

Mikrowellenspektrum, Struktur, Dipolmoment und internes Hinderungspotential von Dimethyldisulfid

D. SUTTER, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1676—1681 [1965]; eingegangen am 13. September 1965)

The microwave spectra of $\text{CD}_3\text{-S-S-CD}_3$ and $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ have been measured in the frequency range from 5.5 to 34 kmc/sec. From the six rotational constants an r_0 -structure has been calculated. STARK-effect measurements have been made for the $1_{01}\text{-}1_{10}$ and $2_{02}\text{-}2_{11}$ rotational transitions of $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$. The dipole moment was calculated to be (1.985 ± 0.01) Debye. An approximate value for the barrier to internal rotation of the two methyl tops is given, $V_3 = (1.6 \pm 0.1)$ kcal. The calculation has been based on triplet splittings of the rotational lines using second order perturbation theory in the torsional wavefunctions and neglecting first order and cross terms in angular momentum.

Mikrowellenspektroskopisch ist das Dimethyldisulfid besonders deshalb interessant, weil neben der zu einer Feinstruktur des Spektrums führenden molekulinternen Rotation der Methylgruppen eine niederfrequente Torsionsschwingung in stärkere Wechselwirkung mit der Gesamttrotation des Moleküls treten kann. Es handelt sich um die den Diederwinkel am Schwefel ändernde Torsionsschwingung um die S-S-Bindung ($\bar{\nu} = 116 \text{ cm}^{-1}$)¹. In der vorliegenden Arbeit wird über die Zuordnung des Spektrums, eine r_0 -Struktur, die Dipolmomentbestimmung und eine näherungsweise Abschätzung des Hinderungspotentials berichtet.

Zuordnung

Die Zuordnung des sehr linienreichen b-Dipolpektrums gelang schrittweise. Zunächst wurden die Spektren der beiden Molekülisotope



im Frequenzbereich zwischen 5,5 und 34 GHz registriert. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein mit 32 kHz STARK-Effekt-modulierter und frequenzstabilisierter Spektrograph benutzt, der schon an anderer Stelle beschrieben worden ist². Es zeigte sich, daß als Folge der Kopplung zwischen Gesamttrotation und interner Rotation der beiden Methylgruppen die meisten Linien des nichtdeuterierten Isotops in engabständige Triplets oder Quartetts aufgespalten sind. Die Aufspaltung beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 1 MHz, so daß die ineinander verlaufenden

STARK-Effekt-Muster der Multipllettkomponenten als Zuordnungshilfsmittel weitgehend ausschließen. Beim volldeuterierten Isotop dagegen tritt, wegen des größeren Trägheitsmoments der CD_3 -Gruppe, die Multipllettaufspaltung im Spektrum nicht mehr in Erscheinung und die STARK-Effekt-Muster isolierter Linien lassen sich gut auflösen.

Durch Vergleich mit einem aus einer hypothetischen Näherungsstruktur berechneten Modellspektrum und auf Grund ihres STARK-Effektes ließen sich die $\Delta J = 0$ -Übergänge des deuterierten Moleküls zuordnen. Die etwa um den Faktor 10 intensitätsschwächeren $\Delta J = 1$ -Übergänge konnten jedoch, da sie meist in ziemlich linienreiche Frequenzbereiche fallen, nicht identifiziert werden. Immerhin ließ sich mit der aus den Q -Übergängen gewonnenen Teilinformation, $(A-C)$ und κ , die Näherungsstruktur des Moleküls verbessern. Hierzu wurden von den sechs wesentlichen Strukturparametern vier, nämlich die Abstände $r(\text{S-S})$, $r(\text{S-C})$, $r(\text{C-H})$ und der Winkel $\sphericalangle(\text{SCH})$ fest vorgegeben und die restlichen zwei, die Winkel $\varphi = \sphericalangle(\text{SSC})$ und δ (Diederwinkel), die am unsichersten schienen, iterativ nach dem Gleichungssystem (1) an die experimentellen Werte von $(A-C)$ und κ angepaßt.

$$\begin{aligned} (A-C)_{\text{exp}} - (A-C)|_{\varphi_0, \delta_0} &= \frac{\partial(A-C)}{\partial\varphi} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta\varphi + \frac{\partial(A-C)}{\partial\delta} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta\delta, \\ \kappa_{\text{exp}} - \kappa|_{\varphi_0, \delta_0} &= \frac{\partial\kappa}{\partial\varphi} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta\varphi + \frac{\partial\kappa}{\partial\delta} \Big|_{\varphi_0, \delta_0} \cdot \Delta\delta. \end{aligned} \quad (1)$$

¹ D. W. SCOTT, H. L. FINKE, M. E. GROSS, G. B. GUTHRIE u. H. M. HUFFMANN, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2424 [1950].

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

Die auf den rechten Seiten stehenden Differentialquotienten werden im Rechenprogramm durch Differenzenquotienten approximiert, und die verbesserten Strukturparameter $\varphi_1 = \varphi_0 + \Delta\varphi$ und $\delta_1 = \delta_0 + \Delta\delta$ können als Ausgangswerte für eine weitere Iteration verwendet werden.

Aus der in den Winkeln φ und δ verbesserten Näherungsstruktur wurden die Rotationskonstanten und verbesserte Modellspektren neu berechnet. Zwar schlug die Suche nach den $\Delta J = 1$ -Übergängen bei

beiden Molekülisotopen wieder fehl, aber die Q -Linien von $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ ließen sich aus ihrer relativen Frequenzlage und der Richtung des Abwanderns der STARK-Effekt-Komponenten identifizieren. Die so gewonnene Zusatzinformation, ($A-C$) und α auch für $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, gestattete nach demselben Verfahren wie oben eine weitere Verbesserung der Näherungsstruktur durch gleichzeitige Anpassung von vier Strukturparametern, nämlich Δ (SSC), δ , $r(\text{S-S})$ und $r(\text{S-C})$. Das soweit ver-

Rotations- übergang $I_{K-K+} - I_{K-K+}$	gemessene Frequenzen in GHz	Rotations- übergang $I_{K-K+} - I_{K-K+}$	gemessene Frequenzen in GHz	Rotations- übergang $I_{K-K+} - I_{K-K+}$	gemessene Frequenzen in GHz
$\text{CD}_3\text{-S-S-CD}_3$					
		5 ₁₅ -6 ₀₆	28,182 863 28,183 023 v	9 ₂₇ -9 ₁₈	13,703 721 13,703 917
3 ₁₃ -4 ₀₄	14,472 721 r		28,183 177		13,704 116
2 ₀₂ -3 ₁₃	17,522 306 r	6 ₁₆ -7 ₀₇	33,932 064	10 ₂₈ -10 ₁₉	13,762 959
4 ₁₄ -5 ₀₅	19,356 930		33,932 268 v		13,763 213 v
3 ₀₃ -4 ₁₄	21,682 128 r		33,932 472		13,763 467
5 ₁₅ -6 ₀₆	24,253 489	2 ₁₁ -3 ₂₂	32,201 762 r	11 ₂₉ -11 _{1,10}	14,038 229
4 ₀₄ -5 ₁₅	25,761 909	1 ₀₁ -1 ₁₀	5,593 376 r		14,038 556 v
2 ₁₁ -3 ₂₂	26,700 509 r	2 ₀₂ -2 ₁₁	5,847 726 r		14,038 883
2 ₁₂ -3 ₂₁	27,409 588 r	3 ₀₃ -3 ₁₂	6,244 661 r	12 _{2,10} -12 _{1,11}	14,557 285
5 ₀₅ -6 ₁₆	29,784 428	4 ₀₄ -4 ₁₃	6,801 828		14,557 693 v
4 ₀₄ -4 ₁₃	5,638 280 r		6,801 994		14,558 101
5 ₀₅ -5 ₁₄	6,319 495	5 ₀₅ -5 ₁₄	6,802 156	13 _{2,11} -13 _{1,12}	15,343 220
6 ₀₆ -6 ₁₅	7,194 744		7,541 688		15,343 728
8 ₀₈ -8 ₁₇	9,602 190		7,541 912		15,344 248
3 ₂₁ -3 ₁₂	12,651 734		7,542 120	5 ₁₅ -5 ₂₄	18,286 350
4 ₂₂ -4 ₁₃	12,301 062	7 ₀₇ -7 ₁₆	9,665 200		18,286 660
5 ₂₃ -5 ₁₄	11,929 518		9,665 570 v		18,286 960
6 ₂₄ -6 ₁₅	11,578 449		9,665 940		18,287 440
7 ₂₅ -7 ₁₆	11,292 192	8 ₀₈ -8 ₁₇	11,089 134	6 ₁₆ -6 ₂₅	19,048 810
3 ₁₃ -3 ₂₂	13,944 222 r		11,089 602 v		19,048 927
4 ₁₄ -4 ₂₃	14,398 775 r		11,090 070		19,049 345
5 ₁₅ -5 ₂₄	14,970 846	9 ₀₉ -9 ₁₈	12,767 622	7 ₁₇ -7 ₂₆	19,049 828
4 ₂₂ -4 ₃₁	22,023 448 r		12,768 204		19,943 628
5 ₂₃ -5 ₃₂	21,909 205		12,768 774		19,944 174
6 ₂₄ -6 ₃₃	21,718 146	10 _{0,10} -10 ₁₉	14,695 216		19,944 695
7 ₂₅ -7 ₃₄	21,431 844		14,695 872 v	8 ₁₈ -8 ₂₇	20,971 334
8 ₂₆ -8 ₃₅	21,039 781		14,696 577		20,971 901 v
4 ₃₂ -4 ₂₃	22,146 964 r	11 _{0,11} -11 _{1,10}	16,852 796		20,972 475
5 ₃₃ -5 ₂₄	22,192 578		16,853 615	10 _{1,10} -10 ₂₉	23,421 242
			16,854 425		23,421 326
		12 _{0,12} -12 _{1,11}	19,209 415		23,422 008
			19,209 615		23,422 741
			19,210 427	11 _{1,11} -11 _{2,10}	24,837 787
			19,211 336		24,837 925
		14 _{0,14} -14 _{1,13}	24,356 319		24,838 690
			24,356 912		24,839 515
			24,357 725	9 ₂₇ -9 ₃₆	25,732 056
			24,358 937	10 ₂₈ -10 ₃₇	25,100 864
		7 ₂₅ -7 ₁₆	?	11 ₂₉ -11 ₃₈	24,384 425
			14,095 966		24,384 746
			14,096 135		24,384 890
		8 ₂₆ -8 ₁₇	13,827 555	12 _{2,10} -12 ₃₉	23,620 125
			13,827 718 v		23,620 345
			13,827 882		23,620 450
$\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$					
0 ₀₀ -1 ₁₁	10,734 168 r				
2 ₀₂ -3 ₁₃	20,895 948 r				
3 ₀₃ -4 ₁₄	25,807 519				
	25,807 636				
	25,807 779				
2 ₁₂ -3 ₀₃	11,017 832 r				
3 ₁₃ -4 ₀₄	16,696 232 r				
4 ₁₄ -5 ₀₅	22,427 516				

Tab. 1. Die in den Linientabellen mit „r“ gekennzeichneten Übergänge wurden zur Berechnung der Rotationskonstanten verwendet, die mit „v“ gekennzeichneten Tripletübergänge zur Berechnung des Hinderungspotentials der internen Rotation. Absoluter Meßfehler ca. 50 kHz, relativer Meßfehler innerhalb eines Multipletts ca. 5 kHz.

besserte Molekülmodell machte endlich eine ausreichend genaue Vorausberechnung der $\Delta J=1$ -Übergänge möglich, so daß auch diese Linien im Spektrum identifiziert werden konnten.

Struktur

Die sechs Rotationskonstanten (Tab. 2), drei für jedes Molekülisotop, wurden dazu benutzt, eine r_0 -Struktur³ zu bestimmen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Tab. 3 zusammengefaßt. In die Rechnung gehen zwei Voraussetzungen ein. Es wird angenommen, die Methylgruppen besäßen C_{3v} -Symmetrie und ihre Symmetrie- und Drehachse falle mit der S-C-Bindungsachse zusammen. Beide Annahmen werden nur näherungsweise erfüllt sein. Aus einer genaueren Analyse der Feinstruktur des Rotationsspektrums von $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ ^{4,5} hat sich z. B. für dieses, dem Dimethyldisulfid verwandte Molekül, ein leichtes Abknicken der Symmetrieachsen um ca. 2°

	$\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$	$\text{CD}_3\text{-S-S-CD}_3$
α	-0,912020	-0,901913
A GHz	8,16364	6,71760
B GHz	2,81642	2,40492
C GHz	2,57037	2,18250
I_a AMU $\cdot \text{Å}^2$	61,9256	75,2557
I_b AMU $\cdot \text{Å}^2$	179,497	210,210
I_c AMU $\cdot \text{Å}^2$	196,679	231,632

Tab. 2. Rotationskonstanten von Dimethyldisulfid und Dimethyldisulfid- d_6 . Die zur Berechnung der Rotationskonstanten verwendeten Übergänge sind in den Linientabellen mit r gekennzeichnet. Genauigkeit der Rotationskonstanten: ± 10 kHz, Umrechnungsfaktor: $A \cdot I_a = 505,538 \text{ GHz} \cdot \text{AMU} \cdot \text{Å}^2$.

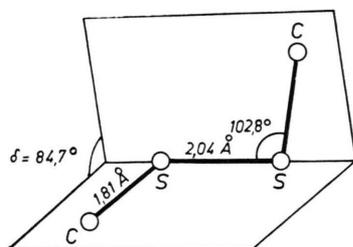


Abb. 1. Geometrische Struktur des Molekülumpfes von Dimethyldisulfid. Die b -Achse des Trägheitsellipsoids fällt mit der C_2 -Symmetrieachse zusammen. Die a -Achse verläuft annähernd parallel zur S-S-Bindung.

³ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

⁴ L. PIERCE u. M. HAYASHI, J. Chem. Phys. **35**, 479 [1961].

⁵ H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17a**, 712 [1962].

⁶ H. DREIZLER, G. DENDL u. W. FEDER, paper Nr. 210, presented at the 8th European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen 1965.

$r(\text{S-S}) = 2,038 \text{ Å}$	$\angle (\text{SSC}) = 102,8^\circ$	
$r(\text{S-C}) = 1,810 \text{ Å}$	$\angle (\text{SCH}) = 108,9^\circ$	
$r(\text{C-H}) = 1,097 \text{ Å}$	$\delta = 84,7^\circ$ *	
$\lambda_a = \pm 0,485$	$\lambda_b = 0,721$	$\lambda_c = \pm 0,495$
$(\pm \lambda_a, \lambda_b, \pm \lambda_c) =$ Richtungscosinus der Symmetrie- und Drehachsen der Methylgruppen bezüglich der Hauptträgheitsachsen.		
* Bei F-S-S-F ⁷ beträgt der Diederwinkel $\delta = 87,9 \pm 1,5^\circ$, bei faserförmigem Schwefel 87° ⁸ .		

Tab. 3. r_0 -Strukturparameter von Dimethyldisulfid.

nach außen ergeben und beim Dimethylsulfoxyd⁶ ergab eine r_s -Strukturrechnung eine leichte Asymmetrie der Methylgruppen.

Dipolmoment

Das Dipolmoment wurde aus dem STARK-Effekt der beiden Übergänge $1_{01}-1_{10}$ und $2_{02}-2_{11}$ von $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ bestimmt. Diese Übergänge zeigen noch keine Multiplettaufspaltung durch die Methylrotation. Der Spektrograph war für diese Messungen mit dem Übergang $J=1-2$ von OSC bei 24,325 925 GHz geeicht worden⁹. Zur Berechnung von μ_b wurde die Matrix des HAMILTON-Operators

$$H = A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 + \mu_b E \cos(bZ)$$

in der Basis des symmetrischen Kreisels aufgestellt. Die Energieniveaus $W_{J,K-K^+,M}$ wurden näherungsweise berechnet, indem aus der unendlichen Matrix

Übergang	M	E V/cm	$\Delta\nu$ MHz	μ_b (ber.) Debye
$1_{01}-1_{10}$	1	179,7	3,00	1,98 ₃
		224,1	4,69	1,98 ₆
		269,5	6,75	1,98 ₃
		314,4	9,19	1,98 ₂
$2_{02}-2_{11}$	2	179,2	3,41	1,98 ₈
		224,6	5,34	1,98 ₄
		269,5	7,75	1,99 ₂
		314,4	10,45	1,98 ₂

Eichfehler der elektrischen Feldstärke E : $\pm 0,25\%$.
Dipolmoment: $\mu_b = (1,985 \pm 0,01)$ Debye.

Tab. 4. Dipolmoment von $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$.

⁷ R. L. KUCZKOWSKI, Diss. Abstr. **25**, 64-11, 561.

⁸ J. A. PRINS, J. SCHENK u. L. H. J. WACTERS, Physica **23**, 746 [1957].

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

die durch J und $J+2$ begrenzte Submatrix herausgeschnitten und nach dem Verfahren von JACOBI diagonalisiert wurde. (In beiden Fällen wurde nur die Frequenzablage des $M=J$ -Satelliten gemessen; für $M=J$ beginnt die Energiematrix mit der Submatrix J .) Das Ergebnis ist in Tab. 4 zusammengefaßt.

Hinderungspotential

Die Multiplettaufspaltung der Rotationslinien von $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ gestattet die Berechnung des Hinderungspotentials V_3 der internen Methylrotation.

Hier soll nur eine relativ grobe Abschätzung von V_3 im Rahmen einer vereinfachten Störungsrechnung

$$H = (A + 2F_- \alpha^2) P_a^2 + (B + 2F_+ \beta^2) P_b^2 + (C + 2F_- \gamma^2) P_c^2 + 2F_- \alpha \gamma (P_a P_c + P_c P_a) - 2F_- \alpha (p_1 - p_2) P_a - 2F_+ \beta (p_1 + p_2) P_b - 2F_- \gamma (p_1 - p_2) P_c + F p_1^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_1) + F p_2^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_2) + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1). \quad (2)$$

Bezeichnungen:

A, B, C = Rotationskonstanten;

$\alpha = \lambda_a I_a / I_a$; $\beta = \lambda_b I_a / I_b$; $\gamma = \lambda_c I_a / I_c$;

$\pm \lambda_a, \lambda_b, \pm \lambda_c$ Richtungscosinus der Symmetrie- und Drehachsen der Teilkreisel bezüglich der Hauptträgheitsachsen;

I_a = Trägheitsmoment einer Methylgruppe;

I_a, I_b, I_c = Hauptträgheitsmomente des Gesamtmoleküls;

P_a, P_b, P_c = Drehimpulskomponenten um die Hauptträgheitsachsen;

p_i = Gesamtdrehimpuls des i -ten Teilkreisels um seine Symmetrieachse ($i=1, 2$);

α_i = Drehwinkel des i -ten Teilkreisels relativ zum Molekülrumpf;

$$F_+ = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_a} \frac{1}{r+q}; \quad F_- = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_a} \frac{1}{r-q};$$

$$F' = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_a} \frac{q}{(r^2 - q^2)}; \quad F = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_a} \frac{r}{(r^2 - q^2)};$$

$$r = 1 - \lambda_a^2 (I_a / I_a) - \lambda_b^2 (I_a / I_b) - \lambda_c^2 (I_a / I_c);$$

$$q = \lambda_a^2 (I_a / I_a) - \lambda_b^2 (I_a / I_b) + \lambda_c^2 (I_a / I_c).$$

Die Symmetriegruppe dieses Operators läßt sich als direktes Produkt zweier Untergruppen schreiben¹¹:

$$C_{3v}^- \times C_3^+.$$

Das Eigenwertproblem wird näherungsweise gelöst. Hierzu wird die Wechselwirkung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation des Moleküls [zweite Zeile von (2)] als Störung behandelt und

nung zweiter Ordnung, die auf der Tripletttaufspaltung der Rotationslinien basiert, gegeben werden. Da eine genauere Berechnung von V_3 in einer späteren Arbeit beabsichtigt ist, sei die Theorie etwas ausführlicher dargestellt. Wir haben die Wechselwirkung mit der S-S-Torsion vernachlässigt und das reale Molekül ersetzt durch das Modell eines starren Molekülumpfes mit zwei behindert drehbaren, in sich starren symmetrischen Teilkreiseln, den Methylgruppen. Für dieses Modell lautet der HAMILTON-Operator unter Annahme eines reinen dreizähligen Cosinuspotentials für die interne Rotation (V_{12} , V_{12}' etc. vernachlässigt)¹⁰:

die Energiematrix wird aufgestellt in der Basis des Funktionensystems

$$S_{JKM}(\varphi, \vartheta, \chi) \cdot U_{v_1 \sigma_1}(\alpha_1) \cdot U_{v_2 \sigma_2}(\alpha_2),$$

wobei die S_{JKM} die Eigenfunktionen des starren symmetrischen Kreisels, die $U_{v_i \sigma_i}$ (periodische MATHEIU-Funktionen) die Eigenfunktionen der reinen Torsionsenergie:

$$H_{\text{tors}, i} = F \cdot p_i^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_i) \quad (i=1, 2)$$

sind.

Für $v_1 = v_2 = 0$ erhält man Torsionseigenfunktionen, die den in Tab. 5 angegebenen, durch die jeweilige (σ_1, σ_2) -Kombination gekennzeichneten Symmetriespezies von $C_{3v}^- \times C_3^+$ angehören. (Im Falle hohen Hinderungspotentials sind die dazugehörigen Torsionsenergien nahezu entartet. Beim $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ beträgt ihre Aufspaltung nur ca. 60 MHz.)

Spezies	$A_1 A$	$E E_a + E E_b$	$E A$	$A_1 E_a + A_1 E_b$
σ_1, σ_2	0, 0	0, 1 0, -1 1, 0 -1, 0	1, -1 -1, 1	1, 1 -1, -1

Tab. 5. Symmetriespezies der Torsionseigenfunktionen im Torsionsgrundzustand ($v_1 = v_2 = 0$) bei $C_{3v}^- \times C_3^+$ -Symmetrie des HAMILTON-Operators.

Auf den vier Torsionsniveaus bauen sich jeweils die Termschemata der Rotationsniveaus auf, die infolge der Wechselwirkung mit „ihrem“ Torsionszustand

¹⁰ L. PIERCE, J. Chem. Phys. **34**, 498 [1961].

¹¹ H. DREIZLER, Z. Naturforschg. **16 a**, 477, 1354 [1961].

von Spezies zu Spezies etwas unterschiedliche Termabstände haben. Dementsprechend fallen auch die Frequenzen des gleichen Rotationsübergangs für die verschiedenen Spezies nicht zusammen und im Spektrum erscheint der Übergang in ein Multiplett aufgespalten.

In der oben gewählten Basis ist die Energiematrix diagonal in σ_1, σ_2, J und M , nichtdiagonal in v_1, v_2 und K . Auf Grund der Diagonalität in σ_1 und σ_2

$$H_{\text{eff}} = \left[A + 2F_- \alpha^2 + 4F_-^2 \alpha^2 \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] P_a^2 + \left[B + 2F_+ \beta^2 + 4F_+^2 \beta^2 \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] P_b^2 + \left[C + 2F_- \gamma^2 + 4F_-^2 \gamma^2 \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] P_c^2 \quad (3a)$$

$$+ \left[2F_- \alpha \gamma + 4F_-^2 \alpha \gamma \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) \right] (P_a P_c + P_c P_a) - 8 \alpha F_- F' \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 p_2 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 p_1 \right) P_a + 4F_- F_+ \alpha \beta \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) (P_a P_b + P_b P_a) - 8 \beta F_+ F' \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 p_2 + \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 p_1 \right) P_b + 4F_- F_+ \beta \gamma \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 \right) (P_b P_c + P_c P_b) - 8 \gamma F_- F' \left(\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_1 p_2 - \left(\frac{p p}{\Delta} \right)_2 p_1 \right) P_c - 2F_- \alpha (p_1 - p_2) P_a - 2F_+ \beta (p_1 + p_2) P_b - 2F_- \gamma (p_1 - p_2) P_c + F' (p_1 p_2 + p_2 p_1) \quad (3b)$$

Bezeichnungen:

$$\left(\frac{p p}{\Delta} \right)_i = \sum_{v_i' \neq v_i} \frac{|(v_i \sigma_i | p_i | v_i' \sigma_i)|^2}{E_{v_i \sigma_i} - E_{v_i' \sigma_i}} \quad (i=1, 2)$$

$E_{v_i \sigma_i}$ = Energieeigenwert des reinen Torsionsanteils des i -ten Teilkreisels;

$$p_i = (v_i \sigma_i | p_i | v_i \sigma_i).$$

Bei der Auswertung der Triplettaufspaltungen wurden nur die beiden ersten Zeilen von (3) berücksichtigt, d. h. die in den Drehimpulskomponenten linearen und gemischt quadratischen Glieder wurden vernachlässigt, weil sie in 1. Ordnung keine Beiträge zu H_{eff} liefern. Die in (3a) auftretenden Störsummen sind vom Einkreiselpblem her bekannt und liegen in Tabellenform vor^{13, 14}.

Man erhält für die verschiedenen, durch die spezielle (σ_1, σ_2) -Kombination gekennzeichneten Symmetriespezies jeweils einen HAMILTON-Operator vom Typ des starren asymmetrischen Kreisels mit speziesabhängig abgeänderten Rotationskonstanten (vgl. Tab. 6). Bei der Berechnung der Korrekturen wurde der beim Dimethyldisulfid etwa 1% betragende Unterschied von F_- und F_+ vernachlässigt, und beide Werte wurden durch ihren Mittelwert F ersetzt.

Die effektiven Rotationskonstanten der $(EE_a + EE_b)$ -Spezies sind gerade das arithmetische Mit-

kann demnach die Störungsrechnung für die verschiedenen Spezies getrennt durchgeführt werden. Da der Abstand der Torsionsniveaus innerhalb einer Spezies im Vergleich zu dem der Rotationsniveaus groß ist, haben wir die Störungsrechnung in v_1 und v_2 mittels einer einmalig angewandten VAN VLECK-Transformation¹² nur bis zur zweiten Ordnung durchgeführt. Als „effektiver HAMILTON-Operator“ der Rotation ergibt sich dann:

Spezies	$A_1 A$	$(EE_a + EE_b)$	$(A_1 E_a + A_1 E_b)$ und $E A$
Korrekturgrößen			
$\Delta A_{0\sigma_1, 0\sigma_2}$	$2F \alpha^2 W_{00}^{(2)}$	$F \alpha^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2F \alpha^2 W_{01}^{(2)}$
$\Delta B_{0\sigma_1, 0\sigma_2}$	$2F \beta^2 W_{00}^{(2)}$	$F \beta^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2F \beta^2 W_{01}^{(2)}$
$\Delta C_{0\sigma_1, 0\sigma_2}$	$2F \gamma^2 W_{00}^{(2)}$	$F \gamma^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$2F \gamma^2 W_{01}^{(2)}$
Abkürzung: $W_{0i}^{(2)} = 1 + 4F \sum \frac{ (0 \sigma_i p_i v_i \sigma_i) ^2}{E_{0 \sigma_i} - E_{v_i \sigma_i}}$			
Der beim Dimethyldisulfid ca. 1% betragende Unterschied zwischen F_+ und F_- ist vernachlässigt, d. h. es ist gesetzt: $F_- = F_+ = F$. Für höhere Werte von $s = 4V_3/(9F)$ gilt ¹⁴ $W_{00}^{(2)} \approx -2W_{01}^{(2)}$, was die Auswertung etwas erleichtert.			

Tab. 6. Korrekturgrößen der Rotationskonstanten (Triplett-näherung) für die verschiedenen Symmetriespezies des Torsionsgrundzustandes ($v_1 = v_2 = 0$).

tel der Rotationskonstanten von $A_1 A$ und $(A_1 E_a + A_1 E_b)$ - bzw. $E A$ -Spezies. Dementsprechend spalten in dieser Näherung die Rotationslinien in gleichabständige Triplets auf. Zwei derartige Triplets, die auch im Intensitätsverhältnis ihrer Komponenten gut der aus der Spinstatistik¹¹ gewonnenen Voraussage entsprechen, sind in Abb. 2 gezeigt. Zur Berechnung von V_3 wurden für die verschiedenen Spezies die effektiven Rotationskonstanten mit einem

¹² E. C. KEMBLE, Quantum Mechanics, Dover Publications, Inc., New York 1958, S. 394.

¹³ D. R. HERSCHBACH, Tables for the Internal Rotation Problem, Dept. of Chemistry, Harvard University, 1957.

¹⁴ M. HAYASHI u. L. PIERCE, Tables for the Internal Rotation Problem, Dept. of Chemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana.

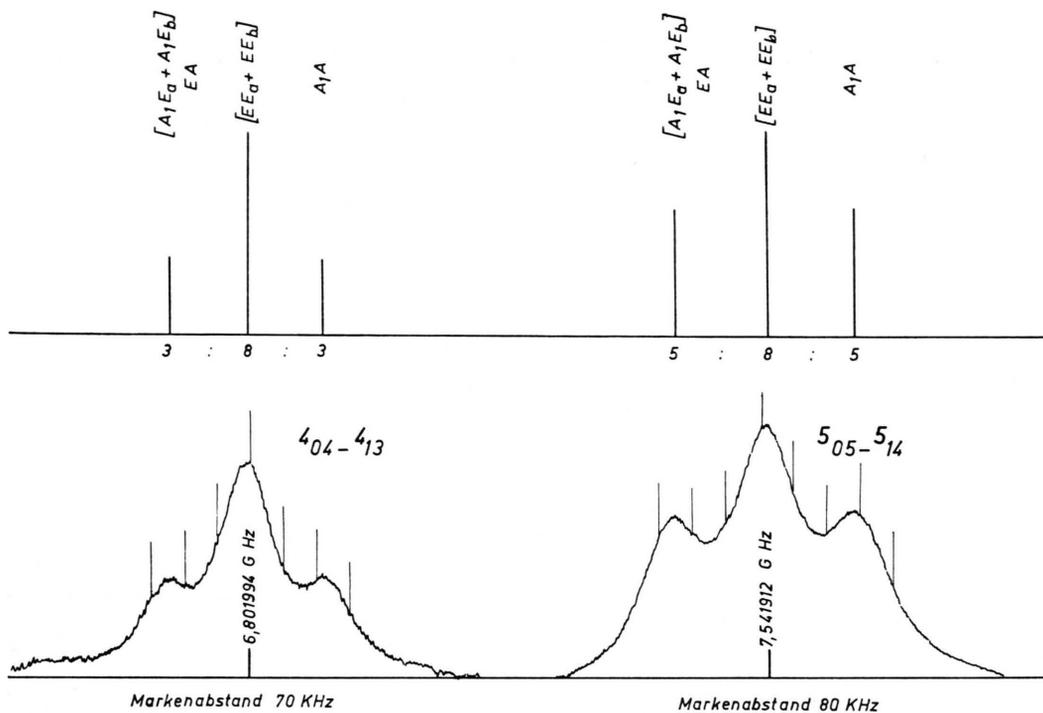


Abb. 2. Triplettaufspaltung beim $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$. (Oben das theoretisch auf Grund der Spingewichte vorausgesagte Intensitätsverhältnis. Annahmen: Gleiche Dipolmatrixelemente der verschiedenen Symmetriespezies; C_2 -Konfigurationssymmetrie; $C_{3v} \times C_3^+$ -Symmetrie des HAMILTON-Operators.)

Programm des starren asymmetrischen Rotators berechnet. (Die bei der Anpassungsrechnung verwendeten Triplettübergänge sind in der Linientabelle mit ν gekennzeichnet.) Aus den effektiven Rotationskonstanten wurden die Korrekturgrößen und aus diesen nach Tab. 6 die Störsummen bestimmt. Die in die Rechnung eingehenden Geometriefaktoren (F , α , β , γ) wurden aus der r_0 -Struktur übernommen. Interpolation in der Tabelle von HAYASHI und PIERCE¹⁴ lieferte die in Tab. 7 angegebenen Werte.

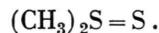
Geometriefaktoren (übernommen aus der r_0 -Struktur): $\alpha = \pm 0,0256$; $\beta = 0,0131$; $\gamma = \pm 0,0082$; $I_\alpha = 3,26 \text{ AMU} \cdot \text{Å}^2$; $F = 159,1 \text{ GHZ}$
$s = 4 V_3 / (9F) = 47 \pm 3$; $V_3 = (1,6 \pm 0,1) \text{ kcal/Mol}$

Tab. 7. Hinderungspotential der Methyltorsion.

Die aus den Korrekturgrößen ΔA_{00i} etc. berechneten V_3 -Werte streuen ($\pm 6\%$), was offensichtlich an der nahen K-Entartung beim Dimethyldisulfid liegt ($\kappa \approx -0,92$). Durch sie gewinnen trotz des relativ hohen Hinderungspotentials die in der Triplettnäherung vernachlässigten Teile von (3) an Einfluß. Im Spektrum zeigt sich das am Auftreten von

Quartetts [Aufhebung der Entartung von $(A_1 E_a + A_1 E_b)$ - und $E A$ -Spezies] und in „Anomalien“ im Intensitätsverhältnis der Multiplettkomponenten. Ein Rechenprogramm, das ohne obige Vernachlässigungen V_3 direkt aus (3) zu berechnen gestattet, ist zur Zeit in Arbeit.

Neben der hier untersuchten Form des Dimethyldisulfids, $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, könnte ähnlich wie bei dem von KUCZKOWSKI⁷ untersuchten Difluordisulfid, noch eine zweite isomere Form existieren,



Wegen der speziell auf das $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ hinielenden Darstellung ist jedoch die zweite Form in den von uns untersuchten Proben nicht enthalten. Eine gezielte Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{S}$ und eine Untersuchung des Mikrowellenspektrums sind geplant.

Unser Dank gilt Herrn Dr. R. PETER und Herrn Dr. H.-G. SCHIRDEWAHN, die bei der Erstellung der Rechenprogramme mitarbeiteten, Herrn Dipl.-Chem. H. HARTENSTEIN für die Darstellung der nichtdeutierten Substanz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch großzügige Gewährung von Sachmitteln unterstützte.