

Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und Dipolmoment des meta-Fluortoluols

HEINZ DIETER RUDOLPH und AXEL TRINKAUS

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **23 a**, 68—76 [1968]; eingegangen am 30. September 1967)

The rotational spectrum of meta-fluorotoluene has been measured in the four lowest states of internal rotation of the methyl top $m = 0, 1, 2, 3$. The rotational constants obtained for $m = 0$ are $A = 3715,2$, $B = 1766,51$, $C = 1197,58$ MHz. The barrier hindering internal rotation is very low. For the first time threefold and sixfold-symmetrical potential components V_3 and V_6 of comparable magnitude have been found. This appears to be plausible in view of the fact that for this molecule the bond geometrical asymmetry responsible for V_3 (meta substituent) is much more distant from the CH_3 -group than the local C_{2v} -symmetry of the benzene ring causing V_6 . Fitting V_3 and V_6 to the spectral data one cannot discriminate between two possible sets of potential parameters which differ by the sign of V_6 and, to a lesser extent, by the magnitude of V_3 and V_6 : set I: $V_3 = 45,3$, $V_6 = +22,8$, set II: $V_3 = 48,4$, $V_6 = -15,1$ cal/mole. The reason for the sign remaining effectively indeterminate although physically relevant in connection with the shape of the barrier is discussed. — The dipole moment components derived from Stark-effect measurements are $\mu_a = 1,71$, $\mu_b = 0,62$ D.

In letzter Zeit sind die sehr niedrigen Hinderungspotentiale für die interne Rotation der Methylgruppe in Toluol¹, in parasubstituierten Toluolen^{2,3} sowie in dem mit Toluol isoelektronischen Molekül 4-Methyl-Pyridin⁴ (γ -Picolin) aus dem reinen Rotationspektrum dieser Moleküle im gasförmigen Zustand bestimmt worden. Bei diesen als Ganzes rotations-trägen Molekülen sind die Energiestufen der internen Rotation des leichten CH_3 -Teilkreisels um ein Mehrfaches größer als die Energieabstände für die Gesamt- oder „äußere“ Rotation des Moleküls, so daß man sich jeden Energiezustand der internen Rotation wie üblich in „Subniveaus“ aufgespalten denken kann, die im einzelnen durch den äußeren Rotationszustand des Moleküls zu kennzeichnen sind. Bei den o. a. Untersuchungen wurden Mikrowellenübergänge zwischen diesen Subniveaus vermessen, in jeweils verschiedenen angeregten Zuständen der internen Rotation. Die Wechselwirkung zwischen interner und äußerer Rotation, die entscheidend vom Hinderungspotential abhängt, ist zumindest in gewissen Zuständen der internen Rotation groß genug, um eine genaue Bestimmung dieses Potentials aus den reinen Rotationsspektren zu erlauben. Die oben genannten Moleküle sind da-

durch ausgezeichnet, daß in ihnen eine C_{3v} -symmetrische CH_3 -Gruppe gegen einen zur internen Rotationsachse C_{2v} -symmetrischen Rumpf rotiert⁵. Das hat zur Folge, daß die interne Rotationsachse eine Hauptträgheitsachse ist und das Hinderungspotential sechszählige Symmetrie hat, während in dem allgemeineren Fall, in dem die interne Rotationsachse wohl in einer Hauptträgheitsebene liegt, ohne mit einer Hauptachse zusammenzufallen, die Potentialentwicklung bereits mit einem dreizähligen symmetrischen Term beginnt:

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\alpha) + \dots \quad (1)$$

Für die oben genannten Moleküle^{1,2,3,4} ergab sich für die erste von Null verschiedene Potentialamplitude V_6 fast übereinstimmend ein sehr kleiner Wert zwischen 13,5 und 14 cal/Mol^{1,2,3,4}. Auch in den ganz wenigen Fällen, in denen bisher der V_6 -Term bei allgemeinerer Lage des CH_3 -Kreisels, also in Gegenwart eines V_3 -Terms, bestimmt⁶ oder abgeschätzt werden konnte, ergab er sich von ähnlicher Größe wie hier, jedenfalls sehr viel kleiner als der jeweilige V_3 -Term. Das hat dazu geführt, die

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

² H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **20a**, 1682 (1965).

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

⁴ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **22a**, 1738 [1967].

⁵ Wie in bisher praktisch allen Fällen werden dabei Rumpf und CH_3 -Kreisels als sich starre und starr gegeneinander rotierende Molekülteile angenommen.

⁶ E. HIROTA, J. Chem. Phys. **45**, 1984 [1966]. — W. G. FATELEY u. F. A. MILLER, Spectrochim. Acta **19**, 611 [1963].



Entwicklung (1) als schnell konvergierend anzunehmen.

Während für Moleküle vom Symmetriotyp des para-Fluortoluols die Potentialamplitude V_3 aus Symmetriegründen streng verschwindet, ist das für ein weniger symmetrisch substituiertes Toluol, etwa meta-Fluortoluol, Abb. 1, das den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung darstellt, nicht mehr der Fall. Es erschien besonders reizvoll, für meta-Fluortoluol die Potentialamplituden V_3 und V_6 zu bestimmen. Denn die bindungsgeometrische Ursache für die Existenz einer sechszähligen Amplitude V_6 ist — wie beim Toluol und den para-Derivaten — der „lokalen“ C_{2v} -Symmetrie in der Umgebung der Ansatzstelle der Methylgruppe am Benzolring zuzuschreiben, während der Grund für das Nichtverschwinden der dreizähligen Amplitude V_3 der vergleichsweise sehr viel weiter von der Ansatzstelle entfernte meta-Substituent ist. Darin unterscheidet sich meta-Fluortoluol von allen bisher untersuchten⁷ Molekülen mit einer intern rotierenden CH_3 -Gruppe. Beim meta-Fluortoluol liegen also Umstände vor, die ein Verhältnis V_3/V_6 möglich erscheinen lassen, das zwar >0 , aber wegen der sehr unterschiedlichen Entfernungen der V_3 und V_6 bedingenden Unsymmetrien deutlich kleiner ist als das üblicherweise gefundene von rund 10^2 . Tatsächlich haben wir für dieses Molekül zum ersten Male Potentialamplituden V_3 und V_6 von vergleichbarer Größe erhalten. Dieses Ergebnis wird, wie wir hoffen, zu Betrachtungen über den Einfluß von Bindungssymmetrien auf das Hinderungspotential, insbesondere über deren Reichweite, Anlaß geben. — Höhere Potentialamplituden als V_6 haben wir in dieser Arbeit nicht in die Rechnung einbezogen.

Theorie

Der Hamilton-Operator für die Energie der internen und äußeren Rotation eines Molekülmodells aus einem starren symmetrischen CH_3 -Teilkreis, der sich um seine Symmetrieachse relativ zu einem starren asymmetrischen Rumpfkreis dreht, ist mehrfach angegeben⁸ worden. Liegt die Symmetrieachse der Methylgruppe in der Ebene der Hauptträgheitsachsen a und b (meta-Fluortoluol), so lautet der

Energieoperator speziell:

$$H = \left(A + F \lambda_a^2 \frac{I_x^2}{I_a^2} \right) P_a^2 + \left(B + F \lambda_b^2 \frac{I_x^2}{I_b^2} \right) P_b^2 + C P_c^2 \quad (2a)$$

$$+ F p^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\alpha) \quad (2b)$$

$$\left. \begin{aligned} &+ F \lambda_a \lambda_b \frac{I_x^2}{I_a I_b} (P_a P_b + P_b P_a) \\ &- 2 F \lambda_a \frac{I_x}{I_a} p P_a - 2 F \lambda_b \frac{I_x}{I_b} p P_b \end{aligned} \right\} \quad (2c)$$

Hierin bedeuten:

A, B, C mit $A = h^2/8\pi^2 I_a$ etc. die Rotationskonstanten des Gesamtmoleküls (interne Rotation eingefroren),

I_a, I_b, I_c Hauptträgheitsmomente des Gesamtmoleküls,

I_x Trägheitsmoment des CH_3 -Kreises, bezogen auf seine Symmetrieachse,

$F = \frac{h}{8\pi^2} \left(1 - \lambda_a^2 \frac{I_x}{I_a} - \lambda_b^2 \frac{I_x}{I_b} \right)$ „reduzierte“ Rotationskonstante für die interne Rotation des Moleküls,

$\lambda_g, g = a, b, c$ Richtungskosinus \angle (CH_3 -Achse, Hauptachse g),

$P_g, g = a, b, c$ Operator der g -Komponente des gesamten Drehimpulses des Moleküls,

p Operator der Komponente des gesamten Drehimpulses des CH_3 -Teilkreises in Richtung seiner Achse.

(2a) ist der Energieoperator eines „effektiven“, d. h. durch kinetische Wechselwirkung zwischen interner und äußerer Rotation modifizierten, starren asymmetrischen Kreises, (2b) der Energieoperator eines Rotators mit fester Achse, der durch das Potential (1) behindert wird, (2c) ein Wechselwirkungsoperator, dessen erster Summand noch leicht durch eine Hauptachsenumdrehung in der a, b -Ebene wegtransformiert werden könnte.

Wie sich im Verlauf der Untersuchung des meta-Fluortoluols zeigte, ist das Hinderungspotential $V(\alpha)$ so niedrig, daß es bei der Berechnung der Energieeigenwerte zweckmäßig ist, vom Grenzfall eines Moleküls mit ungehinderter interner Rotation aus-

⁷ Siehe etwa: B. STARK, Molekelkonstanten aus mikrowellenspektroskopischen Messungen, in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie II/4, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967.

⁸ R. W. KILB, C. C. LIN u. E. B. WILSON jr., J. Chem. Phys. **26**, 1695 [1957]. — D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959]. — C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

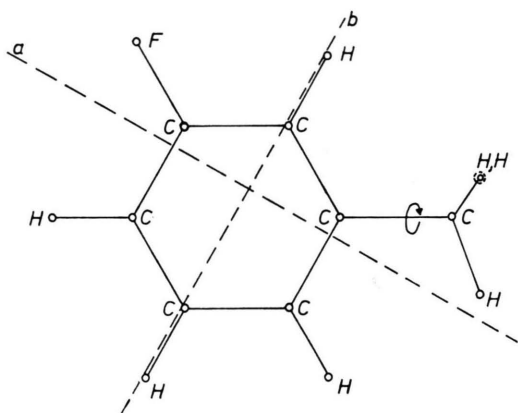


Abb. 1. Gestalt und Hauptachsenlage des meta-Fluor-toluols. (Reguläres Sechseck und Strukturdaten angenommen nach L. E. SUTTON, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1958; Supplement 1956–1959, ebenda 1965.)

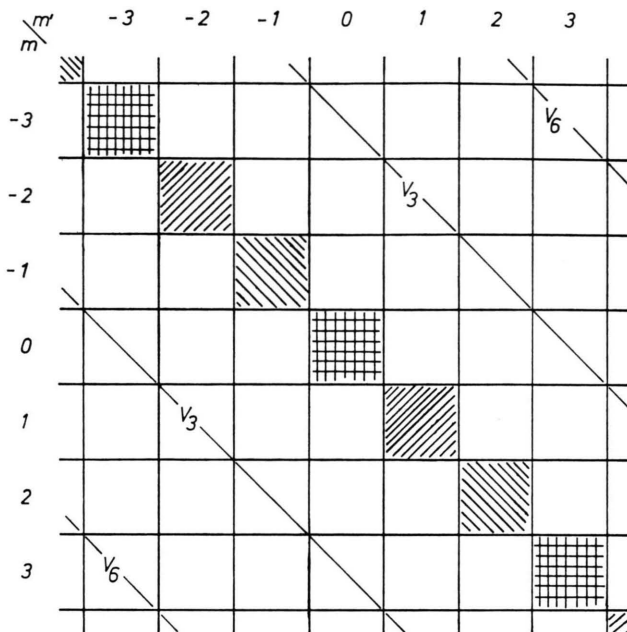


Abb. 2. Gestalt der Energiematrix (2a) bis (2c) in der Basis (3) für festes J und M . In jedem Block läuft K, K' von $-J$ bis $+J$. Die Matrix ist spiegelsymmetrisch zur Nebendiagonalen und faktorisiert in drei durch verschiedene Schraffur gekennzeichnete Untermatrizen (V_3, V_6 steht für $-V_3/4, -V_6/4$).

zugehen. Die Behandlung eines Modells mit fast freier interner Rotation ist bislang erst für den Spezialfall beschrieben⁹ worden, in dem die interne Rotationsachse mit einer Hauptträgheitsachse zusammenfällt und überdies die Potentialentwicklung erst mit dem sechszähligen Term beginnt. Es sei darum hier etwas ausführlicher auf das Aussehen der Energiematrix sowie insbesondere auf die Wahl geeignet symmetrisierter Basisfunktionen zu deren Aufstellung eingegangen. Einen Überblick über die Energiematrix erhält man, wenn man zur Aufstellung die (noch nicht bezüglich der Invarianzgruppe des Hamilton-Operators symmetrisierten) Funktionen

$$\psi_{JKM}^x \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\alpha} \quad (\psi_{JKM}^x \text{ für } m=0) \quad (3)$$

verwendet, wobei die ψ_{JKM}^x (abhängig von den Euler-Winkeln) die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels und die $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\alpha}$ die normierten

Eigenfunktionen eines ungehinderten Rotators mit fester Achse sind. In dieser Basis ist die Energiematrix nicht-diagonal in m nur auf Grund des Potentials (1): $(JKMm|\cos n\alpha|JKMm \pm n) = 1/2$. Die Matrix faktorisiert in drei Faktoren, von denen zwei — durch $m: \dots, -5, -2, +1, +4, \dots$ und $m: \dots, -4, -1, +2, +5, \dots$ gekennzeichnet — wegen der Spiegelsymmetrie der Matrix zur Nebendiagonalen^{9a} identisch sind (spätere E-Spezies), was Energieentartung dieses Teils bedeutet. Der dritte Faktor besteht aus dem (später in A_1 - und A_2 -Spezies weiter faktorisierbaren) Matrixteil

$$m = \pm 3k, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Der Block $m=0$ entspricht der Energiematrix (2a) eines effektiven starren Kreisels (bis auf den hebbaren ersten Summand von (2c)); die Energieniveaus werden durch die Verbindung mit den Blöcken $m' = \pm 3$ über V_3 bei niedrigem Potential nur ganz wenig abgeändert¹⁰ werden, noch viel weniger

⁹ E. B. WILSON jr., C. C. LIN u. D. R. LIDE, *J. Chem. Phys.* **23**, 136 [1955]. — E. TANNENBAUM, R. J. MYERS u. W. D. GWINN, *J. Chem. Phys.* **25**, 42 [1956]. — R. E. NAYLOR jr. u. E. B. WILSON jr., *J. Chem. Phys.* **26**, 1057 [1957].

^{9a} Es ist in der Basis (3) $(JKMm|H|JKM' m') = (JM - K' - m'|H|JM - K - m)$.
¹⁰ Störnenner auf Grund (2b), $F(m'^2 - m^2) = 9F$. Die Beiträge von (2a) zum Störnenner machen vergleichsweise wenig aus.

natürlich durch V_6 . Hingegen verbindet V_6 z. B. die Blöcke $m = \pm 3$, die ohne Potential bezüglich der Energie Fm^2 des freien internen Rotators entartet wären; folglich wird auf diese Niveaus V_6 einen sehr erheblichen und — verglichen mit V_3 — den weit überragenden Einfluß ausüben. Anders ist es für etwa den Block $m = 2$ der entarteten Spezies: Der Einfluß beider Potentialamplituden V_3 und V_6 ist vergleichsweise klein, und, obwohl V_3 deutlich wirksamer¹¹ ist als V_6 , beherrscht V_3 doch nicht so überwiegend die Lage der Niveaus, wie etwa V_6 das für $|m| = 3$ tut. Diese Betrachtung wird bei der späteren Diskussion von Belang sein.

Der Energieoperator (2a) bis (2c) ist invariant gegenüber C_3 , einer 120° -Drehung um α

$$\alpha \rightarrow \alpha + 2\pi/3$$

und gegenüber C_{2c} , einer 180° -Drehung um die c -Achse

$$P_a \rightarrow -P_a, P_b \rightarrow -P_b, P_c \rightarrow P_c, p \rightarrow -p.$$

Die Invarianzgruppe (Klassen geklammert) besteht aus den Elementen (E), (C_3, C_3^2), ($C_{2c}, C_{2c}C_3, C_{2c}C_3^2$) und ist der Gruppe D_3 mit den irreduziblen Darstellungen A_1, A_2, E isomorph⁸; Charaktertafel s. Tab. 1.

	D_3	E	$2C_3$	$3C_{2c}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
E	2	-1	0	0

Tab. 1. Charaktertafel der Gruppe D_3 .

Für das weitere sei — willkürlich¹² — die c -Achse des Trägheitsellipsoids mit der x -Achse eines mole-

külfesten Koordinatensystems xyz identifiziert, dessen Stellung gegen ein raumfestes XYZ -System durch die Euler-Winkel beschrieben wird. Aus den Transformationseigenschaften der Funktionen ψ_{JKM}^x und $e^{im\alpha}$

$$\left. \begin{aligned} C_{2c} \psi_{JKM}^x &= (-1)^{J+K} \psi_{J-KM}^x \\ C_{2c} e^{im\alpha} &= e^{-im\alpha} \\ C_3 e^{im\alpha} &= \omega^m e^{im\alpha}, \quad \omega \equiv \exp(2\pi i/3) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

läßt sich mit Hilfe von Tab. 1 ersehen, daß es praktisch ist, als zweidimensionale Funktionsbasis der entarteten E-Spezies die bezüglich D_3 symmetrisierten Funktionspaare

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \psi_{JKM} e^{im\alpha}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \psi_{J-KM}^x e^{-im\alpha};$$

$$|m| = 1, 2, \dots, \text{ aber } \neq 3k, \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

$$-J \leq K \leq J; \quad J, M \text{ fest};$$

zu benutzen. Wegen der erwähnten Entartung genügt es, die halbe Anzahl ($m = a \pm 3k$ mit $a = 1$ oder 2) der Funktionen zur Aufstellung der Energiematrix beizubehalten. Aus den Funktionen (3), $m = \pm 3k, k = 0, 1, 2, \dots$, festes J, M , läßt sich durch geeignete Linearkombinationen eine Funktionsbasis für die A_1 - und A_2 -Spezies konstruieren, z. B. mit Hilfe der folgenden unitären Transformation (r und s noch zu spezifizierende ganze Zahlen)

$$(\Psi_{JM|K|\gamma|m|\delta}) = V \cdot S \cdot W \cdot R \left(\psi_{JKM}^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\alpha} \right) \quad (5)$$

wobei V, S, W, R die folgenden Transformationsmatrizen¹³ sind (nicht aufgeführte Elemente sind null) und die (Ψ) und (ψ) die Vektoren aus den entsprechenden Basisfunktionen bedeuten.

$$R: (mK|R|mK) = \begin{cases} 1 \\ (-1)^r \end{cases} \text{ für } m = \begin{cases} + \\ - \end{cases} 3k, \quad k = 1, 2, \dots, \text{ und für } m = 0, \begin{cases} K \geq 0 \\ K < 0 \end{cases}; \quad (5a)$$

$$W: (m, |K|\gamma|W|mK) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} & \left\{ \begin{aligned} \gamma = 0, & |K| = \pm K \text{ und } \gamma = 1, & |K| = K \\ \gamma = 1, & |K| = -K \end{aligned} \right\} & K \neq 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \left\{ \begin{aligned} \gamma = 0, & K = 0 \end{aligned} \right\} & K = 0 \end{cases} \begin{cases} m = \pm 3k, \\ k = 0, 1, \dots, \end{cases} \quad (5b)$$

$$S: (m, |K|\gamma|S|m, |K|\gamma) = \begin{cases} 1 \\ (-1)^s \end{cases} \text{ für } m = \begin{cases} 3k, & k = 0, 1, 2, \dots \\ -3k, & k = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (5c)$$

$$V: (|m|\delta, |K|\gamma|V|m, |K|\gamma) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} & \left\{ \begin{aligned} \delta = 0, & |m| = \pm m \text{ und } \delta = 1, & |m| = m \\ \delta = 1, & |m| = -m \end{aligned} \right\} & m = \pm 3k, \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \left\{ \begin{aligned} \delta = 0, & m = 0 \end{aligned} \right\} & k = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (5d)$$

¹¹ Kleinste Störnenner aufgrund $V_3: 3F$, aufgrund $V_6: 12F$.

¹² Es erwies sich bei der Programmgestaltung als praktisch, die Achsen y, z , zu denen der Konvention entsprechend reelle Matrizen P_g gehören, in die Ebene des Moleküls zu

legen, um durchweg reell rechnen zu können (Repräsentation $I^1: x, y, z \leftrightarrow c, b, a$).

¹³ Die so angesetzte Transformation schließt einen speziellen Vorschlag von R. PETER (unveröffentlicht) mit ein

Die Transformation W ist die bekannte Wang-Transformation bezüglich der Quantenzahl K , also innerhalb eines jeden K -Blocks, die Transformation V eine Wang-Transformation bezüglich der Quantenzahl m .

Die resultierenden Basisfunktionen lassen sich unter Verwendung der Wang-Funktionen

$$S_{JM|K|\gamma} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} ((-1)^\gamma \psi_{J-KM}^\gamma + \psi_{JKM}^\gamma); \quad (6)$$

$$S_{JM00} \equiv \psi_{JM0}^\gamma$$

wie folgt schreiben (J, M fest, $0 \leq |K| \leq J; \gamma = 0, 1$)

$$\Psi_{JM|K|\gamma|m|\delta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} S_{JM|K|\gamma} ((-1)^{r+s+\delta} e^{-i|m|\alpha} + e^{i|m|\alpha}) \text{ für } |m| = 3k, k = 1, 2, \dots, \delta = 0, 1,$$

$$\Psi_{JM|K|\gamma|00} = S_{JM|K|\gamma+r} \text{ für } m = 0, K \neq 0, \quad (7)$$

$$\Psi_{JM0000} = S_{JM0} \text{ für } m = 0, K = 0.$$

Die Zuordnung zu den Symmetriespezies A_1 und A_2 hängt noch von der Wahl von r und s ab, wie man aus den Transformationseigenschaften¹⁴ der $\Psi_{JM|K|\gamma|m|\delta}$ ersieht:

$$C_3 \Psi = \Psi \text{ für } |m| = 3k, k = 0, 1, 2, \dots \quad (8a)$$

und

$$C_{2c} \Psi = \begin{cases} (-1)^{J+K+\gamma+\delta+r+s} \\ (-1)^{J+K+\gamma+r} \\ (-1)^J \end{cases} \Psi \quad (8b)$$

$$\text{für } \begin{cases} |m| = 3k, k = 1, 2, \dots \\ m = 0 \text{ (d.i. auch } \delta = 0); K \neq 0 \\ m = 0 \text{ (d.i. auch } \delta = 0); K = 0 \\ \text{(d.i. auch } \gamma = 0). \end{cases}$$

Eine einheitliche, einfache Spezieszuordnung ergäbe sich z. B., wenn man $r = K + \gamma + \delta$, $s = 0$ setzt ($C_{2c} \Psi = (-1)^J \Psi$, Parität von J : g bzw. u ergibt Spezies A_1 bzw. A_2); wir haben uns jedoch aus programmtechnischen Gründen anders¹⁵ entschieden, was eine Fallunterscheidung nötig macht (s. Tab. 2). In den Linienlisten, Tab. 3 und 4, werden die Niveaus $|m| = 3$ abkürzend durch J , einen Lauf-

¹⁴ Auch (8b) hängt von der Wahl der Repräsentation I' ab, s. Fußnote¹².

¹⁵ Unsere Wahl, Tab. 2, hat zur Folge, daß sich die Faktoren A_1 und A_2 nur unterscheiden in (a) dem Vorzeichen der in $|m|$ diagonalen Matrixelemente von $-(V_6/2) \cos 6\alpha$ (nur im Block $|m| = 3$ vorhanden) und (b) im Vorhandensein des Elements für $m = 0, K = 0, \gamma = 0$, das für $J \begin{Bmatrix} g \\ u \end{Bmatrix}$ der Spezies $\begin{Bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{Bmatrix}$ allein angehört.

$r = 0, s = K + \gamma$:

$ m = 3k, k = 1, 2, \dots$		$m = 0$:	
Parität $J + \delta$	Spezies von D_3	Parität $J + K + \gamma$	Spezies von D_3
g u	A_1 A_2	g u	A_1 A_2

Tab. 2. Spezieszugehörigkeit der gewählten Basisfunktionen $\Psi_{JM|K|\gamma|m|\delta}$ zur Aufstellung des nicht-entarteten Teils der Energiematrix.

Übergang $J'_{K'-K+}$ $-J_{K-K+}$	Gemessene Frequenz MHz	Berechnete Frequenz MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ kHz
3 ₀₃ –2 ₀₂	8 485,690	8 485,703	– 13
3 ₁₂ –2 ₁₁	9 670,880	9 670,870	+ 10
3 ₁₃ –2 ₁₂	7 977,048	7 977,028	+ 20
3 ₂₂ –2 ₂₁	8 892,260	8 892,245	+ 15
4 ₀₄ –3 ₀₃	10 954,413	10 954,446	– 33
4 ₁₃ –3 ₁₂	12 736,897	12 736,909	– 12
4 ₂₂ –3 ₂₁	12 672,593	12 672,636	– 43
4 ₁₄ –3 ₁₃	10 536,980	10 536,988	– 8
4 ₂₃ –3 ₂₂	11 772,132	11 772,043	+ 89
5 ₀₅ –4 ₀₄	13 313,687	13 313,737	– 50
5 ₂₃ –4 ₂₂	16 078,979	16 078,960	+ 19
5 ₃₂ –4 ₃₁	15 325,736	15 325,716	+ 20
5 ₁₅ –4 ₁₄	13 041,695	13 041,706	– 11
5 ₂₄ –4 ₂₃	14 582,420	14 582,452	– 32
5 ₃₃ –4 ₃₂	15 074,488	15 074,495	– 7
5 ₄₂ –4 ₄₁	15 058,408	15 058,366	+ 42
6 ₀₆ –5 ₀₅	15 653,212	15 653,253	– 41
6 ₁₅ –5 ₁₄	18 311,282	18 311,353	– 71
6 ₂₄ –5 ₂₃	19 399,56	19 399,572	– 12
6 ₃₃ –5 ₃₂	18 690,741	18 690,725	+ 16
6 ₄₂ –5 ₄₁	18 180,560	18 180,563	– 3
6 ₁₆ –5 ₁₅	15 502,436	15 502,462	– 26
6 ₂₅ –5 ₂₄	17 312,737	17 312,775	– 38
6 ₃₄ –5 ₃₃	18 087,158	18 087,176	– 18
6 ₄₃ –5 ₄₂	18 136,121	18 136,133	– 12
7 ₀₇ –6 ₀₆	18 008,598	18 008,657	– 59
7 ₁₆ –6 ₁₅	20 767,127	20 767,283	– 156
7 ₂₅ –6 ₂₄	22 558,727	22 558,830	– 103
7 ₃₄ –6 ₃₃	22 191,452	22 191,437	+ 15
7 ₄₃ –6 ₄₂	21 372,372	21 372,394	– 22
7 ₅₂ –6 ₅₁	21 140,234	21 140,292	– 58
7 ₁₇ –6 ₁₆	17 933,253	17 933,274	– 21
7 ₂₆ –6 ₂₅	19 959,850	19 959,910	– 60
7 ₃₅ –6 ₃₄	21 049,060	21 049,120	– 60
7 ₅₃ –6 ₅₂	21 134,101	21 134,104	– 3
8 ₀₈ –7 ₀₇	20 381,425	20 381,482	– 57
8 ₁₇ –7 ₁₆	23 085,032	23 085,218	– 186
8 ₁₈ –7 ₁₇	20 346,151	20 346,194	– 43
8 ₂₇ –7 ₂₆	22 529,678	22 529,784	– 106
8 ₃₆ –7 ₃₅	23 937,400	23 937,524	– 124

Rotationskonstanten MHz

A	$3\,715,253 \pm 0,1$
B	$1\,766,508 \pm 0,01$
C	$1\,197,575 \pm 0,01$

Tab. 3. Übergänge $m = 0$. Die Rotationskonstanten wurden durch eine Anpassung an die ersten neun Linien nach dem Schema eines starren Kreisel angepaßt (Anpassungsfehler 30 kHz). Die restlichen Linien sind mit diesen Rotationskonstanten berechnet.

Übergang		gemessene Frequenz MHz	Satz I		Satz II	
$J'\zeta' - J\zeta$	$ m $ bzw. $ m , \delta$		berechnete Frequenz MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ MHz	berechnete Frequenz MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$ MHz
3 ₂ -2 ₁	1	9 073,3	9 071,2	+ 2,1	9 071,1	+ 2,2
3 ₃ -2 ₂	1	9 297,2	9 294,6	+ 2,6	9 294,5	+ 2,7
3 ₅ -2 ₃	1	8 992,3	8 996,1	- 3,8	8 996,2	- 3,9
3 ₆ -2 ₄	1	7 751,0	7 752,1	- 1,1	7 752,5	- 1,5
3 ₇ -2 ₅	1	8 031,2	8 033,2	- 2,0	8 033,5	- 2,3
3 ₂ -2 ₁	3,0	9 100,6	9 102,2	- 1,6	9 102,1	- 1,5
3 ₃ -2 ₂	3,0	10 014,9	10 016,4	- 1,5	10 016,3	- 1,4
3 ₃ -2 ₂	3,1	8 199,0	8 199,5	- 0,5	8 199,2	- 0,2
4 ₃ -3 ₂	1	12 174,4	12 171,5	+ 2,9	12 171,4	+ 3,0
4 ₅ -3 ₃	1	12 624,7	12 622,5	+ 2,2	12 622,3	+ 2,4
4 ₇ -3 ₅	1	11 491,4	11 495,5	- 4,1	11 496,0	- 4,6
4 ₈ -3 ₆	1	10 316,0	10 316,8	- 0,8	10 316,9	- 0,9
4 ₉ -3 ₇	1	10 911,0	10 911,1	- 0,1	10 911,4	- 0,4
4 ₈ -3 ₆	2	8 978,7	8 972,5	+ 6,2	8 971,7	+ 7,0
4 ₉ -3 ₇	2	9 523,9	9 524,9	- 1,0	9 524,3	- 0,4
4 ₃ -3 ₂	3,0	12 093,4	12 095,3	- 1,9	12 095,0	- 1,6
4 ₃ -3 ₂	3,1	12 564,0	12 565,3	- 1,3	12 565,2	- 1,2
V_3 cal/Mol			45,3 ± 0,3		48,4 ± 0,3	
V_6 cal/Mol			+ 22,8 ± 0,5		- 15,1 ± 0,5	
\angle (b, int. Rot.-Achse)			(60,44 ± 0,03)°		(60,45 ± 0,03)°	

Tab. 4. Zuordnung der Linien $m \neq 0$. Die drei Parameter V_3 , V_6 , \angle wurden angepaßt. Streuung für Satz I: 2,6 MHz, für Satz II: 2,8 MHz. $I_\alpha = 3,14 \text{ AME} \text{Å}^2$ angenommen.

index ζ ($0 \leq \zeta \leq 2J + 1$), $|m|$ und Parität δ : 0 bzw. 1 für g, u, eindeutig gekennzeichnet; Tab. 2 gestattet dann die Speziesangabe. Der Laufindex ζ numeriert die Niveaus eines $|m|$ -Blocks nach fallenden Energien durch. Die Linien $m = 1$ und 2 werden durch J und den Laufindex ζ , die Linien $m = 0$ schließlich durch J und den üblichen „Laufindex“ $K_- K_+$ gekennzeichnet. $|m|$ ist eine genähert gute Quantenzahl, solange das Hinderungspotential klein bleibt.

In den gewählten Funktionsbasen ist die Energiematrix optimal faktorisiert; zur Diagonalisierung der Faktoren A_1 , A_2 , E wurden Programme¹⁶ geschrieben, die die Einbeziehung eines ausreichend großen Ausschnitts aus den bezüglich $|m|$ unendlichen Faktoren gestatten. Die numerischen Rechnungen beim meta-Fluortoluol ergaben schon bei Mitnahme der jeweils zwei nächstbenachbarten durch das Hinderungspotential verbundenen $|m|$ -Blöcke, also insgesamt 5 für die E-Spezies, eine ausreichende Genauigkeit.

Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem konventionellen Mikrowellenspektrographen^{17,2} mit 30-kHz-Stark-Effekt-Modulation und phasenstabilisierten Rückwärtswellenoszillatoren als Strahlungsquellen aufgenommen. Die Frequenzangabe der hochauflösend vermessenen Linien ist auf besser als

100 kHz genau. Das Spektrum ist wegen der Vielfalt angeregter interner Rotationszustände linienreich, die Intensität der einzelnen Linien trotz des nicht kleinen Dipolmoments z. Tl. recht gering. Die Substanz¹⁸ wurde in die Probengefäße des Spektrographen eindestilliert, aber sonst nicht weiter gereinigt. Bei Einstellung der Zelltemperatur auf Werte zwischen -30°C und -50°C hatte die Substanz einen zur mittel- bis hochauflösenden Registrierung geeigneten Dampfdruck.

Spektrum und Hinderungspotential

Das Dipolmoment des Moleküls liegt in der a , b -Ebene des Moleküls, gehört also zur Spezies A_2 der Invarianzgruppe D_3 des Hamilton-Operators. Die Auswahlregeln lauten somit

$$A_1 \leftrightarrow A_2, \quad E \leftrightarrow E. \quad (9)$$

Beide Arten von Übergängen haben gleiches Spingewicht⁸. In dem Maße, in dem $|m|$ eine gute Quantenzahl ist, bedeutet (9) insbesondere

$$\Delta |m| = 3k, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Uns interessieren hier die reinen Rotationsübergänge $\Delta m = 0$. Für $m = 0$ reduziert sich der Hamilton-Operator unseres Problems praktisch auf den

¹⁶ Bei der Herstellung der benötigten Programme hat Herr Dr. R. PETER mitgewirkt.

¹⁷ H. D. RUDOLPH, Z. angew. Phys. **13**, 401 [1961].

¹⁸ meta-Fluortoluol purum, Fluka AG, Buchs SG, Schweiz.

eines „effektiven“ starren asymmetrischen Kreisels. Da die Spezies A und B_c bzw. B_a und B_b der Invarianzgruppe D₂ des asymmetrischen Kreisels mit den Spezies A₁ bzw. A₂ der hier zuständigen Invarianzgruppe D₃ korreliert sind, ist der für $m=0$ zuständige erste Teil der Auswahlregeln (9) gleichbedeutend mit den bekannten Regeln für einen starren Kiesel, dessen Dipolmomentkomponenten μ_a und μ_b von Null verschieden sind: $A \leftrightarrow B_a$, $B_b \leftrightarrow B_c$ und $A \leftrightarrow B_b$, $B_c \leftrightarrow B_a$. Für meta-Fluortoluol ist μ_a erheblich größer als μ_b , daher sind die a -Übergänge rund 10mal intensiver als die b -Übergänge. Wir haben uns deshalb auf die Vermessung von a -Übergängen beschränkt, zumal der Asymmetrieparameter $\kappa = -0,5$ klein genug für eine ausreichend verlässliche Bestimmung auch der Rotationskonstante A ist. Die aus dem Spektrum $m=0$ gewonnenen Rotationskonstanten sind in Tab. 3 enthalten. Zur Anpassung nach dem Schema eines starren Kreisels wurden die 9 Linien mit dem niedrigsten J ($2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$) benutzt (Anpassungsfehler 30 kHz), die übrigen Linien dann ausgerechnet. Offensichtlich sind Zentrifugaleffekte klein, denn die größte Abweichung für $J: 7 \rightarrow 8$ beträgt nur 190 kHz.

Für $|m| \neq 0$ würde die Korrelation der Spezies zu denen der Gruppe D₂ des starren Kreisels natürlich keine Aussage über die zu erwartenden Intensitäten liefern, weil der betreffende m -Block stark von der Energiematrix eines starren Kreisels abweicht. Für $|m| \neq 0$ haben wir ein Programm zur Berechnung der Intensitäten bei vorgegebenem μ_a und μ_b geschrieben. Wegen der Vielfalt der Zuordnungsmög-

lichkeiten in dem dichten Spektrum war eine Kenntnis der Intensitäten dringend erforderlich. Wie sich die Auswahlregeln (9) speziell für $|m|=3k$, $k=1, 2, \dots$, in den Paritätsänderungen von $J+\delta$ ausdrücken, ist aus Tab. 2 ersichtlich.

Die Zuordnung der Linien $m \neq 0$ erwies sich als mühevoll, im Gegensatz zu ^{1,2,4}. Zum Ziel führte schließlich eine Beachtung der bereits erwähnten Tatsache, daß die verschiedenen m -Zustände von den beiden Potentialamplituden V_3 und V_6 unterschiedlich stark abhängen. Erste überschlägige Werte ließen sich für V_3 aus den Linien $|m|=1$ und für V_6 aus den Linien $|m|=3$ gewinnen. Wegen der Linienvielfalt konnten mit vertretbarem Aufwand Linien $m \neq 0$ nur für die Übergänge $J: 2 \rightarrow 3$ und $3 \rightarrow 4$ gemessen werden, die Übergänge mit tieferem J waren nicht zugänglich (zu tiefe Frequenz), diejenigen mit höherem J zu dicht besetzt. Für höhere J werden die Rechnungen sehr umfänglich, für $J=4$ waren z.B. bereits 45-reihige Matrizen zu diagonalisieren. In eine endgültige Anpassungsrechnung haben wir alle Linien der Tab. 4 einbezogen und bezüglich der Parameter V_3 , V_6 und χ (Richtung der internen Rotationsachse gegen a, b -Achsenkreuz) angepaßt. I_α erweist sich als fast völlig mit dem Hinderungspotential korreliert; bei Variation von I_α zwischen 3,1 und 3,2 AMEÅ² ändert sich das Hinderungspotential um 1%. Die Tab. 4 enthält die Resultate. Überraschenderweise gibt es zwei Sätze von Potentialamplituden V_3 und V_6 , für die eine praktisch gleich gute Passung hergestellt werden kann: Satz I und II unterscheiden sich im Vor-

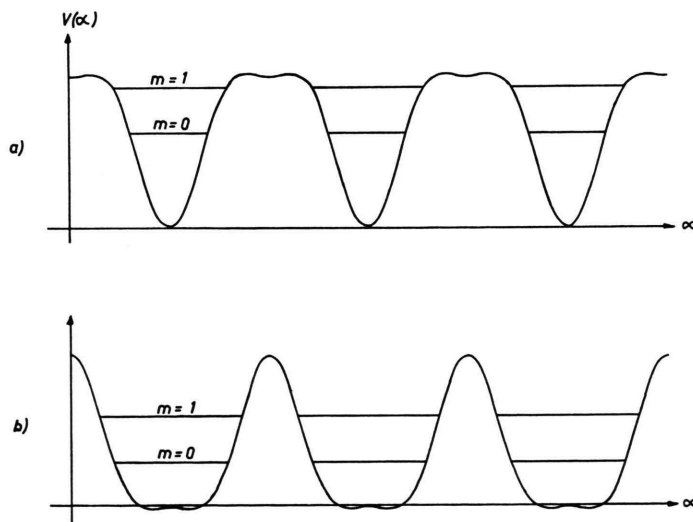


Abb. 3. Signifikant verschiedene Potentialansätze:

- a) $V(\alpha) = \frac{1}{2} (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha) + (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha)$,
 b) $V(\alpha) = \frac{1}{2} (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha) - (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha)$.

Für die Zeichnung gewählt: $V_6 = (1/3) V_3$; eingezeichnet sind ferner zwei Energieniveaus von (2b), $Fp^2 + V(\alpha)$, für $F = (1/3) V_3$ (V_3 im Frequenzmaß). Die Zeichnung entspricht qualitativ den Verhältnissen beim meta-Fluortoluol.

zeichen des sechszählig-symmetrischen Potentialterms. Zur Begründung argumentieren wir wie folgt:

Nach Abzug einer spektroskopisch unerheblichen Konstanten verbleibt von dem Potentialansatz (1) als relevant nur

$$-\frac{V_3}{2} \cos 3\alpha - \frac{V_6}{2} \cos 6\alpha. \quad (10)$$

Das Vorzeichen des dreizählig-symmetrischen Terms ist offensichtlich ohne spektroskopische Bedeutung, denn eine Verlegung des Nullpunkts des Drehwinkels α vom Ort der Potentialsohle [wie in (1)] zum Ort des Potentialbergs ($\alpha \rightarrow \alpha + \pi/3$) würde an dem physikalischen Problem nichts ändern — die Energieniveaus bleiben dieselben —, wohl aber würde das Vorzeichen von V_3 in (10) wechseln. Wäre V_6 der erste nichtverschwindende Term der Potentialentwicklung (1), so würde bei der Transformation $\alpha \rightarrow \alpha + \pi/6$ entsprechendes auf V_6 zutreffen. Sind beide Potentialamplituden von Null verschieden, so ist das Vorzeichen von V_6 wegen der unterschiedlichen Potentialform physikalisch relevant: in (10) bedeutet $V_6 > 0$ „enge“ Potentialsohle und „breiter“ Potentialberg, für $V_6 < 0$ ist es gerade umgekehrt, und zwar unabhängig vom Vorzeichen von V_3 . Obwohl also das Vorzeichen von V_6 bedeutungsvoll ist, konnten wir es nicht aus der Analyse des Spektrums bestimmen. Denn die Information über V_6 wird, wie erwähnt, wesentlich dem Faktor A_1 bzw. A_2 der Energiematrix entnommen, der von V_3 nur sehr untergeordnet abhängt, während wiederum der Faktor E sehr viel stärker von V_3 als von V_6 beeinflusst wird. Es müssen also V_3 und V_6 zwei *isolierten Problemen* entnommen werden, die jeweils von nur einer Potentialamplitude, V_3 oder V_6 , dominierend beeinflusst werden, d.h. wir befinden uns¹⁹ in der Situation, in der das Vorzeichen der jeweils dominierenden Potentialamplitude physikalisch unbestimmt bleibt, da diese im betreffenden Teilproblem praktisch allein vorhanden ist. In den etwas unterschiedlichen Zahlenwerten der Potentialamplituden in den beiden Sätzen I und II spiegelt sich die Tatsache wider, daß die Faktoren A_1 , A_2 bzw. E doch nicht in Strenge von nur einer Amplitude abhängen; die Präzision der Passung ist aber hierfür offensichtlich weniger empfindlich. Man ist versucht, dem Satz II den Vorzug zu geben, weil

hier der Zahlenwert von V_6 gut mit dem bei den Molekülen^{1, 2, 3, 4} gefundenen übereinstimmt. Doch wäre eine solche Wahl nicht näher begründbar. Es ist sehr bedauerlich, daß eine Aussage über das Vorzeichen von V_6 nicht möglich ist, da es im Verein mit V_3 Rückschlüsse auf Art und Entstehung der Potentialbarriere erlaubt hätte²⁰. Der Anpassungsfehler ist für $m \neq 0$ erheblich größer als der experimentelle Meßfehler. Wir glauben, daß die schlechtere Passung für $m \neq 0$ in dem groben Modell zweier starrer, gegeneinander rotierender Molekülteile zu suchen ist, das jede weitere Wechselwirkung (z.B. zwischen interner Rotation und Schwingungen) vernachlässigt. Angesichts der Tatsache, daß die Linien $m \neq 0$ um Beträge bis zur Größenordnung GHz gegenüber ihren Positionen bei eingefrorener interner Rotation verschoben sind, wären Wechselwirkungseinflüsse seitens der Schwingungen von der Größe unserer Anpassungsfehler nicht verwunderlich. Auch der Umstand, daß für beide Sätze I und II der Anpassungsfehler fast gleich ausfällt, könnte auf die Existenz eines überwiegend systematischen (d.h. durch die Vernachlässigung entstandenen) Fehlers hindeuten. Der Winkel ϑ der internen Rotationsachse gegen das a , b -Achsenkreuz ist in beiden Anpassungsrechnungen nicht signifikant verschieden und entspricht der Erwartung (Abb. 1).

Stark-Effekt und Dipolmoment

Für die Linien $m \neq 0$ wurde der Stark-Effekt als Zuordnungshilfsmittel dringend benötigt. Er wurde mittels eines Programms berechnet, das einen genügend großen Ausschnitt der Matrix des Operators (2a) bis (2c) zuzüglich der Energie im elektrischen Modulationsfeld E (Z -Richtung)

$$-\mu_Z E = -(\mu_a \lambda_{aZ} + \mu_b \lambda_{bZ}) E$$

numerisch diagonalisiert. Der Stark-Effekt der zur E -Spezies gehörenden Niveaus ist, der Entartung entsprechend, von erster Ordnung, für die Niveaus der A_1 - und A_2 -Spezies dagegen von zweiter Ordnung. Der lineare Stark-Effekt, etwa der Linien $m = 1$ und 2, erlaubte kleine Stark-Modulationsspannungen und machte das Spektrum übersichtlicher. Nicht immer wurde der experimentell beobachtete Stark-Effekt von der Rechnung exakt wiedergegeben. Wo

¹⁹ Wegen der Beschaffenheit (Symmetrie) des Hamilton-Operators, insbesondere des Teils (2b) des wenig behinderten Rotators mit fester Achse.

²⁰ J. P. Lowe, J. Chem. Phys. **45**, 3059 [1966].

die (durch ζ numerierten) Niveaus eines J , M , $|m|$ -Blocks besonders engabständig sind (also eine evtl. unberücksichtigt gebliebene Störung den größten Effekt hätte), war die Wiedergabe der Frequenzverschiebung deutlich schlechter (extremer Fehler 50%) als in dem Bereich weitabständiger Niveaus (durchschnittlicher Fehler 1%). Vermutlich spielt auch hier die vernachlässigte Wechselwirkung zwischen interner Rotation und Schwingungen eine Rolle. Für $m=0$ tritt der übliche Stark-Effekt des starren asymmetrischen Kreisels auf. Aus den Stark-Satelliten der Übergänge $m=0$, $2_{02}-3_{03}$ und $2_{21}-3_{22}$, die für beide Komponenten μ_a und μ_b ausreichend empfindlich sind, ergeben sich folgende Dipolmoment-Komponenten

$$\mu_a = (1,71 \pm 0,02) D,$$

$$\mu_b = (0,62 \pm 0,02) D,$$

nachdem das Modulationsfeld in der Absorptionszelle durch Ausmessen des Stark-Effektes von OCS nach MARSHALL und WEBER²¹ geeicht worden war. Das Resultat stimmt gut mit Werten überein, die man bei einer vektoriellen Zusammensetzung der üblicherweise verwendeten Bindungsmomente erhält. Nach dieser wären die relativen Vorzeichen von μ_a und μ_b so beschaffen, daß das Dipolmoment annähernd parallel zur Richtung CF verlief.

Die wegen der Größe der Matrizen z.T. sehr umfangreichen Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 7040 der Universität Freiburg durchgeführt.

Wir danken Herrn Dr. R. PETER, auf den eine erste rechentechnische Formulierung des Problems (für die Rechenanlage Siemens 2002) zurückgeht, sowie Herrn Dr. H. DREIZLER für die Durchsicht des Manuskriptes. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die vorliegende Arbeit durch Sachmittel gefördert.

²¹ S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Phys. Rev. **105**, 1502 [1957].

Polymorphie bei kristallin-flüssigen Substanzen: Smektische Trimorphie¹

D. DEMUS und H. SACKMANN

mit Untersuchungen von

G. KUNICKE, G. PELZL und R. SALFFNER

Institut für Physikalische Chemie mit Metall- und Werkstofflaboratorium
der Universität Halle (Saale)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 76—83 [1968]; eingegangen am 10. August 1967)

Some substances with 3 smectic and in part also 1 nematic modification have been prepared. The relations of miscibility of their liquid crystalline modifications in binary systems have been investigated by means of a hot-stage microscope. By the use of our rule of selective miscibility and the observation of the textures the smectic modifications could be arranged into the groups smectic A, C and B. The so far investigated properties of these liquid crystalline modifications point to structures of the same kind for all modifications of the same group.

Die bisher beschriebenen Mischbarkeitsuntersuchungen an Stoffen mit kristallin-flüssigen (kr.-fl.) Modifikationen in binären Systemen^{2,3} zeigten, daß neben der lange bekannten allgemeinen Unterscheidung zwischen nematischen (n) und smektischen (s) Formen eine weitergehende Kennzeichnung der verschiedenen smektischen Modifikationen möglich ist. Auf Grund der in binären Systemen aufgefundenen *lückenlosen* Mischbarkeitsbeziehungen zwischen kr.-fl. Modifikationen reiner Stoffe können nämlich die bisher untersuchten smektischen Modifikationen

3 Gruppen mit den heuristischen Bezeichnungen A, B und C zugeordnet werden. Es findet sich nie eine *lückenlose* Mischbarkeitsbeziehung zwischen solchen Modifikationen, die verschiedenen Gruppen angehören. Dieser Sachverhalt wird kurz *Mischbarkeitsauswahlregel* genannt.

Die bei mikroskopischer Untersuchung im polarisierten Licht beobachteten Bilder (allgemein als Texturen bezeichnet) derjenigen kr.-fl. Modifikationen, die *einer Gruppe* auf Grund der lückenlosen Mischbarkeitsbeziehungen zugeordnet wurden, zeigen charakteristische Gemeinsamkeiten. Die Texturen der zu *verschiedenen Gruppen* gehörenden

¹ 13. Mitteilung der Reihe: Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen.