

Hinderungspotential der internen Rotation, Dipolmoment und Quadrupolkopplungskonstanten aus dem Mikrowellenspektrum des 4-Methyl-Pyridins

H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER und H. SEILER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1738—1743 [1967]; eingegangen am 2. Juli 1967)

The microwave rotational spectrum of 4-methyl-pyridine (γ -picoline) has been investigated in the region from 8 to 37 GHz. The three types of lines to be expected for a molecule of this symmetry and with a very low sixfold barrier hindering internal rotation of the methyl top have been found: $m=0$; $|m| \neq 0, \neq 3n$; $|m|=3n$. From low- J lines $m=0$ (a-type transitions) the rotational constants A' (less methyl top) = 6 082.145, $B=2$ 524.850, $C=1$ 783.991 MHz, the dipole moment $\mu_a=2.70$ D, and the nuclear quadrupole coupling constants for the ^{14}N nucleus $\chi_{aa}=-4.82$, $\chi_{bb}-\chi_{cc}=-2.8$ MHz have been determined. From the wide splitting of the lines $|m|=3$, $|K|=1$ the potential barrier has been derived as $V_6=13.51$ cal/mole, a value which is very close to those previously deduced for toluene and para-substituted toluenes.

In letzter Zeit sind die Rotationsspektren der Moleküle Toluol¹, p-Fluortoluol² und p-Chlortoluol³ in unserem Labor untersucht worden. In diesen Molekülen ist die Methylgruppe fast frei gegen den Rumpf drehbar. Die Methylgruppe hat C_{3v} -Symmetrie bezüglich der Achse der internen Rotation, der Rumpf des Moleküls C_{2v} -Symmetrie. Eine FOURIER-Entwicklung des Behinderungspotentials $V(\alpha)$ beginnt also erst mit dem sechszählig-symmetrischen Term (α Drehwinkel der internen Rotation)

$$\frac{1}{2} V_6 (1 - \cos 6\alpha). \quad (1)$$

Vermutlich wird $V(\alpha)$ bereits durch diesen Term allein hinreichend gut beschrieben. In den erwähnten drei Molekülen war ein Einfluß des para-Substi-

tuenten auf die Höhe der Potentialbarriere V_6 praktisch nicht feststellbar³. Auch für das mit Toluol isoelektronische heterozyklische Molekül 4-Methyl-Pyridin (γ -Picolin), Abb. 1, über dessen Rotationsspektrum hier berichtet werden soll, ergab sich fast die gleiche Potentialamplitude V_6 wie bei Toluol, obwohl doch wegen der stärkeren Elektronegativität des N-Atoms, verglichen mit CH, die Elektronendichteverteilungen an der Ansatzstelle der CH_3 -Gruppe in beiden Molekülen sicher verschieden sind. Freilich ist zu bedenken, daß nicht die Ladungsverteilung selbst, sondern deren energetischer Unterschied bei Drehung der Methylgruppe die Potentialbarriere bestimmt. Die experimentellen Resultate führen zu dem Schluß, daß jedenfalls diese Differenzen für alle oben genannten Moleküle praktisch gleich groß sind.

Experimentelles

Das Spektrum wurde an zwei Mikrowellenspektrographen mit 32- und 100-kHz-STARK-Effekt-Rechteckmodulation und phasenstabilisierten Strahlungsquellen registriert, die a.a.O.^{1, 2, 4} beschrieben worden sind. Zur (partiellen) Auflösung der vom ^{14}N -Kern hervorgerufenen Quadrupol-Hyperfeinstruktur der Rotationslinien waren hochauflösende Messungen mit langer Zeitkonstante (16 s) erforderlich. Die Substanz⁵ wurde in die Probengefäße des Spektrographen eindestilliert, aber sonst nicht weiter gereinigt. Sie hatte bei Kühlung der Zelle auf ca. -50°C einen zur Aufnahme des Spektrums geeigneten Dampfdruck von 10 bis 20 mTorr.

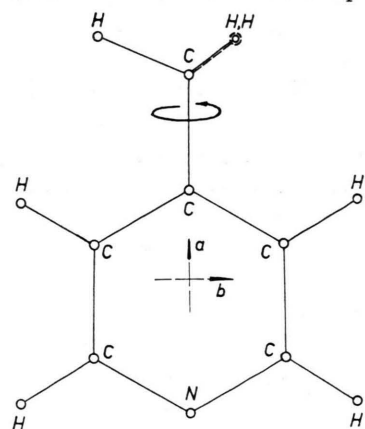


Abb. 1. Gestalt, Hauptträgheitsachsen a und b und Achse der internen Rotation des Moleküls 4-Methyl-Pyridin.

¹ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JÄSCHKE u. P. WENDLING, Z. Naturforschg. **22 a**, 940 [1967].

² H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1682 [1965].

³ G. E. HERBERICH, Z. Naturforschg. **22 a**, 761 [1967].

⁴ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

⁵ 4-Methyl-Pyridin (γ -Picolin) purum, Fluka AG, Buchs SG, Schweiz.



Spektrum

Das Rotationsspektrum des 4-Methyl-Pyridins kann mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben werden, wenn man ein Modell benutzt, das aus einem starren Rumpf (NC_5H_4-) und einem in sich starren symmetrischen Teilkreis ($-\text{CH}_3$) besteht, der — durch ein Potential (1) behindert — fast frei gegen den Rumpf drehbar ist, wobei die interne Rotationsachse mit einer der Hauptträgheitsachsen (hier a -Achse) zusammenfällt. Für dieses Modell ist der HAMILTON-Operator sowie ein geeignetes Basissystem zur Aufstellung der Energiematrix und deren numerischer Diagonalisierung bereits früher⁶ angegeben worden. Das im Mikrowellengebiet beobachtbare Spektrum für die Rotation des Gesamtmoleküls ($m \rightarrow m$, keine Übergänge im Termschema des *internen* Rotators) ist gekennzeichnet durch drei Arten von Linien:

1. Für $m=0$ (Grundzustand der internen Rotation) erhält man das praktisch unveränderte a -Spektrum ($\mu = \mu_a$) eines starren Kreisel. Allerdings ist zur Bildung der Rotationskonstante A' das Hauptträgheitsmoment I_a' des Rumpfs allein zu benutzen, denn die Hauptachse a ist zugleich interne Rotationsachse, und für $m=0$ liefert der CH_3 -Teilkreis keinen energetischen Beitrag zur Rotation um diese Achse.

2. $|m| \neq 0, 3n; n=1, 2, \dots$ Die kinetische Wechselwirkung zwischen Gesamttrotation und interner Rotation führt dazu, daß die Übergänge $J \rightarrow J+1$ der Gesamttrotation in diesen angeregten Zuständen der internen Rotation mit steigendem m „Bandzentren“ $\nu = (B+C)(J+1)$ zustreben, wobei wegen der geringeren Besetzung der angeregten Zustände der internen Rotation die Intensität mit m deutlich abnimmt. Von der Behinderung durch das Potential (V_6) sind diese Linien nur wenig beeinflusst.

3. $|m| = 3n; n=1, 2, \dots$ Die Rotationslinien für $|m|=3$ werden ganz wesentlich durch V_6 bestimmt, am meisten die durch die (genähert gültige) Quantenzahl $|K|=1$ gegebenen. Schon ein kleines V_6 spaltet Energieniveaus auf, die bei $V_6=0$ entartet blieben.

Man wird also die Rotationslinien mit $m=0$ zur Ermittlung der Rotationskonstanten, die Übergänge $|m|=3, |K|=1$ zur Bestimmung der Potentialbarriere V_6 benutzen. (Wären noch Linien für $|m|=6$ beobachtet worden, die von einem Potentialterm V_{12} ähnlich stark abhängen wie die Übergänge $|m|=3$ von V_6 , so wäre noch eine Aussage über den auf V_6 folgenden zwölfzählig-symmetrischen Potentialterm V_{12} möglich gewesen.) Die „Bandzentren“ sind regelmäßig liegende Häufungsstellen des Spektrums und somit ein ausgezeichnetes Orientierungshilfsmittel.

Gesamtrotation des Moleküls (J) und Kernspin ($I=1$) des ^{14}N -Kerns koppeln über das ^{14}N -Kernquadrupolmoment und das inhomogene elektrische Molekülinnenfeld am Kernort, alle Rotationsniveaus zeigen daher HFS-Aufspaltung. Bei deren Auswertung konnten die für den asymmetrischen Kreis ohne interne Rotation ausgearbeiteten Störformeln⁷ erster Ordnung unverändert übernommen werden.

Rotationskonstanten

Mit den Strukturdaten von Pyridin⁸ und einer angenommenen Struktur der Methylgruppe wurde ein Spektrum für $m=0$ überschlägig vorausberechnet, mit dessen Hilfe eine Anzahl von Übergängen mit niedrigem J aufgefunden werden konnte. Über die erkennbaren Komponenten der HFS-Multipletts eines jeden dieser Übergänge wurde intensitätsgewichtet gemittelt* an die so gewonnenen ungefähren „Linienschwerpunkte“ nach dem Schema eines starren Kreisel angepasst. Aus der Anpassung folgen bereits sehr gute Näherungswerte für die Rotationskonstanten. Mit diesen und den von Pyridin⁹ übernommenen Quadrupolkopplungskonstanten ($\chi_{gg}, g=a, b, c$) haben wir das Aussehen der HFS-Multipletts dieser Übergänge vorausberechnet. Beim Vergleich mit den Registrierungen war eine Zuordnung der aufgelösten sowie der partiell verschmolzenen Multiplett-komponenten sofort möglich. Eine Anpassungsrechnung an die HFS-Aufspaltungen der verschiedenen Übergänge lieferte ausgeglichene Werte sowohl für die χ_{gg} wie auch für die Frequenzen ν_0 der Multiplett-

⁶ E. B. WILSON JR., C. C. LIN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **23**, 136 [1955]. — E. TANNENBAUM, R. J. MYERS u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **25**, 42 [1956]. — R. E. NAYLOR JR. u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **26**, 1057 [1957]. — C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].
⁷ J. K. BRAGG, Phys. Rev. **74**, 533 [1948]. — J. K. BRAGG u. S. GOLDEN, Phys. Rev. **75**, 735 [1949].

⁸ B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectr. **2**, 361 [1958].

⁹ T. N. SARACHMAN, Dissertation, Harvard University 1961. — G. O. SØRENSEN, J. Mol. Spectr. **22**, 325 [1967].

* Eine Notiz über die Berechtigung dieses Verfahrens erscheint demnächst.

schwerpunkte, die den Frequenzen des Moleküls ohne HFS entsprechen. Diese ν_0 wurden nun zu einer erneuten Anpassung an das Linienschema eines starren Kreisels benutzt, die Rotationskonstanten änderten sich dabei nur noch sehr wenig. In Tab. 1 sind die registrierten Übergänge $m=0$ aufgeführt. Die ersten 12 Linien wurden zur Anpassung herangezogen (Streuung 30 kHz), die restlichen mit den

Übergang $J_{K-K_x} \rightarrow J'_{K'-K'_x}$	Frequenz ν_0 ohne HFS experimentell MHz	berechnet MHz	Differenz exp.-ber. MHz
1 ₁₁ → 2 ₁₂	7876,90	7876,82	0,08
1 ₀₁ → 2 ₀₂	8513,58	8513,57	0,01
1 ₁₀ → 2 ₁₁	9358,57	9358,54	0,03
2 ₁₂ → 3 ₁₃	11754,16	11754,17	-0,01
2 ₀₂ → 3 ₀₃	12523,00*	12523,01	-0,01
2 ₂₀ → 3 ₂₁	13330,03	13330,04	-0,01
2 ₁₁ → 3 ₁₂	13967,49	13967,49	0,00
3 ₁₃ → 4 ₁₄	15570,30*	15570,31	-0,01
3 ₀₃ → 4 ₀₄	16298,23*	16298,25	-0,02
3 ₂₂ → 4 ₂₃	17154,01	17153,99	0,02
3 ₂₁ → 4 ₂₂	18090,40	18090,42	-0,02
3 ₁₂ → 4 ₁₃	18478,95	18478,95	0,00
4 ₁₄ → 5 ₁₅	19322,21*	19322,24	-0,03
4 ₀₄ → 5 ₀₅	19888,25*	19888,29	-0,04
4 ₂₃ → 5 ₂₄	21313,19	21313,23	-0,04
4 ₃₁ → 5 ₃₂	22001,65	22001,90	-0,25
4 ₁₃ → 5 ₁₄	22840,11*	22840,15	-0,04
4 ₂₂ → 5 ₂₃	22963,71	22963,75	-0,04
5 ₁₅ → 6 ₁₆	23016,15*	23016,19	-0,04
5 ₀₅ → 6 ₀₆	23393,24*	23393,30	-0,06
5 ₂₄ → 6 ₂₅	25390,83	25390,90	-0,07
5 ₄₂ → 6 ₄₃	26199,55	26199,65	-0,10
5 ₃₃ → 6 ₃₄	26204,74	26204,82	-0,08
5 ₄₁ → 6 ₄₂	26223,28	26223,59	-0,31
6 ₁₆ → 7 ₁₇	26664,05*	26664,12	-0,07
5 ₃₂ → 6 ₃₃	26675,05	26675,14	-0,09
6 ₀₆ → 7 ₀₇	26889,06*	26889,14	-0,08
5 ₁₄ → 6 ₁₅	26990,50*	26990,58	-0,08
5 ₂₃ → 6 ₂₄	27826,63	27826,71	-0,08
6 ₂₅ → 7 ₂₆	29378,22	29378,34	-0,12
7 ₁₇ → 8 ₁₈	30279,27*	30279,38	-0,11
7 ₀₇ → 8 ₀₈	30403,93*	30404,05	-0,12
6 ₃₄ → 7 ₃₅	30561,52	30561,69	-0,17
6 ₄₃ → 7 ₄₄	30651,09	30651,26	-0,17
6 ₄₂ → 7 ₄₃	30728,76	30728,99	-0,23
6 ₁₅ → 7 ₁₆	30884,89*	30885,02	-0,13
6 ₃₃ → 7 ₃₄	31524,18	31524,35	-0,17
6 ₂₄ → 7 ₂₅	32573,17*	32573,33	-0,16
7 ₂₆ → 8 ₂₇	33273,38*	33273,54	-0,16
8 ₁₈ → 9 ₁₉	33873,43*	33873,58	-0,15
8 ₀₈ → 9 ₀₉	33939,12*	33939,28	-0,16
7 ₁₆ → 8 ₁₇	34532,99*	34533,20	-0,21
7 ₃₅ → 8 ₃₆	34860,56*	34860,74	-0,18
7 ₄₄ → 8 ₄₅	35121,28*	35121,41	-0,13
7 ₄₃ → 8 ₄₄	35326,06	35326,39	-0,33
7 ₃₄ → 8 ₃₅	36523,92*	36524,17	-0,25

Tab. 1. Übergänge $m=0$. Die ersten 12 wurden zur Anpassung (starrer Kiesel) benutzt. Die Frequenzen ν_0 (experimentell) für Linien mit partiell aufgelöster HFS wurden wie im Text beschrieben ermittelt. Die Linien * waren unaufgelöst.

gewonnenen Rotationskonstanten ausgerechnet. Der Einfluß der Zentrifugalaufweitung mit steigendem J ist erkennbar, bleibt jedoch gering. Die Rotationskonstanten sind in Tab. 2 enthalten. Da in das Hauptträgheitsmoment I_a' wegen $m=0$ der CH_3 -Teilkreis nicht eingeht, gilt eine „Planaritätsrelation“² für die I_g ($g=a, b, c$). Der „Trägheitsdefekt“ $\Delta \equiv I_c - I_a' - I_b$ ist in Tab. 2 angegeben. Für die

Rotationskonstanten
$A' = (6082,145 \pm 0,2) \text{ MHz (ohne CH}_3\text{)}$
$B = (2524,850 \pm 0,05) \text{ MHz}$
$C = (1783,991 \pm 0,05) \text{ MHz}$
$\kappa = -0,655266_5$
Trägheitsmomente*
$I_a' = 83,117 \text{ 2 AME } \text{\AA}^2$
$I_b = 200,222 \text{ 2 AME } \text{\AA}^2$
$I_c = 283,370 \text{ 8 AME } \text{\AA}^2$
„Trägheitsdefekt“
$\Delta \equiv I_c - I_b - I_a' = +0,031 \text{ 4 AME } \text{\AA}^2$
Trägheitsmoment der CH_3 -Gruppe
$I_x = 3,20 \text{ AME } \text{\AA}^2$ (angenommen)
„reduzierte“ Rotationskonstante ⁶ für die interne Rotation
$F = 164060,58 \text{ MHz}$
Kernquadrupolkopplungskonstanten
$\chi^+ \equiv -\chi_{aa} = (4,82 \pm 0,04) \text{ MHz}$,
$\chi^- \equiv \chi_{bb} - \chi_{cc} = (-2,7_5 \pm 0,4) \text{ MHz}$
bzw. $\chi_{aa} = -4,82 \text{ MHz}$, $\chi_{bb} = 1,04 \text{ MHz}$,
$\chi_{cc} = 3,78 \text{ MHz}$
Dipolmoment
$\mu_a = (2,70 \pm 0,02) \text{ D}$
Hinderungspotential der internen Rotation
$V_6 = (13,51 \pm 0,01) \text{ cal/Mol}$

* Umrechnungsfaktor 505 531 MHz AME \AA^2 .

Tab. 2. Molekülkonstanten des 4-Methyl-Pyridins.

Gewichte der Rotationsniveaus auf Grund der zulässigen Kernspineinstellungen der Methyl- und Ring-Protonen gelten für 4-Methyl-Pyridin dieselben Betrachtungen wie für p-Fluortoluol². Der resultierende Intensitätswechsel war erkennbar, wenn auch präzise Intensitätsbeobachtungen nicht vorgenommen wurden.

Quadrupolkopplungskonstanten

Die Zusatzenergie eines Niveaus I, J, τ, F auf Grund der Kernquadrupolkopplung ist in 1. Ordnung⁷ gegeben durch

$$W_Q = \frac{2f(I, J, F)}{J(J+1)} \sum_g \chi_{gg} \langle P_g^2 \rangle_{J, \tau}(b), \quad g=a, b, c, \quad (2)$$

$f(I, J, F)$ ist die CASIMIR-Funktion¹⁰, $\langle P_g^2 \rangle_{J, \tau}(b)$ sind die Erwartungswerte der Quadrate der Drehimpulskomponenten, die von dem Asymmetriepara-

¹⁰ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1955.

meter (hier dem WANGschen, b) des Moleküls abhängen. Für die Frequenzablage einer HFS-Komponente $F \rightarrow F'$ eines Rotationsüberganges $J, \tau \rightarrow J', \tau'$ von der Frequenz ν_0 , die dieser Übergang ohne Störung durch Kernquadrupolkopplung hätte, gilt

$$\nu(F \rightarrow F') - \nu_0 = C^+ \chi^+ + C^- \chi^-, \quad (3)$$

wobei die aus (2) berechenbaren Koeffizienten C^\pm Funktionen von J, τ, I, F des Ausgangs- und Endniveaus und von b sind. Wegen $\sum \chi_{gg} = 0$ genügen zwei Größen zur Beschreibung der Kopplung, hier als $\chi^+ \equiv \chi_{bb} + \chi_{cc} = -\chi_{aa}$ und $\chi^- \equiv \chi_{bb} - \chi_{cc}$ gewählt. Verschmelzen zwei HFS-Komponenten $F_1 \rightarrow F'_1$ und $F_2 \rightarrow F'_2$ zu einer Linie $\bar{\nu}$, so läßt sich auch für diese eine Gleichung (3) schreiben:

$$\bar{\nu} - \nu_0 = \bar{C}^+ \chi^+ + \bar{C}^- \chi^-. \quad (3a)$$

Hier sind die $\bar{C}^\pm = (i_1 C_1^\pm + i_2 C_2^\pm) / (i_1 + i_2)$ intensitätsgewichtete Mittelungen, i_1, i_2 die bekannten¹⁰ relativen Intensitäten der betr. HFS-Komponenten.

Für die Frequenzdifferenz zwischen zwei aufgelösten HFS-Komponenten desselben Übergangs $J, \tau \rightarrow J', \tau'$ gilt nach (3):

$$\nu(F_1 \rightarrow F'_1) - \nu(F_2 \rightarrow F'_2) = (C_1^+ - C_2^+) \chi^+ + (C_1^- - C_2^-) \chi^-. \quad (4)$$

Natürlich können in (4) einer oder beide Partner selbst aus mehr als einer Komponente $F \rightarrow F'$ bestehen, dann sind Mittelungsstriche zu setzen: $\bar{\nu}_{1,2}, \bar{C}_{1,2}^\pm$.

Nachdem die HFS-Muster mit genähert gültigen χ_{gg} und einem sehr guten Näherungswert für b für die vermessenen Übergänge nach (3) vorausberechnet und die Zuordnungen (F, F') für die (partiell) aufgelösten Komponenten geleistet waren, wurden 22 Frequenzdifferenzen nach Art von (4) zwischen 0,15 und 3,7 MHz in einer Anpassungsrechnung (Streuung der Wiedergabe 40 kHz) zur Bestimmung von χ^+ und χ^- verwendet. Mit den so bestimmten χ^\pm läßt sich für jede verwendete HFS-Komponente die rechte Seite von (3) bzw. (3a) berechnen und somit von jeder Komponente auf die ungestörte Frequenz ν_0 des betreffenden Übergangs zurückrechnen. Es ergab sich für verschiedene Komponenten deselben Übergangs stets Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit. Aus den so ermittelten ν_0 wurden dann die Rotationskonstanten (s. o.) berechnet. Eine Iteration der Anpassung für χ^\pm mit verbessertem Asymmetrieparameter b und besseren $C^\pm(b)$ erwies sich als unnötig. In Tab. 3 sind die Frequenzen der partiell aufgelösten HFS-Komponenten und ihre Zu-

Übergang	Frequenz	Frequenzablage experim.	Frequenzablage, berechnet (ggf. intensitätsgewichtet gemittelt)
$J_{K, K_+} \rightarrow J_{K', K'_+}$	$F \rightarrow F'$	ν_{exp}	$\nu_{\text{exp}} - \nu_0$
		MHz	MHz
$1_{11} \rightarrow 2_{12}^*$	$2 \rightarrow 3$	7877,21	0,31
	$1 \rightarrow 2$	7875,59	-1,31
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	$2 \rightarrow 3$	8513,64	0,06
	$1 \rightarrow 2$		
	$0 \rightarrow 1$	8512,25	-1,33
	$2 \rightarrow 2$		
	$1 \rightarrow 1$	8516,07	2,49
$1_{10} \rightarrow 2_{11}^*$	$2 \rightarrow 3$	9358,85	0,28
	$1 \rightarrow 2$	9357,31	-1,26
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	$3 \rightarrow 4$	11754,28	0,12
	$1 \rightarrow 2$		
	$2 \rightarrow 3$	11753,87	-0,29
$2_{20} \rightarrow 3_{21}$	$3 \rightarrow 4$	13330,36	0,33
	$3 \rightarrow 3$		
	$2 \rightarrow 3$	13328,89	-1,14
	$2 \rightarrow 2$		
	$1 \rightarrow 2$	13331,18	1,15
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	$3 \rightarrow 4$	13967,63	0,14
	$1 \rightarrow 2$		
	$2 \rightarrow 3$	13967,20	-0,29
$3_{22} \rightarrow 4_{23}$	$4 \rightarrow 5$	17154,22	0,21
	$2 \rightarrow 3$		
	$3 \rightarrow 4$	17153,54	-0,47
$3_{21} \rightarrow 4_{22}$	$4 \rightarrow 5$	18090,60	0,20
	$2 \rightarrow 3$		
	$3 \rightarrow 4$	18089,97	-0,43
$3_{12} \rightarrow 4_{13}$	$4 \rightarrow 5$	18478,99	0,04
	$2 \rightarrow 3$		
	$3 \rightarrow 4$	18478,83	-0,12
$4_{23} \rightarrow 5_{24}$	$5 \rightarrow 6$	21313,31	0,12
	$3 \rightarrow 4$		
	$4 \rightarrow 5$	21312,95	-0,24
$4_{31} \rightarrow 5_{32}^*$	$5 \rightarrow 6$	22001,92	0,27
	$3 \rightarrow 4$		
	$4 \rightarrow 5$	22001,18	-0,47
$4_{22} \rightarrow 5_{23}$	$5 \rightarrow 6$	22963,81	0,10
	$3 \rightarrow 4$		
	$4 \rightarrow 5$	22963,50	-0,21
$5_{24} \rightarrow 6_{25}$	$6 \rightarrow 7$	25390,90	0,07
	$4 \rightarrow 5$		
	$5 \rightarrow 6$	25390,68	-0,15
$5_{42} \rightarrow 6_{43}$	$6 \rightarrow 7$	26199,82	0,27
	$4 \rightarrow 5$		
	$5 \rightarrow 6$	26199,07	-0,48
$5_{33} \rightarrow 6_{34}$	$6 \rightarrow 7$	26204,88	0,14
	$4 \rightarrow 5$		
	$5 \rightarrow 6$	26204,44	-0,30
$5_{41} \rightarrow 6_{42}^*$	$6 \rightarrow 7$	26223,56	0,28
	$4 \rightarrow 5$		
	$5 \rightarrow 6$	26222,84	-0,44
$5_{32} \rightarrow 6_{33}$	$6 \rightarrow 7$	26675,15	0,10
	$4 \rightarrow 5$		
	$5 \rightarrow 6$	26674,79	-0,26

Tab. 3.

Übergang $J_{K_{-}K_{+}} \rightarrow J'_{K_{-}K'_{+}}$	Frequenz $F \rightarrow F'$ ν_{exp} MHz	Frequenz- ablage experim. $\nu_{\text{exp}} - \nu_0$ MHz	Frequenzablage, berechnet (ggf. intensitäts- gewichtet gemittelt) $\nu_{\text{ber}} - \nu_0$ MHz	
$5_{23} \rightarrow 6_{24}$	$6 \rightarrow 7$ $4 \rightarrow 5$ $5 \rightarrow 6$	27826,68 27826,52	0,05 -0,11	0,05 { 0,05 0,05
$6_{25} \rightarrow 7_{26}$	$7 \rightarrow 8$ $5 \rightarrow 6$ $6 \rightarrow 7$	29378,26 29378,13	0,04 -0,09	0,05 { 0,06 0,05
$6_{34} \rightarrow 7_{35}$	$7 \rightarrow 8$ $5 \rightarrow 6$ $6 \rightarrow 7$	30561,62 30561,39	0,10 -0,13	0,10 { 0,08 0,11
$6_{43} \rightarrow 7_{44}$	$7 \rightarrow 8$ $5 \rightarrow 6$ $6 \rightarrow 7$	30651,26 30650,79	0,17 -0,30	0,17 { 0,13 0,21
$6_{42} \rightarrow 7_{43}$	$7 \rightarrow 8$ $5 \rightarrow 6$ $6 \rightarrow 7$	30728,89 30728,46	0,13 -0,30	0,16 { 0,13 0,21
$6_{33} \rightarrow 7_{34}$	$7 \rightarrow 8$ $5 \rightarrow 6$ $6 \rightarrow 7$	31524,26 31524,01	0,08 -0,17	0,08 { 0,07 0,09
$7_{43} \rightarrow 8_{44}$	$8 \rightarrow 9$ $6 \rightarrow 7$ $7 \rightarrow 8$	35326,16 35325,84	0,10 -0,22	0,10 { 0,09 0,12

Tab. 3. Übergänge mit partiell aufgelöster HFS. In $\nu_{\text{exp}} - \nu_0$ wurde ν_0 aus Tab. 1 benutzt. $\nu_{\text{ber}} - \nu_0$ berechnet mit χ^{\pm} aus der Anpassung (s. Tab. 2) der 22 in der Tab. enthaltenen Frequenzdifferenzen (* Linien nicht zur Anpassung verwendet). Bei intensitätsgewichteter Mittelung in letzter Spalte Intensitäten aus ¹⁰.

ordnung, sowie deren Ablage von der wie beschriebenen ermittelten „ungestörten“ Frequenz ν_0 aufgeführt. Verglichen wird mit der nach (3) bzw. (3a) berechneten Frequenzablage. Die χ^{\pm} und χ_{gg} sowie deren Bestimmungsfehler sind in Tab. 2 aufgenommen. χ^- ist schlechter bestimmt, da die C^- i. allg. kleiner als die C^+ sind (um so kleiner, je kleiner die Asymmetrie des Moleküls ³). Da beim 4-Methyl-Pyridin die Hauptachsenrichtungen des Quadrupolkopplungstensors aus Symmetriegründen mit den Hauptträgheitsachsenrichtungen übereinstimmen, ist mit den χ_{gg} der ganze Tensor χ bekannt.

Dipolmoment

Das Dipolmoment des 4-Methyl-Pyridins hat aus Symmetriegründen nur die Komponente μ_a . Sie wurde aus dem STARK-Effekt der Linie $3_{12} \rightarrow 4_{13}$, $m=0$, ermittelt. Deren geringe HFS-Aufspaltung war bei dem zur STARK-Effekt-Registrierung erforderlichen Druck nicht mehr auflösbar und störte

nicht. Es war nicht leicht, in dem vor allem in der Nähe der Bandzentren dichten Spektrum einen geeigneten Übergang mit niedrigem J , großem STARK-Effekt und kleiner HFS zu finden. Für den gewählten Übergang wurden die Frequenzablagen des STARK-Satelliten ($M=2$) durch Diagonalisierung eines durch $J-1$ und $J+1$ begrenzten Ausschnitts der Matrix aus Rotationsenergie des starren Kreisels plus Zusatzenergie des Dipols im jeweiligen elektrischen Feld für mehrere Werte μ_a berechnet, zwischen denen zur Bestimmung des bestpassenden μ_a interpoliert werden konnte. Nur bei kleineren Feldstärken machte sich die nicht berücksichtigte Wechselwirkung zwischen STARK-Effekt und Kernquadrupolkopplung durch eine scheinbare Variation von μ_a mit der Feldstärke bemerkbar. Das in Tab. 2 angegebene $\mu_a = 2,70$ D entstammt Messungen bei hoher Feldstärke 2000 V/cm, hier ist die STARK-Energie rund 25-mal größer als die HFS-Energie W_Q (strong field case ¹⁰). Bei DK-Messungen in Lösung wurden für μ_a Werte zwischen 2,57 und 2,75 D gefunden ¹¹.

Potentialbarriere

Die Bestimmung der Potentialbarriere V_6 (1) war das eigentliche Ziel dieser Untersuchung. V_6 wurde durch eine Anpassung an die Übergänge $J: 1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 3$, $|m|: 3 \rightarrow 3$, $|K|: 1 \rightarrow 1$ ermittelt. Diese treten in Form von zwei Dubletts auf, annähernd gleich weit oberhalb und unterhalb des zugehörigen Bandzentrums. Auch die im Zusammenhang mit der Potentialbestimmung registrierten Linien $|m|=3$ erscheinen als engabständige HFS-Multipletts. In die Formeln für die Störenergie 1. Ordnung (2) wären hier nicht mehr die $\langle P_g^2 \rangle$ des starren Kreisels, sondern die jetzt zuständigen des vollständigen Modells aus Rumpf und internem Rotator einzusetzen. Wir haben uns zur Bestimmung der von HFS „ungestörten“ Frequenzen ν_0 mit der intensitätsgewichteten Mittelung über die erkennbaren HFS-Komponenten begnügt (zumal die Ablagen der berechneten von den gemessenen Frequenzen in Tab. 4 mit steigendem J bald größer als die HFS-Aufspaltungen werden). Mit dem aus der Anpassung an $J: 1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 3$ ermittelten $V_6 = (13,51 \pm 0,01)$ cal/Mol wurden die entsprechenden Frequenzen für $J: 3 \rightarrow 4$ und $4 \rightarrow 5$ berechnet,

¹¹ A. L. McCLELLAN, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. FREEMAN and Co., London 1963.

Übergang $J \rightarrow J+1$		Frequenz ν_0 experimentell MHz	Frequenz berechnet MHz
$1 \rightarrow 2$	++	8 096,37	8 096,31
	--	8 107,16	8 107,42
	+-	9 128,25	9 127,98
	+-	9 138,78	9 139,16
$2 \rightarrow 3$	--	12 151,69	12 152,47
	++	12 196,42	12 195,94
	+-	13 697,87	13 698,72
	+-	13 738,14	13 737,69
$3 \rightarrow 4$	--	16 187,43	16 188,66
	++	16 366,59	16 364,01
	+-	18 244,39	18 245,73
	+-	18 396,64	18 395,02
$4 \rightarrow 5$	--	20 213,12	20 214,30
	++	20 642,16	20 635,13
	+-	22 771,95	22 773,68
	+-	23 108,19	23 104,49

Tab. 4. Übergänge $J \rightarrow J+1$, $|m|=3$, $|K|=1$. Bezeichnungsweise wie ^{1,2}. Anpassung an $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 3$ (Streuung 0,6 MHz) liefert $V_6=13,51$ cal/Mol; letzte Spalte damit berechnet. Wegen der unterschiedlichen Reihenfolge ++ -- usw. des Übergangs $J: 1 \rightarrow 2$ und der übrigen Übergänge s. Text.

um sie in Tab. 4 mit den experimentellen zu vergleichen (Bezeichnungsweise ^{1,2}). Für $V_6=0$ würden die in Tab. 4 um 1 bis 2,5 GHz voneinander entfernten Linien ++ +- und -- -+ zusammenfallen. Die Linienlage wurde auch in Abhängigkeit von V_6 untersucht: während für $J: 1 \rightarrow 2$ die Linien ++ und -- sowie +- und +- mit steigendem V_6 paarweise zusammenlaufen, überkreuzen sie sich für die entsprechenden Übergänge mit höherem J bei einem V_6 -Wert unterhalb des für 4-Methyl-Pyridin gültigen. I_a , das Trägheitsmoment

der Methylgruppe, wurde zu $3,20 \text{ AME } \text{\AA}^2$ angenommen, bei einer Abänderung um $\pm 0,1 \text{ AME } \text{\AA}^2$ änderte sich das berechnete V_6 nur um rund $\pm 1\%$. Linien für $|m|=6$ wurden nicht gefunden, eine Aussage über den nächstfolgenden Potentialterm V_{12} ist daher nicht möglich. Die Genauigkeit der Bestimmung von V_6 wird jedoch von der mangelnden Information über V_{12} nicht beeinträchtigt, ganz im Gegensatz etwa zu vielen anderen Molekülen ¹² mit interner CH_3 -Rotation, die andere Symmetrie haben und für die ein wesentlich höheres dreizähliges Potential aus Aufspaltungen der Rotationsübergänge für $m=0$ und $m=1$ (A- und E-Spezies) berechnet worden ist. In diesen Fällen ist das Potential nämlich ein „effektives“: der V_3 -Term ist durch den fast immer unbekannten (weil nur bei Hinzunahme von Übergängen mit höherem m bestimmbar) Term V_6 kontaminiert. In unserem Falle jedoch (und in ^{1, 2, 3} etc.) müßte, was wir nachgerechnet haben, V_{12} schon mit V_6 vergleichbar werden, um die Frequenzen $|m|=3$, $|K|=1$ der Tab. 4 um einige MHz zu verschieben und V_6 um 1% abzuändern.

Die numerischen Rechnungen wurden an den Rechenanlagen Siemens 2002 und IBM 7040 der Universität Freiburg durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. G. E. HERBERICH für die Überlassung von Programmen. Die vorstehende Arbeit wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

¹² Siehe etwa: B. STARCK, Molekülkonstanten aus mikrowellenspektroskopischen Messungen, in Landolt-Börnstein Neue Serie II/4, Verlag Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967.