

Torsions-Vibrations-Rotations-Wechselwirkung im Mikrowellen-spektrum von Methylthiocyanat

U. Andreesen * und H. Dreizler

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **29 a**, 797–803 [1974]; eingegangen am 9. März 1974)

Torsion-Vibration-Rotation-Interaction in the Microwave Spectrum of Methylthiocyanate

The microwave spectrum of methylthiocyanate is reinvestigated on the basis of a molecular model with five degrees of freedom, three for the overall rotation, one for the torsion and one for another vibration. It was possible to fit the splittings of all four measured states (ground state, first excited torsional and vibrational state and second excited vibrational state) with one set of parameters but it was impossible to fit the absolute line frequencies. The value for the potential parameter of the pure torsion V_3 is in good agreement with that determined on the basis of the rigid frame-rigid top (RF-RT) model from the ground state.

Das Rotationsspektrum von Methylthiocyanat, CH_3SCN , ist schon mehrfach Gegenstand mikrowellenspektroskopischer Untersuchungen gewesen^{1–5}. Es konnten Rotationspektren in vier verschiedenen Zuständen zugeordnet werden (Grundzustand, erster Zustand der Torsion, erster und zweiter Zustand einer Schwingung). Alle vier Spektren zeigen eine – vom Zustand abhängende – Torsionsaufspaltung. Dieses kann nur mit Hilfe einer Wechselwirkung zwischen Rotation, Torsion und den anderen Schwingungen gedeutet werden. Kirtman⁶ und Quade⁷ bearbeiteten theoretisch ein Modell, in dem die Wechselwirkungen zwischen Rotation, Torsion und allen anderen Schwingungen berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind zur Bestimmung von Molekülkonstanten jedoch kaum anwendbar, da im allgemeinen die experimentelle Information nicht ausreicht. Daher entwickelte Dreizler⁸ ein Modell, in dem neben der Rotation und Torsion nur eine weitere Schwingung berücksichtigt wurde. Eine ausführliche Behandlung dieses Modells wurde kürzlich von Mäder et al.⁹ veröffentlicht. Auf der Basis dieses Modells soll hier eine Sichtung der vorliegenden Meßdaten erfolgen, die die numerische Analysenmethode von⁴ ersetzt.

Hamilton-Operator

Der für dieses Molekülmodell ableitbare Hamilton-Operator lässt sich unter folgenden Bedingungen wesentlich vereinfachen⁹:

Sonderdruckanforderungen an Dr. U. Andreesen, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Abt. Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60.

* Teil der Dissertation U. Andreesen, Kiel 1972.

- a) Der interne Rotator (top) hat mindestens C_3 -Symmetrie um seine Rotationsachse.
- b) Die Symmetrie des internen Rotators bleibt während der Schwingung erhalten.
- c) Das Molekül hat eine Symmetrieebene (hier yz -Ebene), die während der Schwingung erhalten bleibt.
- d) Zur Formulierung des Hamilton-Operators wird ein molekülorientiertes Koordinatensystem benutzt, in dem der durch die Schwingung erzeugte Drehimpuls verschwindet („Eckart“-System).

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich der Hamilton-Operator zu:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & A(q)P_z^2 + B(q)P_y^2 + C(q)P_x^2 \\ & + D_{yz}(q) \cdot (P_y P_z + P_z P_y) \\ & - 2Q_y(q)p_a P_y - 2Q_z(q)p_a P_z \\ & + F(q)p_a^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha) \\ & + \frac{1}{2}V_6(1 - \cos 6\alpha) \\ & + \frac{1}{4}(M(q)p_q^2 + p_q^2 M(q)) + \frac{1}{2}K_{2q}q^2 \quad (1) \\ & + W(q) + \frac{1}{2}K_{3q}q^3 + \frac{1}{2}K_{4q}q^4 \\ & + V_{3c}'q(1 - \cos 3\alpha) + V_{3c}''q^2(1 - \cos 3\alpha). \end{aligned}$$

Dabei ist:

- P_g g -Komponente des Drehimpulsoperators im molekülorientierten System, $g = x, y, z$;
- $p_a = -i\partial/\partial\alpha$ Drehimpulsoperator der internen Rotation;
- $p_q = -i\partial/\partial q$ Impulsoperator der Schwingung;
- α Torsionswinkel;
- q Schwingungscoordinate (Auslenkung aus der Ruhelage);



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 digitized 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.

$$\begin{aligned}
 A(q) &= \frac{\hbar}{4\pi^2} (I_{yy} - \lambda_y^2 I_a) / 2r\Delta, \\
 B(q) &= \frac{\hbar}{4\pi^2} (I_{zz} - \lambda_z^2 I_a) / 2r\Delta, \\
 C(q) &= \frac{\hbar}{4\pi^2} \frac{1}{2I_{xx}}, \\
 D_{yz}(q) &= -\frac{\hbar}{4\pi^2} (I_{yz} - \lambda_y \lambda_z I_a) / 2r\Delta, \\
 Q_y(q) &= \frac{\hbar}{4\pi^2} (\lambda_y I_{zz} - \lambda_z I_{yz}) / 2r\Delta, \\
 Q_z(q) &= \frac{\hbar}{4\pi^2} (\lambda_z I_{yy} - \lambda_y I_{yz}) / 2r\Delta, \\
 F(q) &= \frac{\hbar}{4\pi^2} \frac{1}{2rI_a}, \\
 M(q) &= \frac{\hbar}{4\pi^2} \frac{1}{G^{-1}}, \\
 r(q) &= 1 - I_a(\lambda_y^2 I_{zz} - 2\lambda_y \lambda_z I_{yz} + \lambda_z^2 I_{yy}) / \Delta, \\
 A(q) &= I_{yy} I_{zz} - I_{yz}^2
 \end{aligned}$$

$I_{gg}(q)$ Trägheitsmomente im molekülorientierten System; $g = x, y, z$;

$I_{gg'}(q)$ Trägheitsprodukte im molekülorientierten System $g, g' = y, z; g \neq g'$;

I_a Trägheitsmoment des internen Rotators um seine Drehachse;

$\lambda_g(q)$ Richtungskosinus zwischen der internen Drehachse und der g -Achse des molekülorientierten Systems; $g = y, z$;

G^{-1} reduzierte Masse für die Schwingung.

$$G^{-1} = \sum_i^N m_i \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i(q)}{\partial q} \right)^2.$$

$\mathbf{r}_i(q)$ Ortsvektor des i -ten Atoms im molekülorientierten System.

Der potentielle Energieanteil des Hamilton-Operators \mathcal{H} (1) enthält drei- und sechszählige Ausdrücke für die reine Torsion (V_3, V_6), quadratische, kubische und quartische Ausdrücke für die reine Schwingung (K_{2q}, K_{3q}, K_{4q}) und zwei Terme für die potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen Torsion und Schwingung (V_{3c}', V_{3c}''). Der Summand $W(q)$ entsteht bei der Überführung der klassischen Hamilton-Funktion in die Quantenmechanik⁹. Der kinetische Teil des Hamilton-Operators \mathcal{H} (1) enthält aufgrund der Wahl des molekülorientierten Koordinatensystems keinen expliziten Ausdruck für die Coriolis-Wechselwirkung. Sie wird je-

doch implizit durch die q -Abhängigkeit der Koeffizienten bei den dynamischen Operatoren in \mathcal{H} (1) berücksichtigt.

Numerische Auswertung des Hamilton-Operators

Die vier im vorhergehenden Abschnitt genannten Bedingungen für die Ableitung des Hamilton-Operators lassen sich für das Methylthiocyanat, CH_3SCN (Abb. 1), nur näherungsweise erfüllen. Die r_s -Struktur⁵ ergibt neben der Abknickung der CH_3 -Drehachse auch eine leichte Asymmetrie des Teilkreisels ($\Delta r(\text{CH}) = 0,013 \text{ \AA}$).

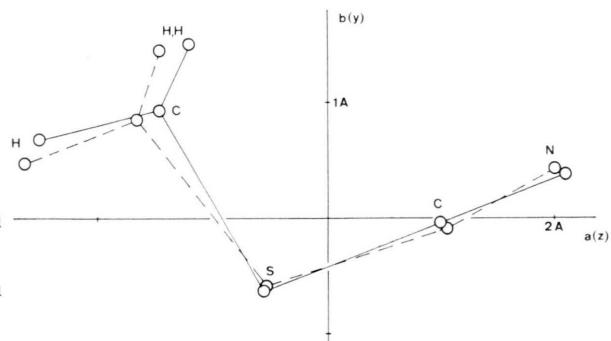


Abb. 1. Gleichgewichtslage ($q = 0$) und ausgeschwungener Zustand ($q = 10^\circ$) von Methylthiocyanat in Hauptachsenlage.

Da die Berücksichtigung dieser Asymmetrie die Anwendung des Hamilton-Operators (1) nicht gestattet hätte, wurden alle Rechnungen mit einem fiktiven symmetrischen Rotator durchgeführt. Sein Trägheitsmoment wurde dabei so gewählt, daß es mit dem des asymmetrischen übereinstimmt ($I_a = 3,186 \text{ amu \AA}^2$).

Die Messungen von Crowder¹⁰ zeigen, daß die energetisch niedrigste Methyldrehung neben der Torsion bei 969 cm^{-1} liegt. Da die in dem Modell berücksichtigten Schwingungen wesentlich niedriger liegen (Torsion 154 cm^{-1} , Vibration 171 cm^{-1}), kann die Methylgruppe im Rahmen der hier benutzten Näherung als starr angesehen werden.

Die in die Betrachtungen im Rahmen dieses Modells eingehende Schwingung wird diejenige sein, die die größte Torsions-Vibrations-Wechselwirkung zeigt. Sie wird im allgemeinen der Torsion energetisch am nächsten liegen. Für das Methylthiocyanat ist dies die Schwingung v_{10} bei 171 cm^{-1} . Eine Normalkoordinatenanalyse aller Schwingungen (siehe

unten) zeigt, daß diese Schwingung eine Mischung aus der CSC- und der in der Ebene liegenden SCN-Biegeschwingung ist. Die Beiträge der anderen Deformationsschwingungen zu dieser Normalschwingung sind kleiner als 5%.

Wie in⁹ ausführlich diskutiert wird, basiert die Bestimmung des molekülorientierten, schwingungsdrehimpulsfreien Koordinatensystems auf einem Näherungsverfahren. Durch Modellrechnungen läßt sich jedoch zeigen, daß die dadurch entstehenden Fehler der Koeffizienten des Hamilton-Operators (1) etwa fünf Größenordnungen kleiner sind als die in (1) auftretenden Größen. Diese Näherung für den Hamilton-Operator (1) ist also unter den Modellvoraussetzungen für das Methylthiocyanat anwendbar.

Zur weiteren Behandlung dieses Operators werden die q -abhängigen Koeffizienten in Potenzreihen entwickelt und bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt:

$$X(q) = X^0 + X' q + X'' q^2. \quad (2)$$

Dabei steht X stellvertretend für $A, B, C, D_{yz}, Q_y, Q_z, F, M$ und W . Die Entwicklungskoeffizienten X^0, X' und X'' sind nur noch Funktionen der Struktur, der Massen und der Schwingungsform des Moleküls.

Um einen genaueren Überblick über die Schwingungsform (Mode) zu erhalten, wurde eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Dazu wurde ein Programm von Schachtschneider et al.¹¹ benutzt. Mit den Kraftkonstanten von Crowder¹⁰ ergab sich nur eine mäßig gute Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen¹⁰. Aus den zu den einzelnen Normalschwingungen gehörenden Eigenvektoren lassen sich die Beiträge der verschiedenen Deformationsschwingungen zu dieser Normalschwingung entnehmen. Für die bei 171 cm^{-1} liegende Normalschwin-

gung ergibt sich eine Mischung von CSC- und SCN-Biegeschwingung mit dem Verhältnis der Auslenkungen von $\delta(\text{CSC}) : \delta(\text{SCN}) = 1 : 0,9$. Dabei wird das N-Atom in Richtung der Methylgruppe abgeknickt, wenn der CSC-Winkel vergrößert wird (Abbildung 1). Als Koordinate dieser Schwingung wurde die Änderung des Winkels CSC gewählt; q ist positiv, wenn der CSC-Winkel vergrößert wird. Die Änderung des Winkels SCN ist dann durch das obige Mischungsverhältnis gegeben.

Bei alleiniger Variation der Koordinate q , also einer Deformation der Winkel CSC und SCN, wurden unter sonst festgehaltenen Bindungslängen und -winkeln die q -abhängigen Koeffizienten im Hamilton-Operator (1) punktweise berechnet.

Da die resultierenden Punktscharen nicht notwendigerweise punkt- bzw. spiegelsymmetrisch zur Gleichgewichtslage $q = 0$ sind, ist es notwendig, die Schwingungscoordinate q symmetrisch zur Ruhelage zu variieren. Für das Methylthiocyanat wurden 11 Punkte für $q_{\max} = +10^\circ$ bis $q_{\min} = -10^\circ$ im Abstand von 2° berechnet. Die Entwicklungskoeffizienten bis zur zweiten Ordnung der Form (2) ergeben sich dann durch Anpassung von Polynomen fünften Grades an die berechneten Punktscharen. Dieses Verfahren bleibt nicht in der Näherung der linearen Auslenkung aus der Ruhelage, sondern läßt beliebige, kurvilineare Auslenkungen zu. Die mit dieser Methode berechneten Konstanten bei den dynamischen Operatoren in (1) sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Dabei wurde die gemessene r_s -Struktur⁵ und die oben beschriebene Schwingungsform zugrunde gelegt. Es zeigte sich, daß diese Konstanten im Bereich sinnvoller Winkeländerungen unabhängig von der maximalen Auslenkung q_{\max} sind.

Die weitere numerische Behandlung des Hamilton-Operators (1) sei hier nur kurz skizziert. Für

Tab. 1. Konstanten im kinetischen Teil des Hamilton-Operators bestimmt mit Hilfe der r_s -Struktur⁵, der Atommassen¹² und der im Text gegebenen Schwingungsform. Konversionsfaktor $505,531\text{ GHz} \cdot \text{amu} \text{ Å}^2$.

A^0	16,09620*	GHz	A'	9,91631	GHz rad $^{-1}$	A''	8,02944	GHz rad $^{-2}$
B^0	4,24470*	GHz	B'	-1,81362	GHz rad $^{-1}$	B''	2,04772	GHz rad $^{-2}$
C^0	3,35822*	GHz	C'	-0,77798	GHz rad $^{-1}$	C''	0,56583	GHz rad $^{-2}$
D_{yz}^0	-0,19597	GHz	D_{yz}'	-3,17830	GHz rad $^{-1}$	D_{yz}''	-0,60620	GHz rad $^{-2}$
Q_y^0	3,67408	GHz	Q_y'	-0,81256	GHz rad $^{-1}$	Q_y''	3,36425	GHz rad $^{-2}$
Q_z^0	-8,88439	GHz	Q_z'	-14,23115	GHz rad $^{-1}$	Q_z''	-6,89231	GHz rad $^{-2}$
M^0	58,41806	GHz rad 2	M'	13,81038	GHz rad	M''	1,49710	GHz
F^0	166,56590	GHz	F'	9,61754	GHz rad $^{-1}$	F''	11,55180	GHz rad $^{-2}$
			W'	-4,26960	GHz rad $^{-1}$	W''	0,72340	GHz rad $^{-2}$

* Die hier gegebenen Rotationskonstanten A^0, B^0 und C^0 weichen von den experimentell aus dem Grundzustand und auf der Basis des starren asymmetrischen Rotators bestimmten Werten ab, da sie unterschiedlich definiert sind (siehe Definition).

eine ausführliche Diskussion wird auf⁹ verwiesen. Aus rechentechnischen Gründen ist es ratsam, die Berechnung der Energieeigenwerte in mehrere Teilschritte zu zerlegen. In dem ersten Schritt wird die Energiematrix für die reine Torsion – die Matrix des Operators

$$F^0 p_a^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2} V_6 (1 - \cos 6\alpha) -$$

in der Basis der freien internen Rotation

$$(1/\sqrt{2}\pi) \exp\{im\alpha\} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

aufgestellt und ein geeigneter Ausschnitt diagonalisiert. Die Eigenvektoren vermitteln den Übergang zu der Eigenbasis der reinen Torsion, den Mathieu-Funktionen $U_{v_a\sigma}(\alpha)$. Es zeigte sich, daß für Methylthiocyanat eine Basis von 17 Eigenfunktionen, entsprechend einem $|m_{\max}| = 24(25)$ für die A(E)-Spezies ausreichte. Mit Hilfe der Mathieu-Funktionen $U_{v_a\sigma}(\alpha)$ werden die Matrixelemente der Operatoren p_a , p_a^2 und $\cos 3\alpha$, die für die folgenden Berechnungen benötigt werden, bestimmt. Im nächsten Schritt wird die Matrix des reinen Torsions-Vibrations-Problems – d. h. die Matrix aller Teiloperatoren von (1), die keinen Rotationsoperator P_g enthalten, in der Basis $U_{v_a\sigma}(\alpha) \cdot H_{v_q}(q) - H_{v_q}(q)$ Eigenfunktionen des Operators $\frac{1}{2}M^0 p_q^2 + \frac{1}{2}K_{2q} q^2$ (harmonischer Oszillator) – aufgestellt und ein entsprechender Ausschnitt diagonalisiert. Um die Größe dieses Ausschnitts festzulegen, wurde die Anzahl der Basisfunktionen variiert und ihre Auswirkung auf die berechneten Rotationsübergänge betrachtet. Um die Rotationsübergänge im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 50 kHz) wiederzugeben, war eine Basis aus 32 Produktfunktionen ($v_{a\max} = 7$, $v_{q\max} = 3$) notwendig. Mit Hilfe der transformierten Basis $\Phi_{v_a\sigma v_q}(\alpha, q)$ ist es möglich, die Matrixelemente der

Tab. 2. Bestimmte Potentialparameter des Hamilton-Operators. Der Vergleichswert für V_3 nach dem RF-RT-Modell wurde aus dem Grundzustand mit der r_s -Struktur⁵ und den Atommassen¹² ermittelt.

V_3	16 964 GHz
	1 618 cal mol ⁻¹
V_6	0 GHz
V_{3c}'	-5 923 GHz rad ⁻¹
	- 565 cal mol ⁻¹ rad ⁻¹
V_{3c}''	0 GHz rad ⁻²
K_{2q}	450 493 GHz rad ⁻²
	42 963 cal mol ⁻¹ rad ⁻²
K_{3q}	0 GHz rad ⁻³
K_{4q}	0 GHz rad ⁻⁴
V_3 (RF-RT)	16 660 GHz
	1 589 cal mol ⁻¹

Operatoren p_a , q , q^2 , $p_a q$ und $p_a q^2$ für den nächsten Schritt zu berechnen. Die Quantenzahlen $v_a v_q$ sind in dieser Basis keine guten Quantenzahlen mehr, lassen sich aber zur Beschreibung der Energieniveaus noch verwenden.

Im letzten Schritt werden die noch fehlenden Teiloperatoren von (1), die Rotationsoperatoren enthalten, in die Rechnung einbezogen. Dieses geschieht durch Störungsrechnung 2. Ordnung mittels Van Vleck-Transformation mit Nennerkorrektur¹³ und anschließende K-Diagonalisierung. Dazu werden die ersten 15 Basisfunktionen $\Phi_{v_a\sigma v_q}(\alpha, q)$ des reinen Torsions-Vibrations-Problems benutzt.

Ergebnisse

Wie oben geschildert, lassen sich alle Konstanten im kinetischen Teil des Hamilton-Operators bei Kenntnis der Struktur und Annahme einer Schwingungsform berechnen (Tabelle 1). Die Konstanten im potentiellen Teil dagegen können nur aus dem Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum gewonnen werden. Dazu wurden die Messungen von Crowder¹⁰ im Infraroten und von Dreizler⁴ und Nakagawa² im Mikrowellengebiet benutzt.

Die Energieeigenwerte des reinen Torsions-Vibrations-Problems beschreiben im Rahmen des Modells einen Teil des Schwingungsspektrums des Moleküls. Daher können die Infrarot-Messungen dazu benutzt werden, einige der Potentialkonstanten zu bestimmen. Wie Modellberechnungen zeigen, hängt beim Methylthiocyanat das Schwingungsspektrum nur sehr schwach und das Mikrowellenspektrum fast gar nicht von dem kubischen Potentialparameter K_{3q} ab. Der Einfluß des quartischen Parameters K_{4q} auf beide Spektren ist noch geringer. Daher wurden diese beiden Parameter Null gesetzt ($K_{3q} = K_{4q} = 0$). Der harmonische Potentialmeter K_{2q} ist dann durch die gemessene Schwingungsfrequenz in guter Näherung bestimmt ($K_{2q} = \omega^2/M^0$) *.

Die beiden Parameter für die Torsion (V_3 , V_6) und die Parameter der potentiellen Kopplung (V_{3c}' , V_{3c}'') wurden aus dem Mikrowellenspektrum bestimmt. Dazu standen die vier Spektren im Grundzustand ($v_a v_q = 00$), im ersten torsionsangeregten Zustand ($v_a v_q = 10$) und im ersten und zweiten schwingungsangeregten Zustand ($v_a v_q = 01, 02$) zur Verfügung. Aus den Meßdaten wurden solche

* $\omega = r_{10}$.

Tab. 3. Vergleich der gemessenen^{2,4} und berechneten Linien und Linienaufspaltungen. Zur Berechnung wurden die Werte von Tab. 1 und Tab. 2 benutzt. Alle Werte in MHz.

$v_a v_q = 00$							$v_a v_q = 10$										
J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	v_{ob}	v_{cal}	$v_{ob} - v_{cal}$	J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	v_{ob}	v_{cal}	$v_{ob} - v_{cal}$
3	1	2	4	1	3	A 31557,506 E 31557,141 E - A -0,365	31668,892 31668,517 -0,375	-111,386 0,010	3	1	2	4	1	3	A 31485,720 E 31500,490 E - A 14,770	31612,875 31626,722 13,847	-127,155 -126,232 0,923
	2	1	4	2	2	A 30401,801 E 30401,383 E - A -0,418	30508,853 30508,338 -0,515	-107,052 -106,955 0,097		2	1	4	2	2	A 30339,050 E 30252,710 E - A -86,340	30459,853 30371,206 -88,648	-120,803 -118,495 -2,308
	1	6	6	1	5	A 16724,990 E 16723,499 E - A -1,491	16934,231 16932,846 -1,385	-209,241 -209,347 -0,106		1	6	6	1	5	A 16565,417 E 16631,826 E - A 66,409	16801,542 16864,489 62,946	-236,125 -232,663 3,463
5	1	5	5	1	4	A 11986,421 E 11985,336 E - A -1,085	12138,257 12137,265 -0,992	-151,836 -151,929 -0,093	3	0	3	4	0	4	A 29592,110 E 29600,430 E - A 8,320	29684,922 29692,899 7,977	-92,812 -92,469 0,343
	1	4	6	1	5	A 47104,880 E 47104,321 E - A -0,559	47262,869 47262,318 -0,551	-157,989 -157,997 -0,008		1	1	1	2	1	A 14197,450 E 14222,900 E - A 25,450	14238,983 14264,048 25,064	-41,533 -41,148 0,386
	0	4	4	1	3	A 16523,604 E 16522,758 E - A -0,846	16464,121 16463,345 -0,775	59,483 59,412 -0,071		2	1	2	3	1	A 21271,950 E 21281,420 E - A 9,470	21333,429 21343,030 9,601	-61,479 -61,610 0,131
4	1	4	4	1	3	A 8005,738 E 8005,025 E - A -0,713	8107,844 8107,191 -0,653	-102,106 -102,166 -0,060	2	2	1	3	2	2	A 22484,810 E 22561,700 E - A 76,890	22566,557 22642,876 76,319	-81,747 -81,176 0,571
	0	5	5	1	4	A 19110,070 E 19108,993 E - A -1,077	19096,051 19095,026 -1,025	14,109 13,967 -0,052		2	2	0	3	2	A 22643,120 E 22586,070 E - A -57,050	22729,654 22670,812 -58,843	-86,534 -84,742 1,793
	0	3	3	1	2	A 14610,451 E 14609,800 E - A -0,651	14519,369 14518,757 -0,612	91,082 91,043 -0,039		3	1	3	4	1	A 28318,160 E 28325,900 E - A 7,740	28399,609 28406,669 7,061	-81,449 -80,769 0,680
6	0	6	6	1	5	A 22460,196 E 22458,794 E - A -1,402	22506,321 22504,969 -1,352	-46,125 -46,175 -0,050	3	2	2	4	2	3	A 29950,720 E 30061,830 E - A 111,110	30056,664 30169,329 112,664	-105,944 -107,499 -1,554
	0	1	1	1	2	A 31649,223 E 31648,493 E - A -0,730	31827,174 31826,486 -0,688	-177,951 -177,993 -0,042		4	1	2	4	1	A 31739,008 E 31737,776 E - A -1,232	31986,194 31985,174 -1,020	-247,186 -247,398 -0,212
	2	1	4	2	2	A 30474,884 E 30474,356 E - A -0,528	30648,251 30647,587 -0,664	-173,367 -173,231 -0,136		5	2	1	4	2	A 30545,713 E 30544,548 E - A -1,165	30788,376 30787,495 -0,881	-242,663 -242,947 -0,284
6	1	6	6	1	5	A 17004,860 E 17002,275 E - A -2,585	17283,499 17281,055 -2,443	-278,639 -278,780 -0,142	3	0	3	4	0	4	A 29761,676 E 29760,946 E - A -0,730	29953,275 29952,735 -0,540	-191,598 -191,788 -0,190
	0	3	4	0	4	A 29703,626 E 29703,287 E - A -0,339	29838,543 29838,184 -0,359	-134,916 -134,897 -0,020		5	1	5	5	1	A 12384,460 E 12381,240 E - A -3,220	12642,686 12640,075 -2,611	-258,226 -258,835 -0,609
	1	5	5	1	4	A 12187,104 E 12185,241 E - A -1,863	12389,576 12387,816 -1,760	-202,472 -202,575 -0,103		6	1	4	6	1	A 47368,990 E 47367,210 E - A -1,780	47722,532 47721,102 -1,431	-353,542 -353,892 -0,350
5	1	4	6	1	5	A 47238,256 E 47237,227 E - A -1,029	47492,195 47491,230 -0,965	-253,939 -254,004 -0,064	5	2	3	6	2	4	A 46413,854 E 46412,006 E - A -1,848	46809,692 46808,220 -1,472	-395,838 -396,214 -0,376
	0	4	4	1	3	A 16782,460 E 16781,574 E - A -0,886	16676,600 16675,648 -0,953	105,860 105,926 -0,067		6	1	4	6	1	A 47367,210 E 47367,210 E - A -1,848	47721,102 47721,102 -1,472	-353,892 -353,892 -0,376
	1	4	4	1	3	A 8139,836 E 8138,584 E - A -1,252	8276,074 8274,892 -1,183	-136,238 -136,308 -0,069		7	1	3	8	1	A 46412,006 E 46412,006 E - A -1,848	46808,220 46808,220 -1,472	-396,214 -396,214 -0,376
5	0	5	5	1	4	A 19413,050 E 19411,690 E - A -1,360	19369,283 19367,892 -1,390	43,767 43,798 0,031		8	1	3	9	1	A 46412,006 E 46412,006 E - A -1,848	46808,220 46808,220 -1,472	-396,214 -396,214 -0,376
	0	1	1	1	2	A 31648,493 E 31649,223 E - A -0,730	31826,486 31827,174 -0,688	-177,993 -177,951 -0,042		9	1	2	10	1	A 31737,776 E 31739,008 E - A -1,232	31985,174 31986,194 -1,020	-247,398 -247,186 -0,212
	2	1	4	2	2	A 30544,548 E 30545,713 E - A -1,165	30787,495 30788,376 -0,881	-242,947 -242,663 -0,284		10	1	3	11	1	A 47367,210 E 47367,210 E - A -1,780	47721,102 47721,102 -1,431	-353,892 -353,892 -0,350

Linien ausgewählt, die eine deutliche Torsionsaufspaltung (≥ 300 kHz) zeigen. Als Maß für die Güte der Anpassung der berechneten an die gemessenen Linien wurde die mittlere quadratische Abweichung

$$d = \sqrt{\sum (\Delta v_{ob} - \Delta v_{cal})^2 / (n-1)} \quad (3)$$

bzw. die prozentuale Abweichung

$$p = n \cdot d / \sum |\Delta v_{ob}|$$

benutzt. Darin ist n die Anzahl der verglichenen Linien und Δv die Torsionsaufspaltung. Bei der Anpassung der absoluten Linienlagen ist Δv durch die Linienfrequenz v zu ersetzen.

Die erforderlichen Anpassungsrechnungen erwiesen sich als umfangreich und recht zeitaufwendig (siehe unten). Es stellte sich jedoch schon bald heraus, daß die gleichzeitige Anpassung der absoluten Linienlagen v und der Aufspaltungen Δv kaum mög-

lich sein würde. Es wurde daher versucht, zuerst nur die Aufspaltungen anzupassen und in einem zweiten Schritt die absoluten Linienfrequenzen einzubeziehen.

Das Optimum für die gleichzeitige Anpassung der Aufspaltungen aller ausgewählten Linien in den vier Zuständen ($v_a v_q = 00, 10, 01, 02$) ergab sich bei $V_3 = 16\,964$ GHz, $V_{3c}' = -5922$ GHz/rad und $V_6 = V_{3c}'' = 0$ mit $d = 870$ kHz bzw. $p = 6,21\%$. Die Rechnungen zeigten, daß der sechszählige Potentialparameter für die reine Torsion V_6 im Bereich sinnvoller Größenordnungen ($|V_6| \leq 0,75 \cdot V_3$) mit dem Kopplungsparameter V_{3c}' stark korreliert ist. V_6 wurde daher Null gesetzt. Durch die Einbeziehung des zweiten potentiellen Kopplungsparameters V_{3c}'' konnte mit $d = 810$ kHz ($p = 5,74\%$) die Anpassung zwar leicht, jedoch nicht entscheidend verbessert werden ($V_3 = 16\,970$ GHz, $V_{3c}' = -5582$ GHz/rad, $V_{3c}'' = -4273$ GHz/rad², $V_6 = 0$). Dieser Kopplungsparameter ist daher zur Beschreibung der Aufspaltung nicht unbedingt notwendig und wurde deshalb Null gesetzt. Bei den Rechnungen fiel auf, daß die Aufspaltungen des energetisch höchsten Zustandes ($v_a v_q = 02$) am schlechtesten wiedergegeben wurden. Daher wurde versucht, die Parameter aus der Anpassung der unteren drei Zustände ($v_a v_q = 00, 10, 01$) zu bestimmen. Es ergaben sich zwar leicht veränderte Werte für die Parameter, die Anpassung konnte jedoch nicht verbessert werden.

Trotz großen Rechenaufwandes gelang es nicht, die absoluten Linienlagen und die Aufspaltungen in vergleichbarer Güte anzupassen. Der gleiche Tatbestand ergab sich auch bei der Behandlung von Äthylcyanid, CH₃CH₂CN, auf der Basis dieses Modells¹⁴. Zur Erklärung kommen im wesentlichen drei Punkte in Frage: die Struktur, die verwendete Schwingungsform und der Einfluß der übrigen Schwingungen. Das benutzte Moleküllmodell fordert die Verwendung der exakten Gleichgewichtsstruktur (r_e -Struktur). Da diese aber nicht verfügbar ist, wurde ersatzweise die r_s -Struktur benutzt. Der Fehler, der sich dadurch für die Konstanten bei den dynamischen Operatoren im Hamilton-Operator ergibt, läßt sich daher nicht abschätzen.

Zur Bestimmung der Schwingungsform wurde eine Normalkoordinatenanalyse benutzt. Wie Modellberechnungen zeigten, hängen jedoch die Konstanten des kinetischen Teils des Hamilton-Operators

sehr empfindlich von der Schwingungsform ab. Schon die Änderung des Mischungsverhältnisses der beiden Biegeschwingungen CSC und SCN um 0,001 beeinflußt die Entwicklungskonstanten erster und zweiter Ordnung [siehe (2)] im Bereich von kHz. Die Auswirkungen auf das Mikrowellenspektrum sind sehr komplex und schwer überschaubar, da sich die Effekte teilweise kompensieren. Der darauf zurückzuführende Fehler kann ebenfalls nur schwer abgeschätzt werden.

Um Programmierfehler weitgehend auszuschließen, wurden eine Reihe von Programmen mit gegenseitiger Kontrolle geschrieben (siehe Ref.⁹). Ein Überblick über die Rundungsfehler ergab eine Berechnung mit den Wortlängen von 8 (Digital PDP 10, einfache Wortlänge), 12 (Electrologica X8) und 16 Dezimalen (PDP 10, doppelt Wortlänge). Für die Aufspaltungen erwiesen sich alle drei Wortlängen innerhalb der Meßgenauigkeit (± 50 kHz) als gleich. Um für die absoluten Linienlagen die gleiche Genauigkeit zu erreichen, war mindestens eine Wortlänge von 12 Dezimalen erforderlich. Wegen der nicht unerheblichen Rechenzeit¹⁵, und da nur die Aufspaltungen angepaßt wurden, sind alle hier mitgeteilten Rechnungen mit einer Wortlänge von 8 Dezimalen durchgeführt worden.

Abschließend sei noch ein weiteres wichtiges Ergebnis festgehalten. Der hier gefundene Wert für den dreizähligen Potentialparameter V_3 für die Torsion ist in guter Übereinstimmung mit dem nach dem RF-RT-Modell aus dem Grundzustand zu Vergleichszwecken bestimmten Wert ($V_3 = 16\,660$ GHz, 1589 cal mol⁻¹)¹⁶. Das gleiche trifft für das Äthylcyanid zu¹³. Der Grund dafür liegt in dem vernachlässigbaren Einfluß der Torsions-Vibrations-Wechselwirkung auf den Grundzustand. Es scheint also, daß das RF-RT-Modell auch bei Molekülen mit Torsions-Vibrations-Wechselwirkung den Grundzustand hinreichend gut beschreibt.

Wir danken den Mitgliedern der Abt. Chemische Physik, insbesondere Herrn Dr. H. Mäder, für viele wertvolle Diskussionen und Hinweise und für die Überlassung von Computerprogrammen. Die Rechnungen wurden auf der Electrologica X8 und der Digital PDP 10 des Rechenzentrums der Universität Kiel durchgeführt. Die Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie unterstützt.

- ¹ C. I. Bread 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 R. G. Lett u. W. H. Flygare, J. Chem. Phys. **47**, 4730 [1967].
⁴ H. Dreizler u. A. M. Mirri, Z. Naturforsch. **23 a**, 1313 [1968].
⁵ H. Dreizler, H. D. Rudolph u. H. Schleser, Z. Naturforsch. **25 a**, 1643 [1970].
⁶ B. Kirtman, J. Chem. Phys. **37**, 2516 [1962].
⁷ C. R. Quade, J. Chem. Phys. **44**, 2512 [1966].
⁸ H. Dreizler, Z. Naturforsch. **23 a**, 1077 [1968].
⁹ H. Mäder, U. Andresen u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **28 a**, 1163 [1973].
¹⁰ G. A. Crowder, J. Mol. Spectry. **23**, 108 [1967]; J. Mol. Struc. **7**, 147 [1971].
¹¹ J. H. Schachtschneider u. F. S. Mortimer, Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules V, Tech. Rept. Nr. 231—264; Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules VI Nr. 57—65, Shell Developm. Comp. Emeryville California.
¹² C. H. Townes u. A. C. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill, New York 1955, S. 644.
¹³ D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].
¹⁴ H. Mäder, H. M. Heise u. H. Dreizler, Z. Naturforsch. **29 a**, 164 [1974].
¹⁵ Rechenzeit für die Spektren in den vier Zuständen
 $v_a v_q = 00, 10, 01, 02$ bis $J = 6$ für A- und E-Spezies:
DPD 10, einfache Wortlänge 7 min;
X8 15 min; DPD 10, doppelte Wortlänge 25 min.
¹⁶ Der hier gefundene Wert ist nicht direkt mit dem von Nakagawa et al.² und Dreizler et al.⁴ zu vergleichen, da diese Autoren eine andere Struktur benutzt haben.