

Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und Dipolmoment des Toluols

H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JAESCHKE UND P. WENDLING

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 22 a, 940—944 [1967]; eingegangen am 1. März 1967)

The microwave rotational spectrum of toluene has been investigated in the region from 8 to 23 GHz. The three types of absorption lines to be expected in the case of a molecule of this symmetry with a very low sixfold barrier hindering internal rotation of the methyl top have been found: $m=0$; $|m|=0, 3n$; $|m|=3n$. From the lines $m=0$ the rotational constants and the dipole moment (0.375 ± 0.01 D) have been determined; from the lines $|m|=3$ the internal rotation barrier could be calculated as $V_6 = (13.94 \pm 0.1)$ cal/mole. This value is discussed and compared with the very much larger value derived from solid-phase heat capacity data.

Wir haben vor einiger Zeit über das Rotationspektrum des para-Fluortoluols¹ und das daraus berechnete Hinderungspotential für die interne Rotation der Methygruppe berichtet. Diese Arbeit war als Vorstufe zu einer Untersuchung des Toluols selbst gedacht, für das aufgrund gleicher Symmetrie ein ähnliches Spektrum und ein fast gleiches Hinderungspotential erwartet und gefunden wurden. Wegen des sehr viel kleineren Dipolmoments ist allerdings das Rotationsspektrum des Toluols rund 30-mal intensitäts schwächer als das von para-Fluortoluol. Wir haben deshalb mit dem Beginn der Untersuchung bis zur Fertigstellung eines im Bau befindlichen Spektrometers mit gesteigerter Empfindlichkeit gewartet.

Experimentelles

Das Spektrometer arbeitet im Gegensatz zu den bisher von dieser Arbeitsgruppe betriebenen Geräten² mit einer STARK-Modulationsfrequenz von 100 statt bisher 32 kHz, was zwar eine merklich größere Modulations verbreiterung zur Folge hat, aber wegen des geringeren Diodenrauschen auch einen um den Faktor 2 kleineren minimalen Absorptionskoeffizienten (bei gleichem Rauschabstand) nachzuweisen gestattet. Die Strahlungsquellen sind phasen- oder frequenzstabilisierte Rückwärtswellen-Oszillatoren (Carcinotron, CSF); die Vergleichsphase oder -frequenz für den Regelkreis liefert die kontinuierlich durchstimmbare Frequenzdekade FD3, deren Harmonische mit der Schwingung der Strahlungsquelle verglichen werden. Der STARK-Rechteck generator liefert an die Absorptionszelle, die eine Kapazität von rund 1400 pF hat, eine Rechteckamplitude von maximal 3,5 kV bei einer Anstiegs- und Abfallzeit von maximal 5% der Periode und einer Dach- und Trog-

schräge von weniger als 1% der Amplitude. Der Aufbau des Verstärkers und des phasenempfindlichen Demodulators ist konventionell. Ein Quarzfilter kann die Bandbreite des Verstärkers schon vor der 100 kHz-Demodulation auf 50 Hz einengen. Die Zeitkonstante ist insgesamt zwischen 0,01 und 32 sec variabel. Die schon früher zu Testzwecken verwendete Absorptionslinie $J: 1-2$ des $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ bei 22 764 MHz, die einen berechneten Absorptionskoeffizienten von $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (bei 300 °K) hat, wurde bei einem Druck von 30 mTorr, einer Zelltemperatur von etwa -70 °C, einer Zelllänge von 4 m, einem Diodenrichtstrom von 0,45 mA (1N26B) und einer Zeitkonstante von 32 sec mit einem (Spannungs-) Signal-zu-Rauschen-Verhältnis von besser als 10 registriert. Wegen des kleinen Dipolmoments des Toluols war die gesteigerte Empfindlichkeit des Spektrographen nützlich, die hohe STARK-Spannungsamplitude bei manchen Übergängen zur Trennung von Linie und STARK-Satelliten notwendig. Das Spektrum des Toluols wurde wegen der geringen zu erwartenden Intensität bei größerem Druck in der Zelle (30—50 mTorr) und bei größerer Mikrowellenleistung (Diodenrichtstrom 0,2—0,3 mA) als sonst üblich registriert. Das verwendete Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, wurde von der Fa. Riedel de Haen bezogen und in die Probengefäße des Spektrographen eindestilliert. Die Reinheit wurde gaschromatographisch überprüft.

Theorie

Das Rotationsspektrum des Toluols kann mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben werden, wenn man ein Modell benutzt, das aus einem in sich starren Molekülrumpf, C_6H_5- , und einem in sich starren gegen den Rumpf fast ungehindert um die Verbindungsachse drehbaren, symmetrischen Teilkreisel,

¹ H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. 20 a, 1682 [1965].

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



$-\text{CH}_3$, besteht. Bezuglich der internen Rotationsachse hat der Rumpf C_{2v} , der Teilkreisel C_{3v} -Symmetrie, das Hinderungspotential für die interne Rotation ist also sechszählig. In der Potentialentwicklung, die für eine CH_3 -Gruppe in allgemeiner Lage mit dem dreizähligen Term beginnt, verbleiben nur die 6- n -zähligen Terme (α interner Drehwinkel):

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} (V_{6n}/2) (1 - \cos 6n\alpha).$$

Bei den sehr wenigen Untersuchungen^{1, 3-6}, die sich bisher mit Molekülen dieser Symmetrie befaßt haben, wurde der sechszählige Term V_6 allein benutzt. Er war stets von der Größenordnung 10 cal/Mol, also nur grob 1% des Werts, den man in den sehr viel zahlreicheren Fällen für den dreizähligen Term V_3 findet, wo ein solcher nicht von der Symmetrie des Rumpfes ausgeschlossen wird. In Anwesenheit eines von Null verschiedenen V_3 -Terms ist eine Bestimmung von V_6 nur in Einzelfällen gelungen⁷. Man betrachtet daher den kleinen, bei Ausfall von V_3 bequem und genau bestimmbarer Wert von V_6 als Stütze für die Annahme, daß auch bei vorhandenem V_3 der nachfolgende Potentialterm V_6 klein ist und im Fall eines dreizähligen Potentials schon V_3 allein den Potentialverlauf vergleichsweise gut wiedergibt. Diese Argumentation würde jedoch zu Fall gebracht, wenn man in ähnlichen Fällen ein weit größeres V_6 als oben angegeben fände. Deshalb beansprucht eine Untersuchung wie die hier vorliegende über das speziell behandelte Molekül hinausgehendes Interesse.

Der Rotationsenergieoperator für ein Molekül, das dem obigen Modell genügt, ist bereits früher^{5, 8} angegeben worden. Das Rotationsspektrum ist gekennzeichnet durch das Auftreten von drei Arten von Linien, die sich mit Hilfe der Quantenzahl m charakterisieren lassen. $m \cdot \hbar$ ist die Größe der Komponente des Gesamtdrehimpulses des Methyl-Teilkreisels in Richtung der internen Rotationsachse (a -Achse für Toluol). Für $m = 0$ beispielsweise rotiert der Teilkreisel, vom raumfesten System aus betrachtet, gar nicht um die interne Rotationsachse. Die drei Arten von Linien seien bezeichnet:

1. $m = 0$
2. $|m| \neq 0, \neq 3n$
3. $|m| = 3n \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$

³ E. B. WILSON JR., C. C. LIN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **23**, 136 [1955].

⁴ E. TANNENBAUM, R. J. MYERS u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **25**, 42 [1956].

Spektrum

1. Für $m = 0$ wäre bei freier interner Rotation ($V_6 = 0$) in Strenge das Rotationsspektrum eines starren Kreisels zu erwarten⁵; allerdings ist für die Berechnung der Rotationskonstanten A das Trägheitsmoment des Rumpfs allein zu benutzen, weil bei $m = 0$ der Teilkreisel bezüglich der a -Achse nicht mitrotiert. Für B und C ist das Trägheitsmoments des Gesamt moleküls einzusetzen. Durch ein endliches V_6 werden zwar die Energieniveaus für $m = 0$ mit denen für $m = \pm 6$ verbunden, doch ist der Abstand der beteiligten Niveaus so groß, daß die Störung der $m = 0$ -Niveaus unter den Meßfehler fällt (vgl. ¹). Die Niveaubezeichnung ist also die für den asymmetrischen starren Kreisel übliche: J_{K-K+} .

Übergang	ν gemessen GHz	ν berechnet GHz	ν gem. - ν ber. kHz
2 ₀₂ - 1 ₀₁	8,410480	8,410481	-1
2 ₁₁ - 1 ₁₀	9,301265	9,301214	+51
3 ₁₃ - 2 ₁₂	11,574972	11,574975	-3
3 ₀₃ - 2 ₀₂	12,329477	12,329474	+3
3 ₂₂ - 2 ₂₁	12,798959	12,798959	0
3 ₂₁ - 2 ₂₀	13,268439	13,268443	-4
3 ₁₂ - 2 ₁₁	13,868346	13,868379	-33
4 ₁₄ - 3 ₁₃	15,316424	15,316421	+3
4 ₀₄ - 3 ₀₃	15,993342	15,993312	+30
4 ₂₃ - 3 ₂₂	16,969560	16,969672	-112
4 ₃₂ - 3 ₃₁	17,276662	17,276986	-324
4 ₃₁ - 3 ₃₀	17,349558	17,349652	-94
4 ₂₂ - 3 ₂₁	18,040710	18,040610	+100
5 ₁₅ - 4 ₁₄	18,987870	18,987515	+355
5 ₀₅ - 4 ₀₄	19,479420	19,479015	+405
5 ₄₁ - 4 ₄₀	21,610498	21,610602	-104
5 ₃₃ - 4 ₃₂	21,638614	21,638439	+175
5 ₃₂ - 4 ₃₁	21,883133	21,883405	-272
5 ₂₃ - 4 ₂₂	22,905278	22,905178	+100
6 ₀₆ - 5 ₀₅	22,902321	22,902421	-100

Tab. 1. Rotationslinien des Toluols $m = 0$.
Nur die ersten 8 Linien wurden zur Anpassung benutzt.

Es wurden 20 Linien $m = 0$ im Bereich zwischen 8 und 23 GHz vermessen und zugeordnet (Tab. 1). Acht Linien mit niedrigem J wurden zu einer Anpassungsrechnung an das Schema eines starren Kreisels verwendet, die die in Tab. 2 aufgeführten Rotationskonstanten des Toluols ergibt. Das Spektrum wird ersichtlich auch ohne Einführung einer Zentrifugalkorrektur befriedigend wiedergegeben. (Eine

⁵ R. E. NAYLOR JR. u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **26**, 1057 [1957].

⁶ G. E. HERBERICH, Z. Naturforsch. **22a**, 761 [1967].

⁷ E. HIROTA, J. Chem. Phys. **45**, 1984 [1965].

⁸ C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

sinnvolle Berücksichtigung der Zentrifugalterme hätte einen wesentlich größeren Umfang des Meßmaterials erfordert.) Da wegen der erwähnten Versuchsbedingungen die Linien etwas breiter als üblich registriert wurden, schätzen wir den Meßfehler auf 100 bis 200 kHz. Die größte Abweichung zwischen berechneter und gemessener Frequenz unter den nicht in die Anpassung einbezogenen Linien beträgt 400 kHz.

A'	$5,729\,325$	GHz	± 60	kHz	ohne CH_3 -Gruppe
B	$2,517\,447$	GHz	± 20	kHz	
C	$1,748\,872$	GHz	± 20	kHz	
z	$-0,613\,820$	$\pm 10^{-5}$			
I_a	$88,235\,70$	AME	\AA^2		
I_b	$200,810\,98$	AME	\AA^2		
I_c	$289,061\,18$	AME	\AA^2		
Δ	$+0,014\,50$	AME	\AA^2		
I_a	$3,14$	AME	\AA^2		angenommen
F	$166,726\,46$	GHz			

Tab. 2. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente aus den Übergängen der Tab. 1. I_a ist das Trägheitsmoment der Methylgruppe bezüglich der internen Rotationsachse, F ist die „reduzierte“ Rotationskonstante des Moleküls. Der Umrechnungsfaktor beträgt 505,531 GHz AME \AA^2 . Bei Änderung von I_a um $\pm 0,1$ AME \AA^2 ändert sich V_6 nur um $\pm 0,015$ cal/Mol.

Für die drei Hauptträgheitsmomente gilt eine Art „Planaritätsrelation“

$$I_c - I_b - I_a = \Delta,$$

weil der Trägheitsbeitrag der C_3 -symmetrischen Methylgruppe in I_b und I_c (Trägheitsmomente \perp interne Rotationsachse) in völlig gleicher Weise eingeht und sich in der Summe weghebt, und weil sich I_a (Trägheitsmoment \parallel interne Rotationsachse) auf den Rumpf allein bezieht. Der Trägheitsdefekt Δ ergab sich zu $+0,014\,50$ AME \AA^2 .

2. $|m| \neq 0, \neq 3n$. Für $m \neq 0$ rotiert die Methylgruppe auch um die a -Achse. Zur Berechnung des Termschemas eignet sich die $JKMm$ -Darstellung⁵; deren Basisfunktionen sind die Eigenfunktionen ψ_{JKM}^x des symmetrischen Kreisels multipliziert mit $e^{im\alpha}$, den Eigenfunktionen der freien Rotation um eine feste Achse. Alle Niveaus sind bei freier interner Rotation zweifach entartet ($\pm m$); für $m \neq 3n$ wird diese Entartung auch durch einen endlichen V_6 -Term nicht aufgehoben. Der Einfluß des V_6 -Terms ist gering, da wiederum die verbundenen Energieniveaus großen Abstand haben. Das Spektrum wird mit steigendem m progressiv von dem Kopplungsterm zwischen Gesamtrotation des Moleküls und interner Rotation beherrscht (prop. P_a , Drehimpulskomponente um a -Achse); die Asymmetrie sowie V_6 spielen eine vergleichsweise geringere Rolle. K ist eine genähert gute Quantenzahl (um so besser, je höher m); m ist praktisch eine gute Quantenzahl. Das Rotationsspektrum hat für $m \neq 0$ keine Ähnlichkeit mehr mit dem eines starren Kreisels; für steigendes m konvergieren alle Linien eines bestimmten Übergangs $J \rightarrow J+1$ mit abnehmender Intensität gegen ein „Bandzentrum“ $\nu = (B+C)(J+1)$. Das äquidistante Auftreten der dicht besetzten Bandzentren ist augenfällig. Wir haben viele Linien dieser Art beobachtet, jedoch nicht registriert, da ihre Lage nur wenig von V_6 abhängt.

3. $|m| = 3n$. Die bei freier interner Rotation vorhandene $\pm m$ -Entartung wird durch ein endliches V_6 aufgehoben. Die Niveaus $|m| = 3$ werden am stärksten betroffen. Als Basisfunktionen⁸ eignen sich Linearkombinationen der unter 2. genannten:

$ m $	e				o			
	J		e		o		e	
$ K $	e	o	e	o	e	o	e	o
	B_{ze}	B_{xe}	A_e	B_{ye}	B_{zo}	B_{xo}	A_o	B_{yo}
$\Psi_{-+}^{(m K)}$	$-\psi_{J-K M}^x e^{-im\alpha} + \psi_{J+K M}^x e^{im\alpha}$							
$\Psi_{-+}^{(m K)}$	$-\psi_{J+K M}^x e^{-im\alpha} + \psi_{J-K M}^x e^{im\alpha}$							
$\Psi_{+-}^{(m K)}$	$-\psi_{J+K M}^x e^{-im\alpha} + \psi_{J-K M}^x e^{im\alpha}$							
$\Psi_{++}^{(m K)}$	$-\psi_{J+K M}^x e^{-im\alpha} + \psi_{J+K M}^x e^{im\alpha}$							

(e = even, o = odd)

Die Zugehörigkeit der Basisfunktionen zu den Spezies der für den Rotationsenergieoperator zuständigen Gruppe D_{6h} ist vermerkt. Das Eigenwertproblem

faktorisiert nach der Parität von $|K|$ und $|m|$. In dem Maße, in dem $|m|$ und $|K|$ noch genähert gute Quantenzahlen sind, bestehen die Eigenfunktionen

aus einer der aufgeführten Funktionen unter (für kleines V_6 geringer) Beimischung der zur selben Spezies gehörigen Funktion (mit gleichem $|K|$ und $|m|$). Es ist also eine Niveaubezeichnung nach J , $|K|$, $|m|$ und einer der vier Vorzeichenkombinationen $\pm\pm$ für die hier behandelten Niveaus mit $|m|=3n$ sinnvoll.

Wegen der Aufhebung der Entartung haben die Linien $|m|=3n$ im Gegensatz zu den unter 2. genannten generell einen STARK-Effekt 2. Ordnung.

Wir haben die Energiematrix für $|m|=3$ in der obigen Basis [für festes J und M : $2(2J+1)$ -reihig] aufgestellt und numerisch diagonalisiert. Die Wirkung des V_6 -Terms auf die Niveaus $|K|=1$ ist die weitaus größte. Für den Übergang $J \rightarrow J+1$ sind unter Beachtung der Auswahlregeln⁸ $\Delta J=0, \pm 1$; $B_x \leftrightarrow B_y$, $A \leftrightarrow B_z$ (streng) und $\Delta|m|=0, \Delta|K|=0$ (genähert) acht Linien möglich (für ein festes $|K| \neq 0$), von denen die vier stärkeren – jedenfalls für $|K|=1$ – fast symmetrisch zum zugehörigen Bandzentrum liegen, und zwar in Gestalt zweier annähernd gleichabständiger Doublets, das eine weit unterhalb, das andere fast gleichweit oberhalb des Bandzentrums. (Für $K=0$ gibt es nur 2 Linien; für $|K| \neq 0,1$ liegen die vier Linien wesentlich dichter am Bandzentrum und weniger symmetrisch zu ihm.)

In Abb. 1 sind die Übergangsfrequenzen der vier Linien $J: 2 \rightarrow 3$, $|m|=3$, $|K|=1$ in Abhängigkeit von V_6 aufgetragen, wie sie sich aus der numerischen Diagonalisierung der Matrizen $J=2$, $|m|=3$ und $J=3$, $|m|=3$ für Werte des Parameters V_6 von

0 bis 15 cal/Mol ergaben. (Man beachte die Überschneidung.) Die beste Übereinstimmung mit den vermessenen Linien, die zusätzlich mit Hilfe ihres charakteristischen STARK-Effekts zugeordnet wurden, besteht für einen Wert

$$V_6 = (13,94 \pm 0,1) \text{ cal/Mol}.$$

Diese Größe ändert sich nicht, wenn für I_a (s. Tab. 2) um $\pm 0,05$ AME \AA^2 verschiedene Werte in die Rechnung eingesetzt werden. Die gemessenen und mit diesem Wert berechneten Frequenzen faßt Tab. 3 zusammen. Die größte Abweichung beträgt 928 kHz, was zwar außerhalb des experimentellen Meßfehlers liegt, aber doch wohl nicht verwunderlich ist, wenn man bedenkt, wie grob das Modell und wie groß der Effekt ist: Für $V_6=0$ zusammenfallende Linien werden durch das endliche V_6 um 1700 MHz auseinandergetrieben. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auch auf die interessante Tatsache, daß wir das Potential bestimmt haben aus der Störung von

Übergang $J: 2 \rightarrow 3$	ν gemessen GHz	ν berechnet GHz	ν gem. – ν ber. kHz
$ m =3$, $ K =1$			
--	11,955096	11,955900	- 804
++	12,013284	12,012508	+ 776
+-	13,632894	13,633676	- 782
-+	13,685191	13,684263	+ 928

Tab. 3. Rotationsübergänge des Toluols, aus denen $V_6=13,94$ cal/Mol bestimmt wurde. (Spalte ν ber. mit diesem Wert berechnet.)

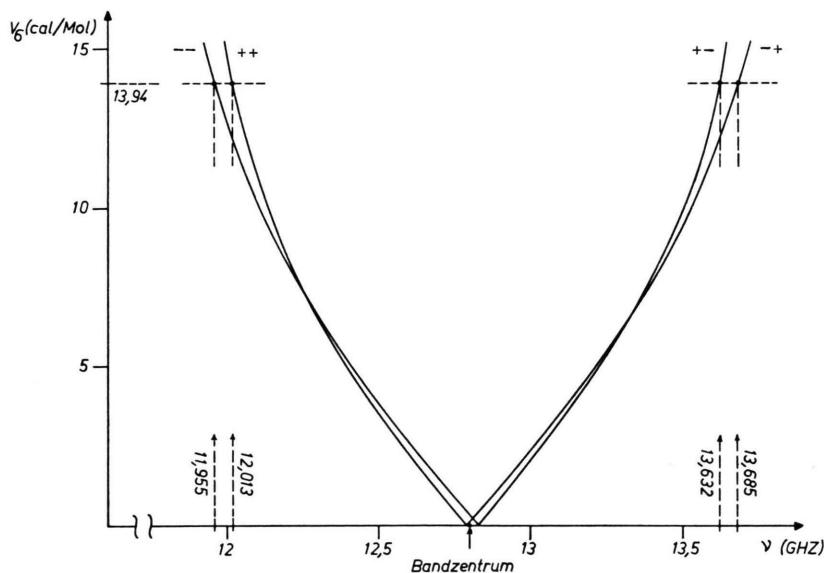


Abb. 1. Aufspaltungsmuster der Linien $J: 2 \rightarrow 3$, $|m|=3$, $|K|=1$ des Toluols, berechnet in Abhängigkeit von V_6 , sowie gemessene Werte.

Energieniveaus, die weit über der Potentialschwelle liegen; ihre Energie ist rund 10-mal so groß wie die Potentialamplitude V_6 . Die Linien für $J: 2 \rightarrow 3$, $|m| = 3$, $|K| \neq 1$ haben wir nicht registriert, da sie wesentlich weniger von V_6 abhängen, die V_6 -Bestimmung aus deren Lage also notwendig ungenauer wäre.

Bezüglich der relativen Intensitäten aller Linien des Toluols aufgrund der Kernspingewichte der Ring- und Methylprotonen liegen dieselben Verhältnisse vor wie beim para-Fluortoluol¹.

Dipolmoment

Das elektrische Dipolmoment μ_a wurde aus der STARK-Effekt-Aufspaltung des Übergangs $m = 0$, $4_{22} - 3_{21}$, bestimmt. Dazu wurden die Frequenzablagen der Satelliten $M = 1$ und $M = 2$ bei vier verschiedenen elektrischen Feldstärken einmal vermessen und zum anderen durch numerische Diagonalisierung der Matrix (Rotationsenergie + Zusatzenergie im elektrischen Feld) in Abhängigkeit von μ_a berechnet. Übereinstimmung ergab sich für

$$\mu_a = (0,375 \pm 0,01) \text{ D.}$$

Vor und nach den Registrierungen wurde die Feldmessung in der Absorptionszelle mit Hilfe des STARK-Effekts einer Linie des OCS nach MARSHALL und WEBER⁹ geeicht. Aus DK-Messungen folgt das Dipolmoment des Toluols zu 0,37 D¹⁰.

Erwähnt sei, daß das Rotationsspektrum des Toluols nicht nur wegen des relativ kleinen Dipolmoments sehr intensitätsschwach ist. Die Stärke des

einzelnen Übergangs verteilt sich auf eine Anzahl von Linien mit angeregter interner Rotation, deren relative Intensität nur langsam mit steigendem m abnimmt.

Diskussion des Hinderungspotentials

Das sechszählige Hinderungspotential V_6 für die interne Rotation im Toluol, das wir hier angeben, ist von der gleichen Größenordnung wie es für Nitromethan⁴, Methylbordifluorid⁵, para-Chlortoluol⁶ und für para-Fluortoluol¹ gefunden wurde und stärkt damit die Vermutung, daß der V_6 -Term in der Potentialentwicklung für die behinderte interne Rotation einer Methylgruppe generell klein ist.

WULFF¹¹ hat aus kalorischen Messungen in der kondensierten Phase V_6 für Toluol zu (200 ± 25) cal pro Mol bestimmt. Unser Ergebnis am freien Molekül zwingt zu dem Schluß, daß dieser Betrag praktisch ganz zu Lasten zwischenmolekularer Wechselwirkung geht. In diesem Falle wäre freilich zu fragen, ob wirklich, wie WULFF es getan hat, das Hinderungspotential als sechszählig angenommen werden darf. Ohne besondere Voraussetzungen über die Umgebung des Moleküls in der kondensierten Phase müßte das Potential für die Behinderung der Methylrotation dreizählig angesetzt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die diese Arbeit durch Sachmittel gefördert haben. Die numerischen Rechnungen wurden an der Siemens-2002- und an der IBM-7040-Anlage des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt.

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

¹⁰ J. W. BAKER u. L. G. GROVES, J. Chem. Soc. **1939**, 1144.

¹¹ C. A. WULFF, J. Chem. Phys. **39**, 1227 [1963].