

# Zum Rotations-Zeeman-Effekt in Molekülen mit annähernd frei drehbaren Methylgruppen

L. Engelbrecht, D. Sutter und H. Dreizler

Abt. Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie, Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **28 a**, 709–713 [1973]; eingegangen am 18. Januar 1973)

*Rotational Zeeman Effect of Molecules with Low Methyl Barriers. I. Nitromethane*

The rotational Zeeman effect of  $\text{CH}_3\text{—NO}_2$ , a molecule with a very low barrier to internal rotation has been studied at field strengths up to 25 kG. From the Zeeman splittings of rotational transitions in excited torsional states the “ $g$ -value of the methyl-group” was determined to be  $g_a = +0.347 \pm 0.002$ . This comparatively high value indicates that in nitromethane valence electrons are shifted from the C—H-bond region towards the  $\text{NO}_2$ -group, an explanation which is backed by the results of CNDO/2 and INDO-calculations.

Das Zeeman-Mikrowellenspektrum von Nitromethan ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) weist gegenüber den bisher hinsichtlich ihres Rotations-Zeeman-Effekts untersuchten Molekülen charakteristische Unterschiede auf. Das sehr geringe Hinderungspotential von nur 6,03 cal/Mol<sup>1</sup> für die interne Rotation der Methylgruppe bewirkt eine starke Abhängigkeit der magnetischen Aufspaltung vom internen Rotationszustand. Während sich die Aufspaltungen im Grundzustand der internen Rotation ( $m=0$ ) entsprechend dem Modell eines starren asymmetrischen Kreisel berechnen lassen, überwiegen in den höher angeregten Zuständen Terme, die aus der internen Rotation herrühren.

Die klassische Hamilton-Funktion eines Moleküls mit fast freier interner Rotation („Torsion“) einer Methylgruppe wurde von Sutter und Guarnieri<sup>2</sup> an-

gegeben. Aus dieser Hamilton-Funktion [Gl. (19) in<sup>2</sup>] läßt sich im Rahmen eines Punktladungsmodells ein „phänomenologischer“ Hamilton-Operator  $\tilde{H}$  für das Torsions-Rotations-Problem im äußeren Magnetfeld gewinnen. Hierzu ersetzt man das reale Molekül durch ein „Punktladungs-Massenpunkt-Modell“, d. h. man ersetzt in den Ausdrücken (19 b) bis (19 f) von Anm.<sup>2</sup> die Kernladungen,  $+Z_n|e|$ , durch effektive Ladungen  $q_n$  und vernachlässigt die Elektronenoperatoren. Das im feldfreien Fall experimentell bestimmte Hinderungspotential  $V(\alpha)$  wird übernommen. Man erhält so unter Berücksichtigung der speziellen Symmetrie des Nitromethans folgenden Ausdruck, bei dem der Einfachheit halber angenommen wurde, das Magnetfeld weise in Richtung der raumfesten  $Z$ -Achse.

$$\tilde{H} = \frac{1}{2I_a r} p_a^2 + V(\alpha) + \frac{1}{2} \frac{1}{I_{aa} r} p_a^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{I_{bb}} p_b^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{I_{cc}} p_c^2 - \frac{1}{I_{aa} r} p_a p_a \quad (1 a)$$

$$- \frac{\mu_0}{2} H_z \left\{ \frac{1}{r} \left[ g_{aa} - \frac{I_a}{I_{aa}} g_a \right] (\varphi_{aZ} J_a + J_a \varphi_{aZ}) + g_{bb} (\varphi_{bZ} J_b + J_b \varphi_{bZ}) \right. \\ \left. + g_{cc} (\varphi_{cZ} J_c + J_c \varphi_{cZ}) + \frac{1}{r} [g_a - g_{aa}] (j_a \varphi_{aZ} + \varphi_{aZ} j_a) \right\} \quad (1 b)$$

$$- \frac{1}{2} H_z^2 \{ \chi_{aa} \varphi_{aZ}^2 + \chi_{bb} \varphi_{bZ}^2 + \chi_{cc} \varphi_{cZ}^2 \} - \mu^{14N} \cdot \mathbf{H} + \mathcal{H}_Q. \quad (1 c, 1 d)$$

Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung (vgl. auch Anm.<sup>2</sup>):

$p_a = \hbar J_a = a$ -Komponente des Drehimpulsoperators und zyklisch).

$\varphi_{aZ}$  = Richtungscosinus zwischen der kerngerüstfesten  $a$ -Achse und der raumfesten  $Z$ -Achse (entsprechend die übrigen Achsenpaarungen).

$p_a = \hbar j_a$  = Operator zum Gesamtdrehimpuls der Methylgruppe um ihre Figurenchse.

$I_{aa} = \sum_n M_n (b_n^2 + c_n^2)$  = Hauptträgheitsmoment um die  $a$ -Achse des Trägheitstensors. Die  $n$ -Summation läuft über sämtliche Punktmassen des Modells (und zyklisch).

$a_n, b_n, c_n$  = Koordinaten des  $n$ -ten Massenpunkts bez. des Hauptachsensystems des Trägheitstensors.  
 $I_a = \sum_t M_t (b_t^2 + c_t^2)$  = Trägheitsmoment des Teilkrei-

Sonderdruckanforderungen an L. Engelbrecht, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sels um seine Figurenachse. Die  $t$ -Summation läuft nur über die Massenkpunkte des Teilkreisels.

$$r = (1 - I_a/I_{aa}),$$

$M_P$  = Protonenmasse,

$e$  = Betrag der elektrischen Elementarladung,

$\mu_0 = e \hbar / 2 M_P c$  = Kernmagneton,

$q_n$  = elektrische Ladung des  $n$ -ten Massenkpunktes.

$$\begin{aligned} g_{aa} &= (M_P/e) \frac{\sum_n q_n (b_n^2 + c_n^2)}{I_{aa}}; & g_{cc} &= (M_P/e) \frac{\sum_n q_n (a_n^2 + b_n^2)}{I_{cc}}, \\ g_{bb} &= (M_P/e) \frac{\sum_n q_n (c_n^2 + a_n^2)}{I_{bb}}; & g_a &= (M_P/e) \frac{\sum_t q_t (b_t^2 + c_t^2)}{I_a}. \\ \chi_{aa} &= -\frac{1}{4c^2} \frac{1}{r} \left\{ \frac{(\sum_n q_n (b_n^2 + c_n^2))^2}{I_{aa}} - 2 \frac{(\sum_n q_n (b_n^2 + c_n^2)) (\sum_t q_t (b_t^2 + c_t^2))}{I_{aa} I_a} + \frac{(\sum_t q_t (b_t^2 + c_t^2))^2}{I_a} \right\}, \\ \chi_{bb} &= -\frac{1}{4c^2} \frac{(\sum_n q_n (c_n^2 + a_n^2))^2}{I_{bb}}; & \chi_{cc} &= -\frac{1}{4c^2} \frac{(\sum_t q_n (a_n^2 + b_n^2))^2}{I_{cc}}, \end{aligned}$$

Die Terme (1 d) entsprechend der potentiellen Energie des  $^{14}\text{N}$ -Kernes im Magnetfeld bzw. im elektrischen Innenfeld des Moleküls am Kernort [Kern-Zeeman-Effekt, Quadrupolwechselwirkung. Im einzelnen vgl. hierzu Gl. (3) und (6) in Anm. <sup>3</sup>].

Obwohl die Ausdrücke, die man in diesem Punktladungsmodell z. B. für die Suszeptibilitäten erhält, etwa um den Faktor  $10^3$  kleiner als die wahren Werte sind\*, glauben wir, daß (1) in seiner formalen Struktur einen guten Näherungsoperator zur Analyse der Zeeman-Aufspaltung der Torsions-Rotations-Übergänge in einem äußeren Magnetfeld darstellt. [Da die elektronischen Eigenfunktionen parametrisch vom Torsionswinkel abhängen und da weiter in den in Gl. (19), Anm. <sup>2</sup>, auftretenden Operatoren  $L_b^T$  und  $L_c^T \sin \alpha$  und  $\cos \alpha$  explizit auftreten, sind die effektiven  $g$ -Faktoren und  $\chi$ -Werte jedoch in Strenge Funktionen von  $\alpha$ !]

Die Messungen wurden an der bei Sutter beschriebenen Apparatur<sup>3</sup> durchgeführt, die aus einem konventionellen 33 kHz-Stark-Effekt modulierten Spektrographen in Verbindung mit einem großen Elektromagneten besteht.

Aus den Arbeiten von Tannenbaum et al.<sup>1</sup> ( $m \neq 0$ ) und Cox und Waring<sup>4</sup> ( $m = 0$ ) ist das Nitromethan-

spektrum bis ca. 40 GHz ausreichend bekannt\*\*. In Tab. 1 sind die Eigenschaften der von uns untersuchten Übergänge zusammengefaßt. Sie enthält fast alle bisher identifizierten Übergänge und drei mit einem „n“ gekennzeichnete bisher unbekannte Linien. Es fehlen in ihr lediglich einige  $m = 0$ -Linien (vgl. Anm. <sup>4</sup>), deren Zeeman-Muster nicht gut auflösbar waren, sowie die Übergänge  $J = 0 \rightarrow J = 1$ ,  $K_- = 0$ ,  $m = 2, 4, 6$  (vgl. Anm. <sup>4</sup>), deren Frequenz zwar auf Grund der Zentrifugalaufweitung von der Frequenz des Übergangs  $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ ,  $m = 0$  verschieden sind, deren Zeeman-Muster aber mit dem Zeeman-Muster des Übergangs  $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ ,  $m = 0$  übereinstimmen (Zentrifugaleffekte beeinflussen die Zeeman-Muster erst in höherer Ordnung\* und sind im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht feststellbar. Es wurde daher auch für die Aufstellung des Zeeman-Anteils im Hamilton-Operator darauf verzichtet, das Modell vom starren Rumpf und starrer Methylgruppe zu verlassen).

Die Linien sind entsprechend ihrem spektroskopischen Verhalten in drei Gruppen eingeteilt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Näherungsoperators (1), der zur besseren Wiedergabe der Absolutwerte der Übergangsfrequenzen

\* Die modellmäßig berechneten  $\chi$ -Werte liegen in der Größenordnung des Kernanteils zu den Suszeptibilitäten [vgl. Gl. (A1, 3i) in Ref. <sup>3</sup>].

\*\*  $m$  ist die Drehimpulsquantenzahl der Methylgruppe im Grenzfall der unbehinderten internen Rotation. Sie wird als „fast gute Quantenzahl“ (sehr niedriges Hinderungspotential) zur Kennzeichnung der Niveaus verwendet (vgl. auch Anm. <sup>4</sup>).

\* Die augenblicklich laufende Untersuchung des Nitromethan- $^{15}\text{N}$ -Isotops, bei dem wegen fehlender Quadrupolhyperfeinstruktur eine höhere experimentelle Auflösung möglich ist, zeigt allerdings für  $m$ -Werte  $\geq 8$  eine meßbare Abhängigkeit der Zeeman-Muster vom internen Rotationszustand, die nicht mit dem einfachen Hamilton-Operator (1) mit von  $m$  unabhängigen  $g$ - und  $\chi$ -Faktoren erklärbar ist.

Tab. 1. Untersuchte Übergänge des Nitromethans.

Gruppe	Übergang (i)	Linien- schwer- punkt (ii) (MHz)	Spezies (iii) bzg. D <sub>6h</sub>	Stark-Effekt, Linienbreite	Zeeman-Muster (iv)
I	$m=0$ $J_K \rightarrow K_+ - J'_K K'_+$				
	$0_0 \rightarrow 1_0$	16420,05 <sup>b</sup>	A	Quadratischer Stark- Effekt; Halbwerts- breite aufgelöster Linien $\approx 120$ kHz bei $p < 1$ mTorr.	Typische Aufspaltung eines asymmetrischen Kreiseis mit Quadrupolkern; Aufspal- tungen unabhängig von $m$ ; ca. 50 aufgelöste Zeeman- Komponenten.
	$1_0 \rightarrow 2_0$	30037,32 <sup>a</sup>			
	$2_0 \rightarrow 2_2$	23329,10 <sup>a</sup>			
	$3_0 \rightarrow 3_2$	31053,18 <sup>a</sup>			
	$4_2 \rightarrow 4_2$	22699,97 <sup>a</sup>			
	$J: 1 \rightarrow 2, K_- = 0$		E		
	$ m $				
	2	32959,76 <sup>b</sup>			
	4	32858,18 <sup>b</sup>			
	6	32826,84 <sup>b</sup>			
	8 <sup>n</sup>	32801,04 <sup>b</sup>			
II	$J: 1 \rightarrow 2,  K  = 1$ $\text{sgn}(K m)  m  \delta$ (v)		A	Quadratischer Stark- Effekt, jedoch für $M_J = \pm 1$ sehr schnell; Halbwertsbreite $\approx 300$ kHz.	Weite symmetrische Auf- spaltungen mit relativ scharfen Linien.
	$-3^-$	31677,37 <sup>a</sup>			
	$-3^+$	32190,00 <sup>a</sup>			
	$+3^+$	33476,77 <sup>a</sup>			
	$+3^-$	33988,87 <sup>a</sup>			
III	$J: 1 \rightarrow 2,  K  = 1$ $\text{sgn}(K m)  m $		E	Linearer Stark- Effekt, der sehr empfind- lich auf das Modulations- rechteck reagiert (vi); HWB der Stark-Linien 1,2 MHz, $E=0$ -Linie wegen $M_J=0$ -Kompo- nente nicht ausmodu- lierbar.	Weite Aufspaltungen abhängig von $m$ : z. B. $m = -9: \Delta \nu \{ [1 \rightarrow 1] - [-1 \rightarrow -1] \}$ $\approx 60$ MHz für $H=24$ kG; keine Messungen der Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$ .
	1	32034,3 <sup>c</sup>			
	-1	33643,83 <sup>c</sup>			
	5	32660,21 <sup>c</sup>			
	-5	32983,08 <sup>c</sup>			
	7	32690,57 <sup>c</sup>			
	-7	32918,03 <sup>c</sup>			
	9 <sup>n</sup>	32694,29 <sup>c</sup>			
	-9 <sup>n</sup>	32868,03 <sup>c</sup>			

a  $\pm 0,03$  MHz; b  $\pm 0,1$  MHz; c  $\pm 0,3$  MHz.

(i) Zur Bezeichnung der Übergänge siehe Anm. 1.

(ii) Die N<sup>14</sup>-Kernquadrupolkopplungskonstanten sind Anm. 4 entnommen; zur Definition der Linienschwerpunkte vgl. H. D. Rudolph 5.

(iii) Zur Gruppentheorie vgl. C. C. Lin u. J. D. Swalen 5; die hier nicht näher bezeichneten Spezies kennzeichnen nur den Entartungsgrad.

(iv) Auf Grund des allzu großen Linienmaterials können keine Aufspaltungslisten an dieser Stelle geliefert werden; experimentelle Ergebnisse auf Anfrage.

(v)  $\delta$  kennzeichnet die bei 6-zähligen endlichem Hinderungspotential durch Aufhebung der Entartung entstehenden Subniveaus.

(vi)  $\mu_a = 3,46$  Debye 1. n Neu gemessene Linien.

um einen Zentrifugalaufweitungsterm  $D_{Jm} J(J+1)m^2$  ergänzt wurde (Näheres vgl. Anm. 1, 4).

Die vom Magnetfeld abhängigen Terme wurden im Rahmen einer Störungsrechnung erster Ordnung behandelt, wobei von den numerisch berechneten Eigenfunktionen des Torsions-Rotations-Problems im feldfreien Raum ausgegangen wurde<sup>7</sup>. Die in dieser Basis außerdiagonalen Matrixelemente könnte man im Rahmen einer Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigen. Wegen der relativ großen Energiedifferenz im Nenner liefern sie aber Bei-

träge, die unterhalb der Meßgenauigkeit liegen und wurden daher vernachlässigt.

Tab. 2. An die Zeeman-Aufspaltungen der Übergänge von der Gruppe I aus Tab. 1 angepaßte Konstanten. Die angegebenen Fehlerschranken sind die einfachen Standardfehler.

$g_{aa}^R = (g_{aa} - g_a I_a / I_{aa}) / r = \pm (0,14845 \pm 0,0004)$
$g_{bb} = \pm (0,12055 \pm 0,0003)$
$g_{cc} = \pm (0,04202 \pm 0,0003)$
$2 \chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc} = -6,034 \pm 0,7 \quad 10^{-6} \text{ erg/}$
$2 \chi_{bb} - \chi_{aa} - \chi_{cc} = 23,825 \pm 0,9 \quad (\text{Gauß}^2 \text{ Mol})$

Im einzelnen erfolgte die Auswertung in zwei Schritten. Zunächst wurden aus den Übergängen der Gruppe I (vgl. Tab. 1) die in Tab. 2 zusammengestellten Werte bestimmt. In die Berechnung gehen folgende aus Anm. <sup>4</sup> entnommen Trägheitsmomente (in AME Å<sup>2</sup>) ein:  $I_{aa}(\text{NO}_2) = 37,879$ ;  $I_{bb} = 47,929$ ;  $I_{cc} = 86,01$ ;  $I_a$  (angenommener Wert) = 3,12.

Analog wie bei Molekülen ohne interne Rotation <sup>8</sup> lassen sich nur die relativen Vorzeichen der  $g$ -Faktoren bestimmen. (Hier alle positiv oder alle negativ.) Im Rahmen unseres Näherungsmodells läßt sich  $g_{aa}^R$  aus der Tab. 2 als  $g_{aa}$ -Faktor des Molekülumpfes auffassen. Im zweiten Schritt wurde aus den vier Übergängen der Gruppe II von Tab. 1 der  $g_a$ -Wert unter Beibehaltung der Werte aus Tab. 2 zusätzlich angepaßt:  $g_a = \mp (0,347 \pm 0,002)$ . Da die bisher bestimmten Werte für die  $g$ -Faktoren der Methylrotation um die C<sub>3v</sub>-Symmetrieachse ungefähr +0,3 betragen (s. Tab. 4; zum Vorzeichen vgl. Anm. <sup>9</sup>), erscheint es sinnvoll für  $g_a$  ebenfalls das positive Vorzeichen einzusetzen. Damit sind auch die relativ zu  $g_a$  bekannten Vorzeichen der übrigen  $g$ -Faktoren festgelegt (alle negativ, vgl. Tabelle 3).

Übernimmt man die im flüssigen Zustand gemessene Gesamtsuszeptibilität von  $-21,1 \cdot 10^{-6}$  erg/Gauß<sup>2</sup> Mol <sup>15</sup> mit einer angenommenen Unsicherheitsschranke von 10%, so gelangt man zu den Werten der Tabelle 3.

Tab. 3.  $g$ -Faktoren und Suszeptibilitäten, bestimmt aus den Zeeman-Aufspaltungen der Gruppe I und II aus Tabelle 1.

$g_a = +$	0,347	$\pm 0,002$	
$g_{aa} = -$	0,11075	$\pm 0,001$	
$g_{bb} = -$	0,12055	$\pm 0,0003$	
$g_{cc} = -$	0,04202	$\pm 0,0003$	
$\chi_{aa} = -$	23,11	$\pm 2,5$	} $10^{-6}$ erg/(Gauß <sup>2</sup> Mol)
$\chi_{bb} = -$	13,16	$\pm 2,5$	
$\chi_{cc} = -$	27,03	$\pm 2,5$	

Die Aufspaltungen der Gruppe III wurden wegen ihrer großen Linienbreite nicht zur Anpassung herangezogen. Sie stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den aus den Konstanten der Tab. 3 berechneten Aufspaltungen überein.

Da der Wert für  $g_a$  im Rahmen unseres Modells nur von der Methylrotation herrührt, wird er in der gleichen Größenordnung wie das  $g_{||}$  von symmetrischen Methyl-Kreiseln erwartet. Dies wird in der Tab. 4 bestätigt, die die Ergebnisse auf diesem Gebiet zusammenfaßt. Flygare et al. <sup>10, 11</sup> kommen an Hand ihrer Werte zu dem Schluß, daß der  $g$ -Faktor

Tab. 4. Vergleich von  $g_{||}$ - bzw.  $g_a$ -Faktoren.

Molekül	$g_{  }$ ( $g_a$ )	Verfasser
CH <sub>4</sub>	$0,3133 \pm 0,0002$ (Mol. Beam)	Ramsey, Anderson <sup>14</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>127</sup> J	$0,271 \pm 0,015$ $0,31 \pm 0,016$	Hüttner, Flygare <sup>13</sup> Vanderhart, Flygare <sup>10</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br	$0,294 \pm 0,016$	Vanderhart, Flygare <sup>10</sup>
CH <sub>3</sub> CCH	$0,312 \pm 0,002$	Shoemaker, Flygare <sup>9</sup>
CH <sub>3</sub> CCH	$0,298 \pm 0,006$	Cox, Gordy <sup>12</sup>
CH <sub>3</sub> CCD	$0,31 \pm 0,01$	
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	$0,347 \pm 0,002$	Diese Arbeit
CH <sub>3</sub> F	$0,487 (0,612)$	Cox, Gordy <sup>12</sup>

der Methylgruppe unabhängig vom Molekül 0,31 sein sollte. Der vergleichsweise große  $g$ -Faktor der Methylgruppe im Nitromethan läßt sich evtl. anschaulich deuten als Folge einer Verschiebung der den Protonenkreisstrom teilweise kompensierenden  $\sigma$ -Elektronen aus der C-H-Bindung in Richtung auf die Nitrogruppe hin, wodurch die Kompensation des positiven Kreisstroms verringert wird. Eine solche Deutung stünde im Einklang mit den atomaren CNDO-Ladungen der in Tab. 4 aufgelisteten Mole-

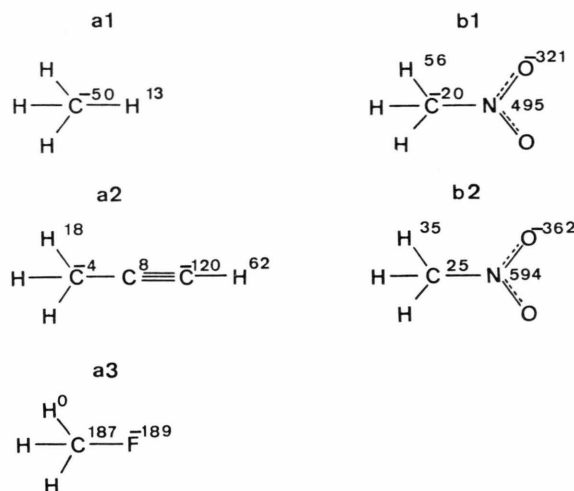


Abb. 1. Elektronenverteilung einiger eine Methylgruppe enthaltende Moleküle (vgl. Tab. 4) (in Einheiten von  $|e|/1000$ ). a) Übernommen von Pople und Beveridge <sup>16</sup> (CNDO/2); a1) Methan, a2) Methylacetylen, a3) Methylfluorid. b) Eigene Rechnungen an Nitromethan; b1) CNDO/2, b2) INDO (Rechenprogramm vgl. Anm. <sup>16</sup>). Für die Methylwasserstoffatome sind über den Drehwinkel gemittelte Ladungen eingesetzt (siehe Abbildung 2). Den berechneten Atomladungen für Nitromethan liegt die von Verderame et al. <sup>17</sup> angegebene Struktur zugrunde. Mit den neueren Strukturdaten von Cox und Waring <sup>4</sup> ergeben sich folgende INDO-Ladungen: O: -362, N: +586, C: +25, H<sub>gem</sub>: +38.

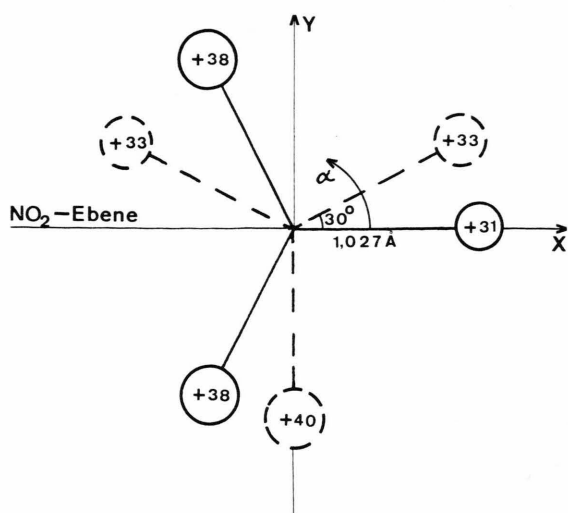


Abb. 2.  $\alpha$ -Abhängigkeit der INDO-Ladungen der Methylwasserstoffatome (in Einheiten von  $|e|/1000$ ). Die Ladungskonfiguration ist periodisch mit  $60^\circ$ , wenn man Spiegelungen an  $x$ - und  $y$ -Achse zuläßt ( $C_{2v}$ -Symmetrie des  $\text{NO}_2$ -Rumpfes). INDO-Ladungen mit Cox-Waring-Struktur:  $\alpha = n \cdot 60^\circ$ ,  $n = 0, 1, \dots : 34, 40, 40$ ;  $\alpha = (2n+1) \cdot 30^\circ$ ,  $n = 0, 1, \dots : 36, 36, 42$ .

küle (vgl. Abbildung 1). Interessant ist in diesem Zusammenhang die in Abb. 2 dargestellte  $\alpha$ -Abhängigkeit der INDO-Ladungen der Methylprotonen. Sie macht die Nichtäquivalenz der Methylprotonen deutlich und stellt die dem hier dargestellten einfachen Modell zugrunde liegende Annahme einer starren symmetrischen Methylgruppe in Frage. Ein erweitertes Modell würde die Relaxation der Gleichgewichtsstrukturen von Rumpf und Teilkreis in Abhängigkeit von  $\alpha$  berücksichtigen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung durch Personal- und Sachmittel. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt.

- <sup>1</sup> E. Tannenbaum, R. J. Myers u. W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. **25**, 42 [1956].
- <sup>2</sup> D. Sutter u. A. Guarnieri, Z. Naturforsch. **25 a**, 1036 [1970].
- <sup>3</sup> D. Sutter, Z. Naturforsch. **26 a**, 1644 [1971].
- <sup>4</sup> A. P. Cox u. S. Waring, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **68**, 1060 [1972].
- <sup>5</sup> H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **23 a**, 540 [1968].
- <sup>6</sup> C. C. Lin u. J. D. Swalen, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].
- <sup>7</sup> Es wurde ausgegangen von dem Programm MIR 1 b (Autor: Mäder), Diplomarbeit Mäder, Freiburg 1968.
- <sup>8</sup> W. J. Flygare u. R. C. Benson, Mol. Phys. **20**, 225 [1971].
- <sup>9</sup> R. L. Shoemaker u. W. H. Flygare, J. Amer. Soc. **91**, 5417 [1969].

- <sup>10</sup> D. L. Vanderhart u. W. H. Flygare, Mol. Phys. **18**, 77 [1969].
- <sup>11</sup> W. H. Flygare u. R. C. Benson, Mol. Phys. **20**, 225 [1971].
- <sup>12</sup> J. T. Cox u. W. Gordy, Phys. Rev. **101**, 1298 [1956].
- <sup>13</sup> W. Hüttner u. W. H. Flygare, J. Chem. Phys. **49**, 812 [1968].
- <sup>14</sup> N. F. Ramsey u. H. F. Anderson, Phys. Rev. **149**, 14 [1956].
- <sup>15</sup> Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland (Ohio) (1968), Tab. E-128.
- <sup>16</sup> J. A. Pople u. D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theorie, McGraw-Hill, New York 1970.
- <sup>17</sup> F. D. Verderame, J. A. Lannon, L. E. Harris, W. G. Thomas u. E. A. Lucia, J. Chem. Phys. **56**, 2368 [1972].