürzungen:

$$\begin{aligned} AA &:= \nu_{A_1A} - \nu_{EE_a + EE_b}, \\ EA &:= \nu_{EA} - \nu_{EE_a + EE_b}, \\ AE &:= \nu_{A_1E_a + A_1E_b} - \nu_{EE_a + EE_b}, \end{aligned}$$

(Die Indizes  $A_1A$ ,  $EA$  usw. kennzeichnen die Symmetriespezies der betreffenden Multiplettkomponenten<sup>5</sup>.)

Für die Anpassung ist also jeweils nur die Aufspaltung relativ zu der intensivsten, zur  $EE_a + EE_b$ -Spezies gehörenden Multiplettkomponente verwendet worden.

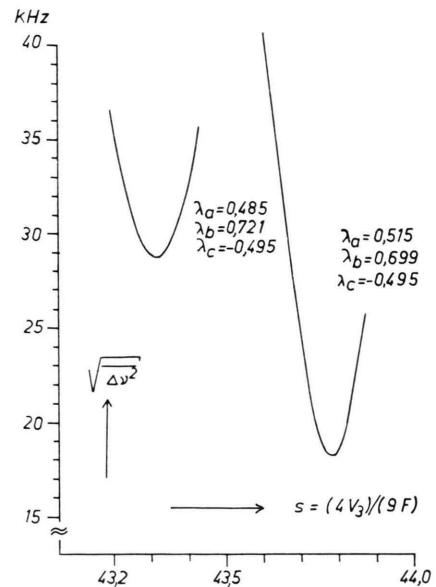


Abb. 2. Zur  $s$ -Anpassung ist das mittlere Abweichungsquadrat für die sechs in Tab. 2 mit  $(V_3)$  gekennzeichneten Übergänge gegen  $s$  aufgetragen. Die linke (höher liegende) Kurve ist mit den Richtungscosinus der  $r_0$ -Struktur, die rechte (tiefer liegende) Kurve mit den sich aus der Optimierung von  $\lambda_a$  ergebenden Werten berechnet.

Um eine Aussage über die Genauigkeit der  $s$ - bzw.  $V_3$ -Bestimmung machen zu können, wurden zwei Kontrollrechnungen durchgeführt. In einer ersten Rechnung wurde mit den vorgegebenen Daten der  $r_0$ -Struktur  $s$  an die Einzelaufspaltungen der oben verwendeten sechs Multipletts angepaßt. Für jede Aufspaltung ergibt sich hierbei ein individueller  $s$ -Wert. Diese Werte liegen in dem Intervall  $s = 43,3 \pm 0,5$ . Einzig die vergleichsweise schwach von  $s$  abhängige Aufspaltung des  $5_{14} - 5_{23}$ -Übergangs würde den aus diesem Bereich herausfallenden extrem niedrigen Wert  $s \approx 42$  erfordern.

In einer zweiten Rechnung wurde, abweichend von den  $r_0$ -Strukturdaten, eine Abknickung der  $\text{CH}_3$ -Symmetrie und -Drehachse gegen die Richtung der S-C-Bindung zugelassen. Da die Multiplettaufspaltungen (bei festgehaltenem  $I_a$ ) praktisch nur vom Richtungskosinus  $\lambda_a$  und  $s$  abhängen, lässt sich eine genaue Bestimmung des Abknickwinkels, wie sie z.B. beim  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$  möglich war<sup>8,9</sup>, nicht durchführen. Die vergleichsweise geringe Abhängigkeit der Aufspaltungen von  $\lambda_b$  und  $\lambda_c$  liegt zum ersten daran, daß von den in den Drehimpulsen linearen Gliedern [vgl. Gl. (2)] nur das  $P_a$ -Glied „annähernd  $K$ -entartete“ Niveaus des starren asymmetrischen Kreisels verbindet und um einen Betrag etwa seiner Größenordnung auseinandertreibt. Zum zweiten macht wegen  $B \sim C \sim A/3$  eine gleichgroße Änderung der Richtungskosinus bei den Koeffizienten von  $P_b^2$  und  $P_c^2$  in Gl. (2) nur etwa 1/9 der Änderung des Koeffizienten von  $P_a^2$  aus.

Willkürlich wurde nun  $\lambda_c = -0,495$  aus der  $r_0$ -Struktur übernommen und festgehalten. Zu den  $\lambda_a$ -Werten 0,485, 0,505, 0,525 und 0,545 wurde jeweils für mehrere  $s$ -Werte die mittlere quadratische Abweichung  $\sqrt{\Delta\nu^2}$  berechnet. Trägt man die sich so ergebenden Minima von  $\sqrt{\Delta\nu^2}$  gegen die zugehörigen  $\lambda_a$ -Werte auf, so liegen sie annähernd auf einer Parabel mit dem Minimum bei  $\lambda_a = 0,515$ . Mit diesem Wert wurde nochmals eine  $s$ -Anpassung vorgenommen (vgl. die zweite Kurve von Abb. 2). Die Multiplettaufspaltungen werden wesentlich besser

$$\begin{aligned}s &= (4 V_3) / (9 F) = 43,78 \pm 0,4 \\V_3 &= (1,5702 \pm 0,0143) \cdot 10^4 \text{ GHz} \\&= 1,497 \pm 0,014 \text{ kcal/Mol} \\&= 0,06493 \pm 0,00059 \text{ eV}\end{aligned}$$

In der Rechnung wurden folgende aus der  $r_0$ -Struktur bestimmende Geometriefaktoren verwendet:

$$\begin{aligned}I_a &= 3,26 \text{ AMU} \cdot \text{\AA}^2; & F &= 159,4 \text{ GHz}; \\A &= 8,163 \text{ 540 GHz}; & B &= 2,816 \text{ 419 GHz}; \\C &= 2,570 \text{ 371 GHz}.\end{aligned}$$

Zusammen mit  $s$  wurde bei festgehaltenem Richtungskosinus  $\lambda_c = -0,495$  ( $r_0$ -Strukturwert) auch  $\lambda_a$  optimiert:  $\lambda_a = 0,515$ ; ( $\lambda_b = 0,6999$ ;  $\lambda_c = -0,495$ ). Die Fehlerschranke ist so gewählt, daß die zur individuellen Anpassung der einzelnen Multiplettaufspaltungen erforderlichen  $s$ -Werte innerhalb der Schranken liegen.

Tab. 1. Hinderungspotential der Methyltorsion in  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ .

<sup>8</sup> L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961].

Rotationsübergang $J_{K-K+} - J_{K-K+}$	$\nu_{EEa+EEb}$ (GHz)	$AA$ (kHz)	$AE$ (kHz)	$EA$ (kHz)
$2_{02} - 2_{11}$	exp. 5,847 729 ber. 5,847 661	+107	-120	-95
$3_{03} - 3_{12}$	exp. 6,244 815 ber. 6,244 588	+126	-126	-126
$4_{04} - 4_{13}$	exp. 6,802 001 ber. 6,801 973	+134	-138	-130
$5_{05} - 5_{14}$	exp. 7,541 912 ber. 7,542 096	+175	-175	-175
$3_{12} - 3_{21}$ ( $V_3$ )	exp. 15,719 806 ber. 15,719 856	+216	-228	-228
$4_{13} - 4_{22}$ ( $V_3$ )	exp. 15,320 640 ber. 15,320 510	+143	-368	+272
$5_{14} - 5_{23}$ ( $V_3$ )	exp. 14,888 510 ber. 14,888 164	+63	-387	+259
$3_{13} - 3_{22}$ ( $V_3$ )	exp. 17,153 650 ber. 17,153 606	+143	-285	-
$4_{14} - 4_{23}$ ( $V_3$ )	exp. 17,655 668 ber. 17,655 658	+475	-323	-617
$5_{15} - 5_{24}$	exp. 18,286 953 ber. 18,286 953	+460	-318	-602
$2_{11} - 3_{22}$ ( $V_3$ )	exp. 32,201 745 ber. 32,201 660	+814	-	-1706
$2_{12} - 3_{03}$	exp. 11,017 832 ber. 11,017 788	+807	+159	-1709
$3_{03} - 4_{14}$	exp. 25,807 636 ber. 25,807 460	+558	-216	-864
$3_{13} - 4_{04}$	exp. 16,696 197 ber. 16,696 354	+143	-190	-840
$6_{06} - 6_{15}$	exp. 8,488 775 ber. 9,665 560	+162	-120	-120
$7_{07} - 7_{16}$	exp. 11,089 602 ber. 12,768 204	+75	-81	-69
$8_{08} - 8_{17}$	exp. 27,059 630 ber. 27,059 630	+22	-36	-8
$9_{09} - 9_{18}$	exp. 19,049 340 ber. 19,944 174	+468	-468	-468
$15_{0,15} - 15_{1,14}$	exp. 20,971 901 ber. 20,971 901	+574	-546	-546
$6_{16} - 6_{25}$	exp. 27,803 842 ber. 27,803 842	+520	-567	-567
$7_{17} - 7_{26}$		+1050	-	-2016
$8_{18} - 8_{27}$				
$8_{27} - 8_{36}$				

Tab. 2. Multiplettstruktur der Rotationsübergänge von  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$  (Schwingungsgrundzustand), hervorgerufen durch die Methyldrehungen um die S-C-Bindungen. Es werden jeweils die Frequenzen der  $(EEa+EEb)$ -Spezies (intensivste Multiplettkomponente) und die Frequenzablagen der übrigen Multiplettkomponenten relativ zur  $(EEa+EEb)$ -Linie angegeben. Die Aufspaltungen sind nach Gl. (2) mit den folgenden Moleküldaten berechnet ( $F'$  wurde gleich Null gesetzt):

$$\begin{aligned}A &= 8,163 \text{ 640 GHz} & \lambda_a &= 0,515 & I_a &= 3,26 \text{ AMU} \cdot \text{\AA}^2 \\B &= 2,816 \text{ 419 GHz} & \lambda_b &= 0,6999 & (F &= 159,375 \text{ GHz}) \\C &= 2,570 \text{ 371 GHz} & \lambda_c &= 0,495 & s &= 43,78\end{aligned}$$

Die Absolutgenauigkeit der Übergangsfrequenzen beträgt etwa  $\pm 100$  kHz. Die Relativgenauigkeit innerhalb eines Multipletts beträgt etwa  $\pm 30$  kHz.

Abkürzungen:

$$\begin{aligned}AA &= \nu_{AA_1} - \nu_{EEa+EEb}; & AE &= \nu_{A_1E_a+A_1E_b} - \nu_{EEa+EEb}; \\EA &= \nu_{EA} - \nu_{EEa+EEb}.\end{aligned}$$

<sup>9</sup> H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. **17 a**, 712 [1962].

wiedergegeben<sup>10</sup> als bei der Anpassung unter Zugrundelegung der  $r_0$ -Strukturdaten, was für eine Abknickung der  $\text{CH}_3$ -Drehachse gegen die S-C-Bindung spricht. (Der maximale mit  $\lambda_a = 0,515$  verträgliche Abknickwinkel beträgt  $2^\circ$ , d. h. er ist etwa gleich dem bei  $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$ <sup>8,9</sup> gefundenen Wert.) In Tab. 1 ist das Ergebnis dieser zweiten *s*-Anpassung nochmals zusammengefaßt. In Tab. 2 sind die bisher hochauflösend registrierten Multipletts des Schwingungsgrundzustands zusammengestellt. Die

<sup>10</sup> Auch die Aufspaltung des  $5_{14} - 5_{23}$ -Übergangs wird jetzt gut wiedergegeben (vgl. Tab. 2).

Angabe berechneter Frequenz- und Aufspaltungs-  
werte fehlt für  $J > 5$ . Für die höheren *J*-Werte wurde  
die infolge der hohen Matrizenränge langwierige  
Rechnung bisher nur für die  $\lambda$ -Werte der  $r_0$ -Struktur  
durchgeführt, was aber, zusammen mit dem aus der  
Spinstatistik folgenden Intensitätsverhältnis aus-  
reichte, um die Komponenten identifizieren zu kön-  
nen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat in dan-  
kenswerter Weise die vorliegende Arbeit durch Gewäh-  
rung von Sachmitteln ermöglicht.

## Zur Aktivität von Methyltorsionsschwingungen in Zweikreiselmolekülen

H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 192—194 [1967]; eingegangen am 17. November 1966)

Für Moleküle mit zwei äquivalenten Methylgruppen wird ein Vorschlag formuliert, die Aktivität der Methyltorsionsschwingungen durch eine Wechselwirkung zwischen den Torsionsschwingungen und der Rotation zu verstehen. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Methyltorsionsschwingungen ist für diese Betrachtung nicht wesentlich.

Um die Aktivität von Methyltorsionsschwingungen zu verstehen, schlug ich in einer vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> vor, ein Molekülmodell zu verwenden, das sich bei der Analyse der Torsionsfeinstruktur in Rotationsspektren bewährt hat. Da nur Moleküle mit einer Methylgruppe behandelt wurden, besaß das Modell drei Freiheitsgrade der äußeren Rotation und einen Freiheitsgrad der inneren Rotation (Torsion). Jeder der beiden gegeneinander tordierenden Molekülteile wurde dabei als starr vorausgesetzt. Der verwendete HAMILTON-Operator in der Formulierung der PAM-Methode<sup>2</sup> bezieht sich auf das von der Methyltorsion unbeeinflußte Hauptträgheitsachsensystem. Der HAMILTON-Operator besitzt einen Wechselwirkungsanteil  $H_{RT}$  zwischen Torsion und äußerer Rotation. Er bewirkt die Torsionsfeinstruktur in den Rotationsspektren und, wie sich zeigte, die Aktivität der Torsionen in diesem Modell<sup>3</sup>.  $H_{RT}$  verursacht nämlich eine Mischung von Näherungs-

funktionen. Sie sind das Produkt der Eigenfunktionen  $U_{v\sigma}(\alpha) \cdot r_{JK-K_+}(\psi, \vartheta, \varphi)$  des reinen Torsionsanteils  $H_T$  und des reinen Rotationsanteils  $H_R$ .

Es wurde weiterhin vorgeschlagen, aber nicht ausgeführt, das starre Modell aufzugeben und Schwingungsfreiheitsgrade hinzuzunehmen. Auch in diesem Fall ist eine Aktivität durch die Mischung von Eigenfunktionen zu erwarten.

Beiden erwähnten Schemata ist gemeinsam, daß durch Mischung die Funktionen in den Torsionskoordinaten in nicht separabler Weise mit Funktionen in solchen Koordinaten verbunden werden, von denen auch der Dipolmomentoperator abhängt.

Vielfach wird das übliche Schema<sup>4</sup> der Schwingungsspektroskopie angewendet, um Auswahlregeln für die Torsionen abzuleiten. Man verwendet aber dann die Näherung, daß die Torsionen Normalschwingungen sind. Das ist identisch mit der Annahme, daß sich das periodische (anharmonische)

<sup>1</sup> H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **21 a**, 621 [1966].

<sup>2</sup> C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

<sup>3</sup> Streng kann man nur noch von Torsions-Rotationsübergängen sprechen. Sowohl Torsions- wie Rotationsquantenzahlen  $v$  und  $K-K_+$  sind nur noch genähert gute Quantenzahlen. Die Bezeichnungsweise Torsionsübergang bzw. Ro-

tationsübergang gibt nur noch an, daß der Übergang in fernen Infrarot oder im Mikrowellengebiet zu beobachten ist.

<sup>4</sup> Zum Beispiel E. B. WILSON JR., J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw Hill Book Co. Inc., New York 1955.