

Zur Analyse der Torsionsfeinstruktur im Rotationsspektrum schwingungsangeregter Zustände des Methylthiocyanats

H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

und A. M. MIRRI

Istituto Chimico „G. Ciamician“, Università di Bologna,
Laboratorio di Spettroscopica a Radiofrequenza del C.N.R.

(Z. Naturforsch. 23 a, 1313—1322 [1968]; eingegangen am 30. April 1968)

In dieser Arbeit werden die Linien des μ_a - und μ_b -Rotationsspektrums von CH_3SCN im Schwingungsgrundzustand und CSC-biegeschwingungsangeregten Zuständen mitgeteilt. Die Analyse der Spektren führte zu den Rotationskonstanten, dem Dipolmoment und den Quadrupolkopplungskonstanten. Eine r_0 -Struktur wird angegeben. Die Analyse der Torsionsfeinstruktur wurde unter Einschluß der Wechselwirkung zu der Biegeschwingung ausgeführt. Es resultiert ein verlässlicheres Hinderungspotential und eine Kopplungskonstante.

Das Mikrowellenspektrum des Methylthiocyanats CH_3SCN wurde bisher von BEARD und DAILEY¹, NAKAGAWA et al.² und DREIZLER³ untersucht. Gleichzeitig mit der in dieser Arbeit dargelegten Untersuchung, aber unabhängig, bearbeiteten LETT und FLYGARE⁴ das Rotations- und Schwingungsspektrum von CH_3SCN .

Das Ziel dieser Untersuchung war, die Rotations-Torsions-Schwingungswechselwirkung in CH_3SCN zu studieren. Das Interesse konzentrierte sich auf die Torsionsfeinstruktur in Rotationsspektren schwingungsangeregter Zustände³.

Im Laufe der Untersuchung wurden die Messungen und Zuordnungen aus den vorausgehenden Arbeiten überprüft. Viele Linien wurden mit höherer Auflösung und größerer Empfindlichkeit registriert, so daß die Hyperfeinstruktur, verursacht vom N^{14} -Kern, zugänglich wurde. LETT und FLYGARE untersuchten diese Hyperfeinstruktur ebenfalls. Darüber hinaus wurde für den CSC-Biegeschwingungszustand $v_q=0$ und $v_q=1$ das sehr schwache b-Spektrum gefunden, was eine präzisere Bestimmung der Rotationskonstanten A ermöglichte.

Da bisher nur das Normalisotop untersucht wurde, haben wir die Untersuchung der Rotationsspektren aller notwendigen isotopen Formen des CH_3SCN mit dem Ziel begonnen, eine vollständige r_s -Struk-

tur zu bestimmen. Über diese Arbeit soll gesondert berichtet werden.

In den Tab. 1 bis 3 sind die gemessenen Spektren für das Normalisotop angegeben. Spalte 1 gibt den Übergang, Spalte 2 gibt die Frequenzen der Linienkomponenten der Multipletts infolge Kernquadrupol- und Torsionswechselwirkung, Spalte 3 gibt die über die HFS-Komponenten gemittelte Frequenz⁵, Spalte 4 gibt die über die HFS- und Torsionskomponenten gemittelte Linienfrequenz und Spalte 5 gibt Frequenzen, die mit den in Tab. 4 angegebenen Rotationskonstanten berechnet wurden.

Es ist festzustellen, daß die HFS nahezu unabhängig vom Schwingungszustand v_q ist. Stark abhängig von v_q ist hingegen die Torsionsfeinstruktur³.

Mit einem Rechenprogramm wurden aus den mit rc gekennzeichneten Linienfrequenzen der Spalte 4 in den Tab. 1 und 2 Rotationskonstanten bestimmt, die diese Linien optimal wiedergeben⁶. Die Rotationskonstanten finden sich in Tab. 4. Sie gibt auch die Rotationskonstanten des CD_3SCN ⁷, bestimmt aus dessen a-Spektrum.

Ein Vergleich des gemessenen und des auf der Basis eines starren asymmetrischen Kreisels berechneten Linienspektrums zeigt bei höheren J -Werten recht deutliche Abweichungen. Das gemessene Spek-

¹ C. I. BEARD u. B. P. DAILEY, J. Am. Chem. Soc. 71, 929 [1949].

² S. NAKAGAWA, S. TAKAHASHI, T. KOJIMA u. C. C. LIN, J. Chem. Phys. 43, 3583 [1965].

³ H. DREIZLER, Z. Naturforsch. 21 a, 2101 [1966].

⁴ R. G. LETT u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 47, 4730 [1967].

⁵ H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. 23 a, 540 [1968].

⁶ Rechenprogramm von G. HERBERICH.

⁷ P. HEIMBURGER, private Mitteilung.



$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	Γ	$F - F'$	ν_{exp} MHz	$\Delta\nu$ HFS MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} MHz	$\Delta\nu$ Tors MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} MHz	ν_{ber} MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ MHz	Bemerkungen
$4_{13} - 4_{14}$	E	4-4	8004,799							
		5-5	8005,133	0,344	8005,025					
		3-3				0,713	8005,263	8005,315	-0,052	rc, hfs, I, V
	A	4-4	8005,522							
		5-5	8005,841	0,319	8005,738					
		3-3								
$5_{14} - 5_{15}$	E	5-5	11985,142							
		6-6	11985,429	0,287	11985,336					
		4-4				1,085	11985,698	11986,228	-0,530	hfs, I, V
	A	5-5	11986,219							
		6-6	11986,518	0,299	11986,421					
		4-4								
$6_{15} - 6_{16}$	E	6-6	16723,290							
		7-7	16723,601	0,311	16723,499					
		5-5				1,491	16723,996	16725,453	-1,457	hfs, I, V
	A	6-6	16724,774							
		7-7	16725,095	0,321	16724,990					
		5-5								
$7_{16} - 7_{17}$	E			22177,547						
	A			22179,519						
$8_{17} - 8_{18}$	E	8-8	28282,638							
		9-9	28282,938	0,300	28282,839					
		7-7				2,484	28283,667	28289,077	-5,410	I, V
	A	8-8	28285,109							
		9-9	28285,428	0,319	28285,323					
		7-7								
$8_{26} - 8_{27}$	E			7373,757						
	A			7374,715						
$9_{27} - 9_{28}$	E			10946,924						
	A			10948,386						
$10_{28} - 10_{29}$	E			15368,502						
	A			15370,386						
$11_{29} - 11_{2,10}$	E			20619,119						
	A			20621,581						
$12_{2,10} - 12_{2,11}$	E			26652,443						
	A			26655,556						
$13_{2,11} - 13_{2,12}$	E			33399,735						
	A			33403,375						
$13_{3,10} - 13_{3,11}$	E			8176,381						
	A			8177,770						
$14_{3,11} - 14_{3,12}$	E			11811,402						
	A			11813,367						
$17_{3,14} - 17_{3,15}$	E			28187,073						
	A			28191,089						
$1_{01} - 0_{00}$		1-1	7508,945							
		2-1	7509,894	0,950						
		0-1	7511,344	1,450						
					7509,739		7509,712		0,027	rc, hfs

Tab. 1.

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	Γ	$F - F'$	v_{exp} MHz	$\Delta\nu_{\text{HFS}}$ MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder v_{exp} MHz	$\Delta\nu_{\text{Tors}}$ MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder v_{exp} MHz	v_{ber} MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \bar{\nu}_{\text{ber}}$ MHz	Be- mer- kungen
$2_{12} - 1_{11}$							14 217,985	14 218,018	-0,033	st
$3_{22} - 2_{21}$		3-2	22 528,491		1,044					
		4-3	22 529,535		0,539		22 529,317	22 529,135	0,182	rc, hfs
		2-1	22 530,075							
$4_{13} - 3_{12}$	E			31 557,141		0,365	31 557,263	31 557,790	0,527	I, V
	A			31 557,506						
$6_{15} - 5_{14}$	E			47 104,321		0,559	47 104,505	47 106,626	-2,121	I, V
	A			47 104,880						
$6_{24} - 5_{23}$				94 418,14			46 177,213	46 179,295	-2,082	
$12_{2,10} - 11_{29}$	E			94 418,14		1,29	94 418,57	94 437,611	-19,04	V
	A			94 419,43						
$13_{3,11} - 12_{3,10}$	E			98 110,61		0,93	98 110,92	98 128,191	-17,27	
	A			98 111,54						
$13_{4,9} - 12_{4,8}$	E			98 870,33		1,47	98 870,82	98 889,514	-18,69	V
	A			98 871,80						
$2_{11} - 2_{02}$				14 609,800		0,615	14 610,348	14 610,076	0,272	rc, st, V
$3_{12} - 3_{03}$	E			14 610,415						
	A			16 522,758		0,846	16 523,040	16 523,147	-0,107	rc, I, V
$4_{13} - 4_{04}$	E			16 523,604						
	A			19 108,993		1,077	19 109,352	19 109,705	-0,353	I, V
$5_{14} - 5_{05}$	E			19 110,070						
	A			22 458,794		1,402	22 459,261	22 459,937	-0,676	I, V
$6_{15} - 6_{06}$	E			22 460,196						
	A			26 629,878		1,838	26 630,491	26 632,682	-2,191	I, V
$7_{16} - 7_{07}$	E			26 631,716						
	A			30 159,980		0,884	30 160,275	30 161,348	-1,073	V
$7_{25} - 7_{16}$	E			30 160,864						
	A			30 170,985		1,007	30 171,321	30 172,845	-1,524	V
	A			30 171,992						
$1_{11} - 0_{00}$					19 141,040		19 141,183		-0,043	rc
$3_{03} - 2_{12}$					11 499,664		11 499,728		-0,064	rc
$2_{12} - 1_{01}$					25 849,372		25 849,490		-0,118	rc

Tab. 1. Linien aus dem Mikrowellenspektrum des CH_3SCN im Zustand $v_a v_q = 00$. Γ Torsionsspezies. Die Frequenzen v_{ber} wurden mit den Rotationskonstanten aus Tab. 4 berechnet. rc Linienfrequenz $\bar{\nu}_{\text{exp}}$ wurde zur Bestimmung der Rotationskonstanten in Tab. 4 verwendet. hfs Linienaufspaltung $\Delta\nu_{\text{HFS}}$ wurde zur Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten in Tab. 6 verwendet. st Stark-Effekt der Linie wurde zur Bestimmung des Dipolmoments in Tab. 6 verwendet. I, V Linienaufspaltung $\Delta\nu_{\text{Tors}}$ wurde zur Bestimmung des reduzierten Hinderungspotentials s in Tab. 14 verwendet.

trum lässt sich aber mit dem Modell eines zentrifugalen verzerrten Kreisels nach WATSON⁸ gut wiedergeben, was als Zuordnungshilfe verwendet wurde. Die mittlere Abweichung $\sigma = ((v_{\text{exp}} - v_{\text{ber}})^2/n)^{1/2}$ zwischen gemessener und berechneter Frequenz für n Linien ist hier kleiner als 100 kHz. Für $v_a v_q = 00$ und

$v_a v_q = 01$ finden sich die Zentrifugalaufweitungsparameter in Tab. 5. Für $v_a v_q = 02$ sind sie schlecht bestimmt.

⁸ J. K. G. WATSON, J. Chem. Phys. **45**, 1360 [1966]; **46**, 1935 [1967].

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	Γ	$F - F'$	ν_{exp} MHz	$\Delta \nu$ HFS MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} MHz	$\Delta \nu$ Tors MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder ν_{exp} MHz	ν_{ber} MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ MHz	Be- mer- kungen
$4_{13} - 4_{14}$	E	4-4	8138,353							
		5-5	8138,694	0,341	8138,584					
		3-3				1,252	8139,001	8139,255	-0,254	rc,hfs,I,III
	A	4-4	8139,612							
		5-5	8139,942	0,330	8139,836					
		3-3								
$5_{14} - 5_{15}$	E	5-5	12185,046							
		6-6	12185,335	0,289	12185,241					
		4-4				1,863	12185,862	12186,706	-0,844	hfs, I, III
	A	5-5	12186,885							
		6-6	12187,209	0,324	12187,104					
		4-4								
$6_{15} - 6_{16}$	E	6-6	17002,048							
		7-7	17002,387	0,339	17002,275					
		5-5				2,585	17003,137	17005,028	-1,891	hfs, I, III
	A	6-6	17004,658							
		7-7	17004,959	0,301	17004,860					
		5-5								
$7_{16} - 7_{17}$	E			22546,908		3,402	22548,042	22551,572	-3,530	I, III
	A			22550,310						
$8_{17} - 8_{18}$	E	8-8	28753,102							
		9-9	28753,369	0,267	28753,281					
		7-7				4,254	28754,699	28760,790	-6,091	I, III
	A	8-8	28757,374							
		9-9	28757,614	0,240	28757,535					
		7-7								
$8_{26} - 8_{27}$	E			7504,849						
	A			7506,788		1,934	7505,495	7510,015	-4,520	I, III
$9_{27} - 9_{28}$	E			11140,391						
	A			11143,191		2,800	11141,321	11149,239	-7,918	I, III
$10_{28} - 10_{29}$	E			15638,360						
	A			15642,042		3,682	15639,587	15652,422	-12,835	III
$11_{29} - 11_{2,10}$	E			20978,863						
	A			20983,591		4,728	20980,439	21000,041	-19,602	III
$12_{2,10} - 12_{2,11}$	E			27114,693						
	A			27120,502		5,904	27116,633	27144,957	-28,324	III
$13_{3,11} - 13_{2,12}$	E			33975,525						
	A			33982,580		6,955	33977,877	34016,983	-39,106	III
$14_{3,11} - 14_{3,12}$	E			12027,299						
	A			12031,751		4,452	12028,783	12064,037	-35,254	III
$1_{01} - 0_{00}$		1-1	7525,549							
		2-1	7526,492	0,943						
		0-1	7527,952	1,460						
$3_{22} - 2_{21}$		3-2	22578,307							
		4-3	22579,341	1,034						
		2-1	22579,874	0,533						

Tab. 2

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	Γ	$F - F'$	v_{exp} MHz	$\Delta\nu$ HFS MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder v_{exp} MHz	$\Delta\nu$ Tors MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder v_{exp} MHz	v_{ber} MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - v_{\text{ber}}$ MHz	Be- mer- kungen
$4_{13} - 3_{12}$	E				31648,493					
	A				31649,223	0,730	31648,736	31649,424	-0,688	I, III
$4_{04} - 3_{03}$	E				29703,287	0,339	29703,400	29703,882	-0,482	III
	A				29703,626					
$6_{15} - 5_{14}$	E				47237,266	0,990	47237,596	47239,822	-2,226	I, III
	A				47238,256					
$6_{24} - 5_{23}$	E				46296,727	0,842	46297,007	46299,046	-2,039	III
	A				46297,569					
$12_{2,10} - 11_{29}$	E				94689,21	2,03	94689,887	94708,818	-18,931	III
	A				94691,24					
$13_{3,11} - 12_{3,10}$	E				98334,51	1,89	98335,140	98351,531	-16,391	
	A				98336,40					
$13_{49} - 12_{48}$	E				99109,52	2,05	99110,203	99128,829	-18,626	III
	A				99111,57					
$2_{11} - 2_{02}$							13477,867	13477,819	0,048	rc
$3_{12} - 3_{03}$							14836,465	14836,171	0,294	rc
$4_{13} - 4_{04}$	E				16781,574	0,886	16781,869	16781,714	0,155	rc, I, III
	A				16782,460					
$5_{14} - 5_{05}$	E				19411,690	1,360	19412,143	19412,357	-0,214	I, III
	A				19413,050					
$6_{15} - 6_{06}$	E				22818,097	1,995	22818,762	22819,793	-1,031	I, III
	A				22820,092					
$7_{16} - 7_{07}$	E				27060,338	2,818	27061,277	27063,687	-2,410	I, III
	A				27063,156					
$1_{11} - 0_{00}$							19333,500	19333,755	-0,255	rc
$2_{12} - 1_{01}$							26045,006	26045,238	-0,232	rc

Tab. 2. Linien aus dem Mikrowellenspektrum des CH₃SCN im Zustand $v_a v_q = 01$. I, III Linienaufspaltung $\Delta\nu_{\text{Tors}}$ wurde zur Bestimmung des reduzierten Hinderungspotentials s und der Kopplungskonstanten V_c'/F^0 in Tab. 14 verwendet. Sonstige Bezeichnungen wie Tab. 1.

Die Rotationskonstanten des CH₃SCN und CD₃SCN wurden verwendet, um eine r_0 -Struktur zu berechnen. Angenommen wurden einmal der Abstand CN = 1,156 Å, in einer zweiten Rechnung die Abstände CN = 1,156 Å, CH = 1,093 Å und der Winkel SCH = 109,5°. Beide r_0 -Strukturen sind in Tab. 6 zusammen mit den Strukturdaten von NAKAGAWA² und LETT⁴ angegeben. Die erste r_0 -Struktur liegt den weiteren Untersuchungen zugrunde.

Aus der Aufspaltung der HFS-Multipletts, die für die A- und E-Torsionssatelliten praktisch gleich ist (vgl. Tab. 1 und 2), wurden für $v_a v_q = 00$ und $v_a v_q = 01$ die Quadrupolkopplungskonstanten be-

stimmt⁹. Sie sind in Tab. 7 angegeben und sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Schwingungszustand und wegen der gleichen Aufspaltungen unabhängig von der Torsionsspezies A und E.

Das Dipolmoment wurde durch Untersuchung des Stark-Effekts der Linien $2_{12} - 1_{11}$ $M = 1$ und $3_{12} - 3_{03}$ $M = 3$ für den Schwingungszustand $v_a v_q = 00$ bestimmt. Es ist in Tab. 7 angegeben. Zur Auswertung wurde ein Rechenprogramm¹⁰ benutzt, das einen Ausschnitt $J - 1, J, J + 1$ aus der Energiematrix einer starren asymmetrischen Kreisels im elektrischen Feld numerisch diagonalisiert. Der

⁹ Rechenprogramm von G. HERBERICH.

¹⁰ Rechenprogramm von R. PETER.

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	Γ	$F - F'$	v_{exp} MHz	$\Delta\nu$ HFS MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder v_{exp} MHz	$\Delta\nu$ Tors MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ oder v_{exp} MHz	v_{ber} MHz	$\bar{\nu}_{\text{exp}} - v_{\text{ber}}$ MHz	Be- mer- kungen
5 ₁₄ — 5 ₁₅	E				12381,24		3,220	12382,313	12379,405	2,908 II
	A				12384,46					
8 ₁₇ — 8 ₁₈	E				29214,823		7,318	29217,262	29215,817	1,445 II
	A				29222,141					
4 ₁₃ — 3 ₁₂	E				31737,776		1,232	31738,187	31737,560	0,627 II, IV
	A				31739,008					
4 ₀₄ — 3 ₀₃	E				29760,946		0,730	29761,189	29761,338	-0,149 II, IV
	A				29761,676					
4 ₂₂ — 3 ₂₁	E				30544,548		1,165	30544,938	30544,227	0,711 II
	A				30545,713					
6 ₁₅ — 5 ₁₄	E				47367,210		1,780	47367,803	47368,393	-0,590 II, IV
	A				47368,990					
6 ₂₄ — 5 ₂₃	E				46412,066		1,788	46412,662	46412,376	0,286 II, IV
	A				46413,854					
12 _{2,10} — 11 ₂₉	E				94953,35		3,67	94954,573	94969,397	-14,824 II, IV
	A				94957,02					
13 _{3,11} — 12 _{3,10}	E				98549,55		3,41	98550,69	98566,726	-16,04
	A				98552,96					
13 ₄₉ — 12 ₄₈	E				99340,46		3,74	99341,71	99355,742	-14,03 II, IV
	A				99344,20					

Tab. 3. Linien aus dem Mikrowellenspektrum des CH₃SCN im Zustand $v_a v_q = 02$. II, IV Linienaufspaltung $\Delta\nu_{\text{Tors}}$ wurde zur Bestimmung des reduzierten Hinderungspotentials s und der Kopplungskonstanten V_c'/F^0 in Tab. 1 verwendet. Sonstige Bezeichnungen wie Tab. 1.

	CH ₃ SCN		CD ₃ SCN	
	$v_a = 0$	$v_a = 0$	$v_a = 0$	$v_a = 0$
	$v_q = 0$	$v_q = 1$	$v_q = 2$	$v_q = 0$
A GHz	15,787030	15,978013	16,182395	13,202524
	$\pm 0,00007$	$\pm 0,00013$	$\pm 0,049$	$\pm 0,001$
B GHz	4,155558	4,170558	4,184961	3,807902
	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00004$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,000003$
C GHz	3,354153	3,355742	3,357262	3,067512
	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00004$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,000003$
(A+C)/2 GHz	9,570592	9,666878	9,769828	8,135018
(A-C)/2 GHz	6,216438	6,311136	6,412566	5,067506
χ	-0,871083	-0,870892	-0,870925	-0,853841
I_a AMU Å ²	32,021919	31,639166	31,239566	38,290481
I_b AMU Å ²	121,65177	121,21423	120,79706	132,75841
I_c AMU Å ²	150,71793	150,64656	150,57836	164,80164

Tab. 4. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente des CH₃SCN und CD₃SCN. Spalte 1 und Spalte 2 optimalisierend berechnet mit Linien rc aus Tab. 1 und 2. Spalte 3 optimalisierend berechnet mit Linien (a-Übergänge) aus ², Tab. VII, Spalte 4 ⁷. Umrechnungsfaktor $5,05531 \cdot 10^5$ MHz AMU Å.

¹¹ F. A. MILLER u. W. B. WHITE, Z. Elektrochem. **64**, 701 [1960].

¹² R. P. HIRSCHMANN, R. N. KNISELEY u. V. A. FASSEL, Spectrochim. Acta **20**, 809 [1964].

Stark-Effekt der Linie 2₁₂ — 1₁₁ $M = 1$ ist praktisch von μ_b unabhängig, der der Linie 3₁₂ — 3₀₃ $M = 3$ ist von μ_b und μ_a abhängig.

Die folgende Analyse der Torsionsfeinstruktur der Rotationslinien (Tab. 1 – 3, Spalte 3) im Torsionsgrundzustand $v_a = 0$, und den Schwingungszuständen $v_q = 0$, $v_q = 1$, $v_q = 2$ benutzt eine Information aus dem Schwingungsspektrum, die Frequenz der Biegeschwingung CSC, in deren angeregten Zuständen die Rotationsspektren gemessen wurden.

Das Schwingungsspektrum wurde untersucht von MILLER und WHITE ¹¹, HIRSCHMANN, KNISELEY und FASSEL ¹², MORITZ ¹³, LETT und FLYGARE ⁴ und CROWDER ¹⁴. Es wurde die Messung im Gaszustand von CROWDER mit der Mittenfrequenz der Bande von 171 cm^{-1} übernommen. Die Messungen in der flüssigen Phase ¹¹ ergaben 190 cm^{-1} . Abb. 1 gibt das Termschema der niederfrequenten Schwingungen.

¹³ A. G. MORITZ, Spectrochim. Acta **22**, 1021 [1966].

¹⁴ G. A. CROWDER, J. Mol. Spectr. **23**, 108 [1967].

		CH ₃ SCN	
		$v_\alpha = 0$	$v_q = 0$
<i>A</i>	GHz	15,787077	15,977673
<i>B</i>	GHz	4,155613	4,170593
<i>C</i>	GHz	3,354103	3,355699
(<i>A</i> + <i>C</i>)/2 GHz		9,570590	9,666686
(<i>A</i> - <i>C</i>)/2 GHz		6,216487	6,310987
χ		-0,871067	-0,870877
$d_J \cdot 10^6$ GHz		12,16	13,77
$d_{JK} \cdot 10^6$ GHz		276,7	170,0
$d_K \cdot 10^6$ GHz		548,8	683,1
$d_{WJ} \cdot 10^6$		-3,86	-4,26
$d_{WK} \cdot 10^6$		-59,04	-28,46

Tab. 5. Rotationskonstanten und Zentrifugalaufweitungsparameter nach WATSON⁸ aus einer Analyse aller Linien von Tab. 1 und Tab. 2.

SC(H ₃) Å	1,806	1,811	(1,818)	(1,820)
SC Å	1,702	1,694	1,689	1,684
CN Å	(1,156)	(1,156)	(1,157)	(1,156)
CH Å	1,077	(1,093)	(1,091)	(1,093)
χ_{CSC} °	99,1	99,4	99,6	99,9
χ_{SCH} °	110,5	(109,5)	(109,5)	
χ_{HCH} °				109,5
λ_a	-0,495			
λ_b	0,869			

Tab. 6. r_0 -Strukturen für Methylthiocyanat. In Klammern gesetzte Zahlen sind Annahmen. Spalte 1 berechnet mit Rotationskonstanten von CH₃SCN und CD₃SCN aus Tab. 4 bei Variation von fünf Strukturparametern. Spalte 2 berechnet mit Variation von drei Strukturparametern. Spalte 3 Strukturparameter nach⁴ aus Rotationskonstanten des CH₃SCN. Spalte 4 Strukturparameter nach² aus Rotationskonstanten des CH₃SCN. λ_g Richtungskosinus zwischen Hauptträgheitsachse *g* und Symmetrieebene der Methylgruppe.

v_α	v_q	χ_{aa} MHz	χ_{bb} MHz	χ_{cc} MHz	μ_a D	μ_b D
0 0	-3,20	2,02	1,18	4,11	0,39	
	$\pm 0,06$	$\pm 0,09$	$\pm 0,09$	$\pm 0,08$	$\pm 0,1$	
	-3,13	2,19	0,94	-	-	
	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$			
0 1	-3,16	1,99	1,17	4,03	~ 0	
	$\pm 0,07$	$\pm 0,11$	$\pm 0,11$			

Tab. 7. Quadrupolkopplungskonstanten und Dipolmomentkomponenten. Zweite Zeile nach⁴, dritte Zeile nach².

I_a° AMUÅ ²	32,021919	I'_a AMUÅ ² rad ⁻¹	-13,671	I''_a AMUÅ ² rad ⁻²	9,515
I_b° AMUÅ ²	121,65176	I'_b AMUÅ ² rad ⁻¹	36,663	I''_b AMUÅ ² rad ⁻²	19,399
I_c° AMUÅ ²	150,71791	I'_c AMUÅ ² rad ⁻¹	22,992	I''_c AMUÅ ² rad ⁻²	38,913
λ_a°	-0,4954	I'_{ab} AMUÅ ² rad ⁻¹	-31,276	I''_{ab} AMUÅ ² rad ⁻²	1,731
λ_b°	0,8689	λ'_a rad ⁻¹	-0,5908		
I_a° AMUÅ ²	(3,212)	λ'_b rad ⁻¹	-0,3405		

Tab. 8. Strukturgrößen aus dem Tensor (I.17).

¹⁵ H. DREIZLER, Z. Naturforsch. 23a, 1077 [1968]; im folgenden mit I bezeichnet.

Vereinfachend wird angenommen, daß die Schwingungsform die einer reinen Biegeschwingung nur mit einer Deformation des Winkels CSC ist. Die Normalkoordinatenanalyse von LETT und FLYGARE⁴ ergab eine beträchtliche Mischung der CSC- und SCN-Biegeschwingungen in der Symmetrieebene, so daß die Form der Schwingung bei 171 cm⁻¹ nicht nur mit einer Deformation des CSC-Winkels beschrieben werden sollte. Eine Untersuchung für diesen Fall ist begonnen.

Eine weitere Annahme steckt in der Verwendung der r_0 -Struktur aus Tab. 6, Spalte 1. Diese r_0 -Struktur liegt Abb. 1 in¹⁵ zugrunde. Für die Analyse sollte die r_e -Gleichgewichtsstruktur bekannt sein. Hier wird also vorausgesetzt, daß r_0 - und r_e -Struktur hinreichend übereinstimmen.

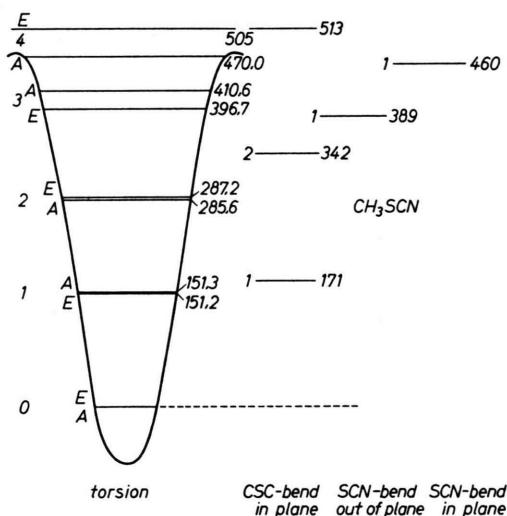


Abb. 1. Termschema der niederfrequenten Schwingungen des CH₃SCN.

Die folgende Analyse basiert auf den Ausführungen in¹⁵. Unter den genannten Annahmen über Struktur und Schwingungsform wurden die Größen des Tensors (I.17) berechnet (Tab. 8). Dabei sind

I_a° AMUÅ ²	32,021919	I'_a AMUÅ ² rad ⁻¹	-13,671	I''_a AMUÅ ² rad ⁻²	9,515
I_b° AMUÅ ²	121,65176	I'_b AMUÅ ² rad ⁻¹	36,663	I''_b AMUÅ ² rad ⁻²	19,399
I_c° AMUÅ ²	150,71791	I'_c AMUÅ ² rad ⁻¹	22,992	I''_c AMUÅ ² rad ⁻²	38,913
λ_a°	-0,4954	I'_{ab} AMUÅ ² rad ⁻¹	-31,276	I''_{ab} AMUÅ ² rad ⁻²	1,731
λ_b°	0,8689	λ'_a rad ⁻¹	-0,5908		
I_a° AMUÅ ²	(3,212)	λ'_b rad ⁻¹	-0,3405		
				G^{-1} AMUÅ ² rad ⁻²	28,911

die xyz -Koordinaten mit den cba -Koordinaten identisch. Die Vorzeichenkonvention für q ist : q ist positiv für eine Vergrößerung des Winkels CSC. Auf Grund der Annahme über die Struktur sind die Trägheitsmomente I_g^0 identisch mit denen aus Tab. 4 für $v_a v_q = 00$. Ebenso sind die λ_g^0 der r_0 -Struktur entnommen. I_a wurde von NAKAGAWA² übernommen.

Die Inversion des Tensors (I.17) ergab die Werte der Größen im Tensor (I.26) (Tab. 9). Mit Tab. 9 sind alle Größen bereitgestellt, die im Hamilton-Operator (I.36) auftreten und die durch Molekülstruktur, Atommassen und Schwingungsform bestimmt sind.

Bevor eine Analyse der Torsionsfeinstruktur mit einem effektiven Rotationsoperator (I.58) ausgeführt wird, soll festgestellt werden, welche Terme $[P_c^a, P_b^b, P_a^c]$ zur Interpretation notwendig sind. Da die Struktur von (I.58) die gleiche ist, wie die eines effektiven Rotationsoperators eines Molekülmodells mit nur einem Torsionsfreiheitsgrad,

$$H_{\text{eff}} = A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 \\ + \sum_{n=1}^{\infty} W_{vq}^{(n)}(s) \left(\lambda_a \frac{I_a}{I_a} P_a + \lambda_b \frac{I_a}{I_b} P_b + \lambda_c \frac{I_a}{I_c} P_c \right)^n \quad (\text{mit } \lambda_c = 0) \quad (1)$$

konnte ein für dieses Modell vorhandenes Rechenprogramm¹⁶ verwendet werden. Es stellte sich heraus, daß allein die quadratischen Terme P_a^2 und P_b^2 ausreichen, um die Torsionsfeinstruktur der Zustände $v_a = 0, v_q = 0, 1, 2$ etwa im Rahmen der Meßgenauigkeit wiederzugeben. Für die Zustände $v_a = 1, v_q = 0, 1$ ist die Situation komplizierter. Diese Anpassung war aber nur möglich, wenn man außer dem reduzierten Potential s auch noch den Richtungskosinus λ_a variierte. I_a wurde konstant gehalten. Es wurden die Rotationskonstanten des jeweiligen Zustandes verwendet (Tab. 4). Die Ergebnisse sind in Tab. 10 wiedergegeben. Die Ergebnisse der

Optimalisierung von s bei festgehaltenem λ_a sind in Tab. 11 zum Vergleich angegeben. Die mittlere Abweichung zwischen gemessener und gerechneter Torsionsfeinstruktur ist deutlich größer. Tab. 12 gibt Rechnungen mit dem optimalen s und λ_a des Zustandes $v_a v_q = 00$ aus Tab. 10 für die Zustände $v_a v_q = 01$ und 02. Die Torsionsfeinstruktur dieser Zustände ist mit diesen Werten nicht zu interpretieren.

Das für die weitere Analyse wichtige Ergebnis ist, daß sich die Torsionsfeinstruktur allein mit den Summanden P_a^2 und P_b^2 des effektiven Rotations-

v_a	v_q	0	0	0	1	0	2
Liniensatz		I	V	I	III	IV	II
Linienzahl	13	25	13	22	6	9	
J_{\max}	9	17	9	14	6	13	
s_{opt}	44,35	44,39	41,95	42,01	38,82	38,83	
λ_a^{opt}	-0,538	-0,548	-0,316	-0,327	0,0	0,0	
ϑ_{opt}	57,45	56,75	71,60	70,92	90,0	90,0	
δ kHz	25	86	23	77	75	71	
Δ kHz	1250	1600	2000	2630	2160	2750	
δ/Δ	0,020	0,053	0,012	0,029	0,035	0,026	
s_{opt}			40,65	40,07	36,36	36,55	
ϑ			57,45	57,45	57,45	57,45	
δ kHz			273	322	119	126	
Δ kHz			2000	2630	2160	2750	
δ/Δ			0,157	0,122	0,060	0,046	
s			44,36	44,36	44,36	44,36	
ϑ			57,45	57,45	57,45	57,45	
δ kHz			940	1412	1642	2224	
Δ kHz			2000	2630	2160	2750	
δ/Δ			0,47	0,54	0,76	0,81	

Tab. 10-12.

Tab. 10 (oben). Auswertung der Torsionsfeinstruktur nach einem Modell ohne Schwingungsfreiheitsgrad. s und λ_a wurde optimalisiert. Die Linienauswahl ist in Tab. 1 bis 3 angegeben. ϑ Winkel zwischen a -Achse und Symmetrieachse der Methylgruppe. $\lambda_a = \cos \vartheta$; $\delta = |\Delta r_{\text{ber}} - \Delta r_{\text{exp}}|$; $\Delta = \Delta r_{\text{exp}}$. Tab. 11 (mitte). Auswertung der Torsionsfeinstruktur nach einem Modell ohne Schwingungsfreiheitsgrad. s wurde bei festgehaltenem $\lambda_a = \cos \vartheta$ optimiert.

Tab. 12 (unten). Berechnung der Torsionsfeinstruktur mit festem s und $\lambda_a = \cos \vartheta$.

A° GHz	15,787030	A' GHz rad $^{-1}$	7,701	A'' GHz rad $^{-2}$	-0,044
B°	4,155558	B'	-1,467	B''	0,429
C°	3,354153	C'	-0,512	C''	-0,643
D_{ab}°	-0,188	D'_{ab}	0,004	D''_{ab}	7,509
Q_a°	-8,185	Q'_a	-9,784	Q''_a	-1,488
Q_b°	3,778	Q'_b	-4,623	Q''_b	-1,796
F°	164,7	F'	4,380	F''	8,484
		W'	0,002	W'''	0,850
				$M/2$ GHz rad 2	17,48

Tab. 9. Strukturgrößen aus dem Tensor (I.26) und Koeffizienten des Hamilton-Operators (I.36).

¹⁶ Rechenprogramm von H. D. RUDOLPH.

Störsumme	Ordnung der v. Vleck Tr.	Potenz von q
$4 Q_g Q_g, p_x; p_x/\Delta$	2	0
$4 Q'_g Q'_g, p_x q; p_x q/\Delta$	2	2
$4 Q_g Q'_g, F' p_x; p_x q; p_x^2 q/\Delta \Delta'$	3	2
$4 Q_g Q'_g, p_x; p_x q^2/\Delta$	2	2
$4 Q_g Q_g, F'' p_x; p_x; p_x^2 q^2/\Delta \Delta'$	3	2
$4 Q_g Q_g, F'^2 p_x; p_x; p_x^2 q; p_x^2 q/\Delta \Delta' \Delta''$	4	2
$4 Q_g Q'_g, V'_c p_x; p_x q; (1 - \cos 3\alpha) q/\Delta \Delta'$	3	2
$4 Q_g Q_g, F' V'_c p_x; p_x; p_x^2 q; (1 - \cos 3\alpha) q/\Delta \Delta' \Delta''$	4	2
$4 Q'_g Q'_g, F' V'_c p_x q; p_x q^2; p_x q; (1 - \cos 3\alpha) q/\Delta \Delta' \Delta''$	4	4
$4 Q_g Q'_g, V'^2 p_x; p_x; (1 - \cos 3\alpha) q; (1 - \cos 3\alpha) q/\Delta \Delta' \Delta''$	4	2
$4 Q'_g Q'_g, V'^2 p_x q; p_x q; (1 - \cos 3\alpha) q; (1 - \cos 3\alpha) q/\Delta \Delta' \Delta''$	4	4
$A' V'^3 q; (1 - \cos 3\alpha) q; (1 - \cos 3\alpha) q; (1 - \cos 3\alpha) q/\Delta \Delta' \Delta''$	4	4

Tab. 13. Wichtigste Störsummen des Operators (I.36) für CH_3SCN ; $v_a v_q = 00, 01, 02$. Störsummen kleiner als ein Prozent der größten sind weggelassen. Zur Schreibweise der Störsummen vgl. (I.57).

operators wiedergeben läßt, wenn man deren Koeffizienten mit dem Schwingungszustand ändert. Den in Tab. 10 angegebenen Werten von s und ϑ kommt für die Zustände $v_a v_q = 01$ und 02 kaum eine reale Bedeutung zu.

Im nächsten Schritt werden die Koeffizienten $K_{v_a v_q}^{(002)}(s, \omega)$ und $K_{v_a v_q}^{(020)}(s, \omega)$, die Funktionen von V_c'/F^0 sind, bestimmt. Dazu wurden für $s = 44,4$ und $\omega = 171 \text{ cm}^{-1}$ alle Störsummen (I.57) bis vierter Ordnung für die Zustände $v_a v_q = 00, 01, 02$ berechnet, die zu den Koeffizienten von P_a^2 und P_b^2 beitragen (Rechenprogramm in I beschrieben). Von den vielen möglichen Störsummen gibt nur eine beschränkte Anzahl wesentliche Beiträge. Insbesondere wurde numerisch festgestellt, daß eine Störsumme um so kleiner wird, je höher die Potenz des Operators q in den Matrixelementen im Zähler der Störsummen ist. Die wichtigsten Störsummen sind in Tab. 13 angegeben. Störsummen, die kleiner als ein Prozent der größten sind, wurden nicht aufgeführt. Mit den Differenzen der Koeffizienten für A- und E-Spezies

$$\delta A^{(1)} = K_{001}^{(002)} - K_{011}^{(002)}, \quad \delta B^{(1)} = K_{001}^{(020)} - K_{011}^{(020)},$$

die beide Polynome in V_c'/F^0 sind, wurde versucht, mit Variation von V_c'/F^0 bei festgehaltenem s und ω die Torsionsfeinstruktur des Zustandes $v_a v_q = 01$ optimal wiederzugeben. Abb. 2 gibt den relativen Fehler, gebildet als Quotient $|\Delta\nu_{\text{ber}} - \Delta\nu_{\text{exp}}| / \Delta\nu_{\text{exp}}$. Fast unabhängig von der Linienauswahl I oder III ergibt sich ein Optimum bei $V_c'/F^0 = -21,2$. Mit den Differenzen

$$\delta A^{(0)} = K_{000}^{(002)} - K_{010}^{(002)}, \quad \delta B^{(0)} = K_{000}^{(020)} - K_{010}^{(020)},$$

die ebenfalls beide Polynome in V_c'/F^0 sind, wurde für $V_c'/F^0 = 10, 20, 30$ die Torsionsfeinstruktur des Zustandes $v_a v_q = 00$ berechnet. Sie ist praktisch unabhängig von V_c'/F^0 . Die mittlere Abweichung ist, wie in Tab. 10 gezeigt, 29 kHz bei Linienwahl I und 86 kHz bei Linienwahl V.

Damit zeigt sich ein wichtiges Ergebnis: Der Grundzustand $v_a v_q = 00$ ist von der Wechselwirkung Torsion – Schwingung nicht feststellbar beeinflußt. Es ist hinreichend genau, s aus dem Grundzustand zu bestimmen. Die Bestimmung von V_c'/F^0 und s ist entkoppelt.

Mit den Differenzen

$$\delta A^{(2)} = K_{002}^{(002)} - K_{012}^{(002)}, \quad \delta B^{(2)} = K_{002}^{(020)} - K_{012}^{(020)}$$

wurde die Torsionsfeinstruktur des Zustandes $v_a v_q = 02$ optimalisierend berechnet. Abb. 2 gibt den relativen Fehler. Nahezu unabhängig von der

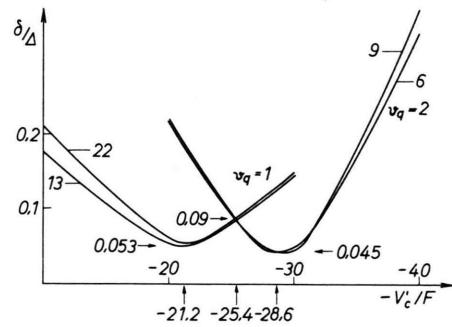


Abb. 2.

Relative mittlere Frequenzablage $|\Delta\nu_{\text{ber}} - \Delta\nu_{\text{gem}}| / \Delta\nu_{\text{gem}}$ für die Zustände $v_a v_q = 01$ und 02 bei einem reduzierten Hinderungspotential $s = 44,4$, einer Schwingungsfrequenz von $\omega = 171 \text{ cm}^{-1}$ und variablem V_c'/F^0 .

Linienwahl II und IV ergibt sich ein Optimum bei $V_c'/F^0 = -28,6$, das sich von dem des Zustandes $v_a v_q = 01$ unterscheidet.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, gibt aber ein $V_c'/F^0 = -25,4$ beide Zustände $v_a v_q = 01, 02$ noch mit einem relativen Fehler von etwa 9% wieder. Bei der Wertung dieses Ergebnisses sollte man bedenken, daß nur ein zusätzlicher Parameter V_c'/F^0 eingefügt wurde. In Tab. 14 sind die Ergebnisse der Analyse zusammengefaßt.

s	44.4 ± 0.2
ϑ	57.45
V_3 cal/mol	1569 ± 10
F^0 GHz	164.7
I_z AMU \AA^2	$(3,212)$
V_c/F^0 rad $^{-1}$	-25.4 ± 5
V_c GHz rad $^{-1}$	-4183
V_c cal/mol · rad	-399

Tab. 14. Ergebnis der Analyse der Torsionsfeinstruktur von Rotationslinien in verschiedenen schwingungsangeregten Zuständen.

Für eine kritische Betrachtung der Ergebnisse muß man an die folgenden Voraussetzungen erinnern:

- Der Hamilton-Operator (I.36) enthält für den Schwingungsanteil nur ein harmonisches Potential. Die Einführung eines anharmonischen Potentials mit einem neuen Parameter ist möglich und soll durchgeführt werden, wenn mehr experimentelle Information mit anderen $v_a v_q$ -Zuständen zur Verfügung steht.
- Die Molekülstruktur, die der Untersuchung zugrunde liegt, ist eine r_0 -Struktur.
- Als Schwingungsform wurde eine reine Biegeschwingung CSC vorausgesetzt.
- Die van Vleck-Transformation wurde nur bis zur vierten Ordnung ausgeführt. Die Abschätzung des Einflusses höherer Näherungen ist eine umfangreiche Aufgabe.
- Die Nennerkorrektur^{17, 18} wurde vernachlässigt. Die Ermittlung der Beiträge ist numerisch aufwendig. Sie wird zur Zeit durchgeführt.

¹⁷ D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

Terme im effektiven Operator mit $P_a P_b + P_b P_a$ können einen Einfluß auf das Ergebnis haben, da sie die Größen $\delta A^{(n)}$, $\delta B^{(n)}$ verändern, wenn man durch eine Drehtransformation diese gemischten Terme zum Verschwinden bringt. Es wurde aber festgestellt, daß der Einfluß vernachlässigbar ist.

Die Betrachtung der Störsummen in Tab. 13 lehrt noch, daß nur die Teile des Störoperators mit Q_g^0 , Q_g' , Q_g'' , F^0 , F' , F'' außer V_c' wesentliche Beiträge liefern. Die Störsumme in der letzten Zeile von Tab. 13 ist vernachlässigbar. Damit hat man genau die gleichen Größen, die bei einem Modell mit nur einem Torsionsfreiheitsgrad außer s die Torsionsfeinstruktur bestimmen, nämlich Q_g und F .

Es wurde versucht, die Niveaus $v_a v_q$ herauszufinden, die die größten Beiträge zu den Störsummen liefern. Die Ordnung der Störsummen ≥ 2 und die Vielfalt der Störoperatoren verhindert aber eine klare Aussage. Man kann nur summarisch sagen, daß die Wechselwirkung zwischen den Niveaus $v_a v_q = 01$ und 10 (vgl. Abb. 1) einen wesentlichen Beitrag bringt.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß es beim CH₃SCN möglich war, die Torsionsfeinstruktur in verschiedenen Schwingungszuständen mit einem Modell mit drei Rotations-, einem Torsions- und einem Schwingungsfreiheitsgrad näherungsweise zu deuten. Der Grundzustand wird von der Schwingung unmerklich beeinflußt, ist also gut zur Bestimmung des Hinderungspotentials geeignet. Für ihn allein genügt das Modell ohne Schwingungsfreiheitsgrad.

Wir danken Herrn Dr. H. D. RUDOLPH und Herrn Dr. D. SUTTER, Freiburg, und Prof. Dr. P. FAVERO und Herrn Dr. A. GUARNIERI, Bologna, für viele Diskussionen. Die Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und dem Centro Nazionale delle Richerche, Rom. Die numerischen Arbeiten konnten dankenswerter Weise in den Rechenzentren der Universitäten Freiburg und Bologna durchgeführt werden.

¹⁸ D. STELMAN, J. Chem. Phys. **41**, 2111 [1964].