

Der Zeemann-Effekt im Rotationsspektrum von 2-Fluoropyridin

D. SUTTER

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1644—1657 [1971]; eingegangen am 19. Juni 1971)

The molecular Zeeman effect has been observed in the rotational spectrum of 2-fluoropyridine at magnetic fields close to 25000 G. The measured molecular g-values are $g_{aa} = -0.0880 \pm 0.0007$, $g_{bb} = -0.0405 \pm 0.0006$, $g_{cc} = +0.0233 \pm 0.0006$, and the two linearly independent components of the magnetic susceptibility anisotropy are $2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc} = 50.5 \pm 1.6$ and $2X_{bb} - X_{cc} - X_{aa} = 53.8 \pm 1.1$ in units of 10^{-6} erg/G² mol). The a-axis is close to the C-F-bond and the c-axis is perpendicular to the plane of the ring. A comparison of the gas-phase out-of-plane minus the average in-plane values for the susceptibilities of 2-fluoropyridine, pyridine, and fluorobenzene with the corresponding value for benzene in crystalline phase leads to the conclusion that the susceptibilities may change in the order of 10% when going from solid or liquid phase to the gasphase. A short description of the microwave-Zeeman spectrograph built at Kiel University is given. In the theoretical section expressions for the g-values and susceptibilities are derived which are more complete than those used up to now.

Einleitung

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹ ist über das Mikrowellenspektrum von 2-Fluorpyridin berichtet worden. Das elektrische Dipolmoment, die Quadrupolkopplungskonstanten des N¹⁴-Kerns und eine partielle r_0 -Struktur wurden angegeben. Die vorliegende Arbeit behandelt ergänzend den Zeeman-Effekt im Rotationsspektrum von 2-Fluoropyridin. In einem äußeren Magnetfeld spalten die Rotationslinien eines frei rotierenden Moleküls auf (Rotations-Zeeman-Effekt). Die Energie des Moleküls lässt sich, wenn man mit den in der magnetischen Feldstärke quadratischen Gliedern abbricht, schreiben²:

$$E = (A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2) \quad (1 \text{ a})$$

$$- \frac{\mu_0}{2} (\mathbf{J}^t \cdot \mathbf{g}^t \cdot \mathbf{H} + \mathbf{H}^t \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{J}) - \frac{1}{2} \mathbf{H}^t \cdot \boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{H}. \quad (1 \text{ b}) \quad (1 \text{ c})$$

Zu der kinetischen Energie (1a) treten die potentielle Energie des mit der Rotation verknüpften magnetischen Dipolmoments (1b) und die des feldinduzierten magnetischen Dipolmoments (1c) hinzu. \mathbf{J} ist der Vektor des Rotationsdrehimpulses in Einheiten von \hbar , $\mu_0 = e \hbar / 2 M_p C$ ist das Kernmagneteton, \mathbf{g} ist der molekulare g-Tensor und $\boldsymbol{\chi}$ ist der molekulare Suszeptibilitätstensor. Für die meisten

der Mikrowellenspektroskopie zugänglichen Moleküle mit abgeschlossenen Elektronenschalen liegen die Zeeman-Aufspaltungen im Bereich einiger MHz für Feldstärken zwischen etwa 20 und 30 kG. Aus diesen Aufspaltungen kann man die Diagonalelemente des molekularen g-Tensors g_{aa} , g_{bb} und g_{cc} sowie zwei Linearkombinationen aus den Diagonalelementen des magnetischen Suszeptibilitätstensors bestimmen (z. B. $2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$ und $2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$). Kombiniert man diese Werte mit den aus dem Mikrowellenspektrum entnommenen Rotationskonstanten A , B und C , kann man die Diagonalelemente des elektrischen Quadrupolmoments des Moleküls berechnen. Nimmt man einen nach der Pascalschen Regel³ abschätzbar Näherungswert für die Substanzsuszeptibilität $\chi = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$ und die aus der partiellen r_0 -Strukturbestimmung relativ gut bekannte Geometrie des Kerngerüsts hinzu, so kann man zusätzlich die drei Diagonalelemente des Suszeptibilitätstensors sowie deren diamagnetischen und paramagnetischen Anteil einzeln angeben. Darüber hinaus lassen sich dann auch die zweiten Momente der elektronischen Ladungsverteilung ($0 | \sum_e a_e^2 | 0$), ($0 | \sum_e b_e^2 | 0$) und ($0 | \sum_e c_e^2 | 0$) berechnen. Im folgenden wird nach einer kurzen Beschreibung des Spektrographen die Theorie des Rotations-Zeeman-Effekts etwas ausführlicher dar-

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. SUTTER, Abt. Chemische Physik im Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, 2300 Kiel, Olhausenstr. 40/60.

¹ S. D. SHARMA, S. DORAISWAMY, H. LEGELL, H. MÄDER u. D. SUTTER, Z. Naturforsch. **26**, Heft 8 [1971].

² W. HÜTTNER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **47**, 4137 [1967].

³ PIERCE W. SELLWOOD, Magnetochemistry, Intersci. Publ. New York, London 1956.



gestellt. Ausgehend von der in einer früheren Arbeit⁴ hergeleiteten klassischen Hamiltonfunktion eines Moleküls mit starrem Kerngerüst, erhält man nämlich Ausdrücke für die *g*-Faktoren und Suszeptibilitäten, die vollständiger sind, als die bisher verwendeten.

Beschreibung des Zeeman-Spektrographen

Die Spektren wurden mit einem konventionellen Stark-Effekt-modulierten Mikrowellenspektrographen registriert^{5,6}. Die Modulationsfrequenz betrug 33 kHz. Die Absorptionszellen, mit einem Kühlmantel versehene Rechteckhohlleiterzellen, befinden sich im 2,50 m langen Spalt eines von der Firma Bruker-Physik nach unseren Spezifikationen entwickelten Elektromagneten. Der Gesamtaufbau des Systems entspricht im Prinzip dem von Flygare und Mitarbeitern benutzten Spektrographen⁷. Abb. 1 zeigt einen Querschnitt durch Magnet und Absorptionszelle. Die Spalthöhe läßt sich stufenweise durch das Einbringen von Distanzplatten zwischen seitlichem und oberem Joch ändern. Das obere Joch ist durch ein Hydrauliksystem anhebbar. Es stehen zwei Polschuhpaare zur Verfügung. Ein stark konisches Paar mit Kobalt-Eisen-Kappen und ein schwach konisches Paar aus magnetisch weichem reinsten Sonderstahl. Für die vorliegenden Messungen wurde mit dem schwach konischen Polschuhpaar bei den vergleichsweise großen Spalthöhen von 29 mm und 37 mm gearbeitet. Auf diese Weise gewinnt man Raum für eine gute Wärmeisolation der Absorptionszellen, die mit durch den Kühlmantel fließenden Methanol bis auf ca. -50 bis -60°C abgekühlt werden können. Auf Kosten maximaler Feldstärke, die etwa umgekehrt proportional zur Spalthöhe ist, handelt man sich durch die bessere Kühlfähigkeit der Zellen zwei Vorteile ein. Erstens sind bei niedrigeren Temperaturen die Signalintensitäten größer und zweitens läßt sich dann bei vielen Substanzen der optimale Arbeitsdruck in der Zelle leicht über die Temperatur regeln. Bei den 2-Fluorpyridin-Messungen wurde bei Temperaturen um -40°C und bei Drucken um 10^{-3} Torr gearbeitet. In Abb. 2 und 3 sind beispielhaft für die Spalthöhe von 29 mm Quer- und Längsprofile durch das Magnetfeld wiedergegeben. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Magnetfeldstärke vom Erregerstrom. Abb. 5 zeigt die schwachen zeitlichen Schwankungen des Magnetfeldes in Spaltmitte nach einer Aufwärmzeit von 30 Minuten. In der Abb. 2 und 3 ist jeweils auch die Position der Absorptionszelle eingetragen. Die an den Polschuhkanten auftretenden Feldmaxima sind typisch für den Betrieb bei partieller Sättigung des Eisenkerns. Während sich die Feldstärke quer zum Spalt im Bereich der Absorptionszelle um weniger als 0,2% ändert, reicht der End-

abfall des Magnetfeldes weit in den Spaltraum hinein. An der Stelle, wo die zur Modulation verwendete Starkelektrode beginnt, liegt die Feldstärke noch um etwa 1% unterhalb ihres Maximalwertes in Spaltmitte. Bei Substanzen mit sehr großen Feinstrukturaufspaltungen kann sich dies in einer Verbreiterung und Verzerrung der Linienform der Zeeman-Satelliten bemerkbar machen, ein Effekt, der beim 2-Fluorpyridin noch nicht merklich in Erscheinung tritt (vgl. in Abb. 8 die Halbwertsbreiten der Komponenten des $2_{12} - 3_{21}$ Übergangs bei ein- bzw. ausgeschaltetem Feld). Die Langzeitstabilität der Erregerstromversorgung (Netzgerät: Bruker Typ B-MNS 240/250 Si5 60 kW) ist, wie Abb. 5 zeigt, ausreichend, so daß sich eine zusätzliche Regelung durch das Gaußmeter erübrigte.

Die Magnetfeldmessungen wurden mit einem Gaußmeter der Firma Rawson & Lush Typ 920 M durchgeführt. Das Instrument arbeitet mit einer kleinen Induktionsspule, die im zu messenden Feld rotiert. Es zeichnet durch eine ausgezeichnete Linearität über den gesamten Meßbereich aus und wurde gegen ein Kernresonanzgaußmeter vom Typ Perkin-Elmer M 2 geeicht*. Eine über ein halbes Jahr später durchgeführte Eichkontrolle zeigte, daß die Eichung ausgezeichnet konstant geblieben war. Die Meßwertdifferenzen lagen über den gesamten Meßbereich von 14 kG bis 18 kG unter 1.5 Gauß. Indem man die Absorptionszellen in verschiedene Stellungen in den Spalt einführt (vgl. Abb. 6), kann man zwischen den Übergangsauswahlregeln $\Delta M_J = 0$ und $\Delta M_J = \pm 1$ wählen ($M_J \hbar$ = Komponente des Rotationsdrehimpulses in Feldrichtung). Die Hohlleiterzellen werden im TE₁₀-Mode betrieben. Bei dieser Schwingungsform liegt die Polarisationsebene des elektrischen Vektors der Mikrowelle parallel zur Schmalseite des Hohlleiters. Sind die Vektoren von Magnetfeld \mathbf{H} und elektrischem Feld der Mikrowelle \mathbf{E}_{mw} parallel (vgl. Abb. 6a), so gilt $\Delta M_J = 0$.

Stehen die Vektoren \mathbf{H} und \mathbf{E}_{mw} senkrecht aufeinander (Abb. 6b), so gilt $\Delta M = \pm 1$. In Abb. 8 ist die Registrierung des $2_{12} - 3_{21}$ Übergangs mit der $\Delta M_J = 0$ -Auswahlregel bei einer magnetischen Feldstärke von 25.73 kG wiedergegeben. Der Abstand der automatischen Frequenzmarken beträgt 28 kHz.

Die an eine Oberwelle des Frequenzstandards (XUC + SMDH, vgl. 6) phasenstarr angebundene Mikrowellenstrahlung ist ausgezeichnet monochromatisch. Abb. 7 zeigt das Frequenzspektrum, wie es mit einem Frequenzanalysator der Firma Hewlett-Packard Typ 8553B/8552A aufgenommen wurde. Die scheinbare Linienbreite ist lediglich eine Abbildung der 10 Hz Filterkurve des Analysators. Zur Registrierung des Frequenzspektrums wurde die stabilisierte Mikrowellenstrahlung mit der Harmonischen eines zweiten unabhängigen Frequenzstandards XUC abgemischt und die Zwischenfrequenz von 30 MHz auf den Eingang des Analysators gegeben. Wie man sieht, treten beim gegenwärtigen Aufbau noch schwache Seitenbänder im

⁴ D. SUTTER, A. GUARNIERI u. H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **25a**, 222 [1970]. — Vgl. auch: D. SUTTER, A. GUARNIERI u. H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **25a**, 2005 [1970] und B. J. HOWARD and R. E. MOSS, Z. Naturforsch. **25a**, 2004 [1970].

⁵ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

⁶ U. ANDRESEN u. H. DREIZLER, Z. Angew. Physik **30**, 207 [1970].

⁷ W. H. FLYGARE, W. HÜTTNER, R. L. SHOEMAKER u. P. D. FOSTER, J. Chem. Phys. **50**, 1714 [1969].

* Den Herren KÖHLER und VOGEL vom Philips-Zentrallaboratorium in Hamburg sei an dieser Stelle für ihre freundliche Hilfe gedankt.

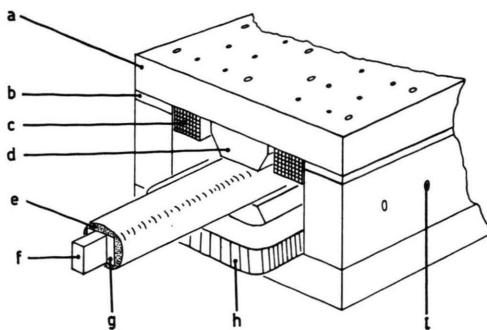


Abb. 1. Stirnansicht des Zeeman-Magneten.

- (a) Obere Jochplatte mit Schraublöchern zur Befestigung von Erregerspule und Polschuh.
- (b) Distanzplatte. Die Spalthöhe kann durch das Einbringen von Distanzplatten in Schritten geändert werden. Das Hydrauliksystem zum Anheben des oberen Jochs ist der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.
- (c) Obere Erregerspule (im Schnitt gezeichnet).
- (d) Oberer Polschuh. (Die Polschuhe sind auswechselbar.)
- (e) Wärmeisolierung für die Absorptionszelle.
- (f) Rechteckhohleiter. Die effektive Absorptionslänge bestimmende Mittelelektrode (Stark-Effekt Modulation der molekularen Absorption) beginnt erst etwa 20 cm innerhalb des Magnetspalts. Das Zuleitungskabel ist nicht eingezeichnet.
- (g) Teil des Kühlmantels.
- (h) Untere Erregerspule.
- (i) Bohrungen zum Einführen der Meßsonde in den Spalt Raum.

Abstand von 50 Hz auf, die aber wegen ihrer geringen Intensität nicht stören. Der Frequenzstandard ist seinerseits an denjenigen der Bundespost angebunden und hat damit eine Genauigkeit von etwa $\Delta v/v = 10^{-10}$.

Ein Vergleich der Empfindlichkeit des verwendeten Mikrowellenspektrographen mit dem von der Firma Hewlett-Packard entwickelten kommerziellen Gerät zeigte, daß sich durch Verbesserung der Elektronik noch ein Faktor 20 an Empfindlichkeit gewinnen lassen müßte. Dadurch würde es möglich, bei geringeren Gasdrücken zu arbeiten, so daß sich Linienbreiten um 50 kHz erreichen ließen.

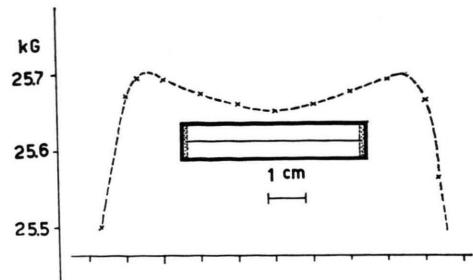


Abb. 2. Querprofil durch das Magnetfeld bei einem Polschuhabstand von 29 mm und einem Erregerstrom von 240 A. Die Höcker im Bereich der Polschuhkanten sind typisch für den Betrieb des Magneten im Bereich teilweiser Sättigung des Eisenkerns. Die Stellung der Absorptionszelle ist angedeutet.

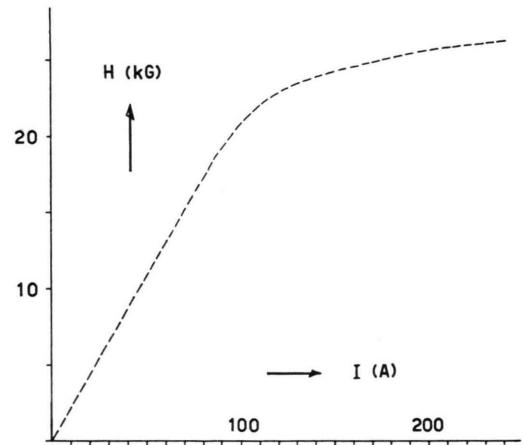


Abb. 4. Abhängigkeit des Magnetfelds vom Erregerstrom für einen Polschuhabstand von 29 mm (schwach konische Polschuhe).

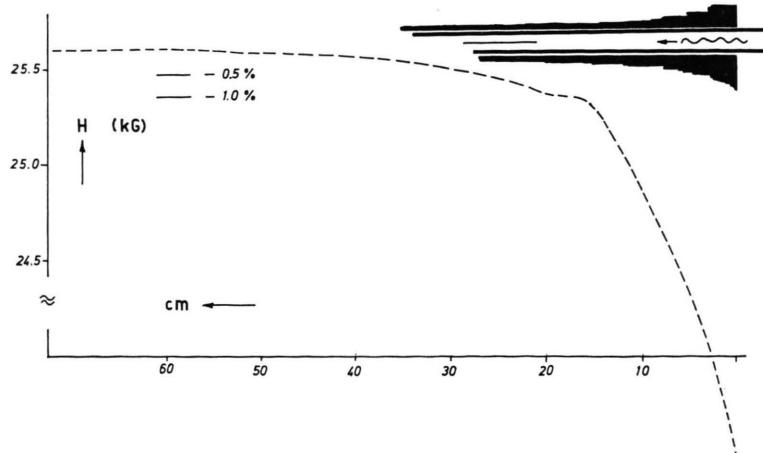


Abb. 3. Längsprofil durch das Magnetfeld bei einem Polschuhabstand von 29 mm und einem Erregerstrom von 240 A. Das Ende des Spaltraums ist angedeutet. Die zur Rechteck-Modulation der Mikrowellenabsorption verwendete Stark-Elektrode beginnt erst etwa 20 cm innerhalb des Magnetspalts.

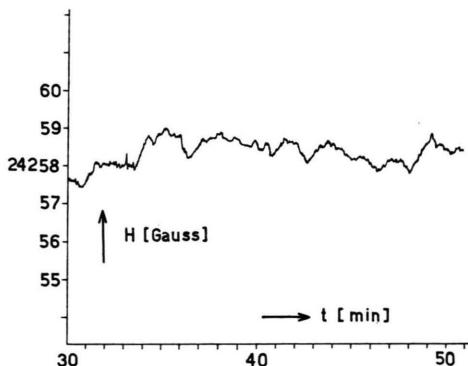


Abb. 5. Langzeitstabilität des Magnetfelds nach einer Aufwärmzeit von 30 min. Die Schwankungen entsprechen der Langzeitstabilität des Netzgeräts (Bruker, B-MNS 240/250 Si5n 60 kW). Polschuhabstand 29 mm; schwach konische Polschuhe.

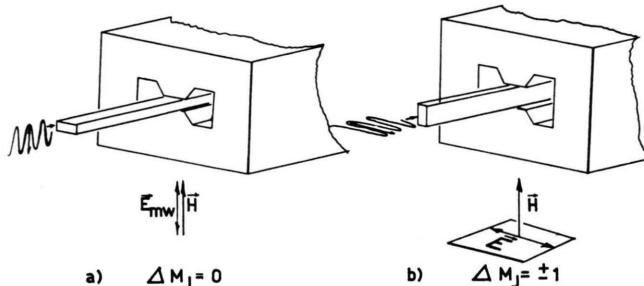


Abb. 6. Durch die Stellung der Absorptionszelle im Magnetfeld werden die M_J -Auswahlregeln festgelegt. (Der elektrische Vektor der Mikrowellenstrahlung schwingt parallel zur Schmalseite des Rechteckhohlleiters).

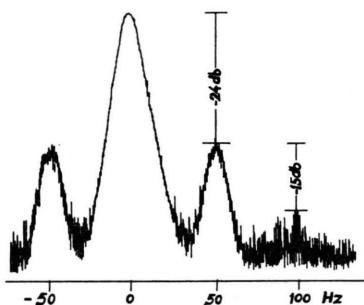


Abb. 7. Frequenzspektrum eines phasenstabilisierten Carcinos. Die Mikrowellenfrequenz beträgt 9980.000 MHz mit schwachen Seitenbändern im Abstand von 50 Hz. Zur Aufnahme des Spektrums wurde die Carcinoskopfrequenz phasenstarr an die 11te Harmonische eines bei 910 MHz schwingenden Frequenzstandards der Firma Rohde und Schwarz Typ XUC angebunden. Die Mikrowellenstrahlung wurde anschließend gegen die 11te Harmonische eines ebenfalls auf 910 MHz eingestellten unabhängigen Frequenzstandards gleichen Typs abgemischt und das bei 30 MHz liegende Zwischenfrequenzsignal auf den Eingang eines Frequenzanalysators hp 8553B/8552A der Firma Hewlett Packard gegeben.

Theorie

Der Hamilton-Operator für ein in einem äußeren Magnetfeld rotierendes Molekül mit abgeschlossener Elektronenschale ist unter der modellmäßigen Annahme eines starren Kerngerüstes in einer vorangegangenen Arbeit⁴ hergeleitet worden. Von ihm läßt sich durch eine auf den elektronischen Grundzustand abzielende Van-Vleck-Transformation ein effektiver Operator für die Molekülrotation herleiten (vgl. Anhang A 1). Bei der Behandlung dieses effektiven Operators kann man sich, weiter vereinfachend, auf die in den Quantenzahlen J und τ des asymmetrischen Rotators diagonalen Glieder beschränken. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die in den ausgewählten Übergängen vorkommenden Rotationsniveaus genügend weit von solchen Nachbarniveaus entfernt liegen, mit denen sie durch Störmatrixelemente verknüpft sind. Toleriert man im Rahmen der Meßgenauigkeit Störverschiebungen durch die in der Auswertung vernachlässigt in J und τ außerdiagonalen Matrixelemente in der Größenordnung von 5 KHz und rechnet man vorsichtig mit verbindenden Matrixelementen in der Größenordnung von 5 MHz, so ergibt sich hieraus (Störungsrechnung zweiter Ordnung), eine Schranke von etwa 1 GHz für den minimal erlaubten Abstand zu den Nachbarniveaus. Um die Auswertung zu erleichtern, ist daher im Rahmen dieser Arbeit darauf geachtet worden, daß die verwendeten Übergänge besagter Bedingung genügten.

Eine leichte Komplikation tritt im speziellen Fall des 2-Fluoropyridins dadurch ein, daß der Spin des N¹⁴-Kernes über das elektrische Kernquadrupolmoment mit der Gesamtrotation des Moleküls gekoppelt ist. Diese Kopplung wird allerdings wieder weitgehend durch das am magnetischen Dipolmoment des Kerns angreifende äußere Magnetfeld aufgehoben (Kern-Zeeman-Effekt). Näherungsweise präzidieren der Kernspin und der Rotationsdrehimpuls unabhängig voneinander um die äußere Feldrichtung, die im folgenden als Z-Achse des laborfesten Koordinatensystems genommen wird. Für die endgültige Auswertung bietet es sich deshalb an, von der entkoppelten Basis $|J, \tau, M_J\rangle |I, M_I\rangle$ auszugehen, die der wahren Eigenfunktionsbasis schon recht nahe kommt. ($|J, \tau, M_J\rangle$ steht für die Eigenfunktion des asymmetrischen Kreisels, $|I, M_I\rangle$ für den Orientierungsanteil der Kerneigenfunktionen.) Entsprechend den Quanten-

zahlen M_J und M_I fächert auf Grund des Zeeman-Effekts und der Kernquadrupolkopplung jedes durch J und τ gekennzeichnete Rotationsniveau in $(2J+1) \cdot (2I+1)$ Subniveaus auf. Während die Matrixelemente der Zeeman-Effekt-Operatoren in M_J und M_I diagonal sind, hat der Quadrupolkopplungsoperator auch verschiedene M_J und M_I verbindende Matrixelemente. Sie werden weiter unten explizit angegeben. Diese Kopplungselemente liegen im Fall von N^{14} in der Größenordnung von 1 MHz. Bei Feldstärken um 25 kG, wie sie in dieser Arbeit verwendet worden sind, dominiert nun der Kern-Zeeman-Effekt bei weitem über den Quadrupolkopplungs- und Rotations-Zeeman-Effekt, und die Subniveaus zerfallen in drei M_I -Gruppen entsprechend den drei Einstellmöglichkeiten des Kernspins parallel, senkrecht und antiparallel zum äußeren Feld. Diese drei Gruppen liegen um etwa 10 MHz auseinander. Da die Quadrupolkopplung nur Niveaus mit verschiedenem M_I verbindet, kann man sofort abschätzen, daß die „wahren“ Niveaus größenordnungsmäßig 1/10 MHz gegenüber den in der entkoppelten Basis aufgestellten Diagonalelementen verschoben sein können. Es reicht daher aus, die in M_J und M_I außerdiagonalen Elemente im Rahmen einer Störungsrechnung zu berücksichtigen. Bei den in Tab. 1 aufgeführten Übergängen liegen die so erhaltenen Störverschiebungen sämtlich unter 50 KHz und M_J und M_I bleiben „fast gute“ Quantenzahlen. In diesem Sinne werden sie auch in der Übergangstabelle zur Kennzeichnung der Feinstruktur niveaus von Ausgangs- und Endzustand verwendet. Geht man nach dem hier beschriebenen Verfahren vor, so erhält man für die Energieniveaus den in Gl. (2) bzw. (3) angegebenen Näherungsausdruck (die rein elektronischen Anteile sind schon weggelassen).

$$E_{J\tau M_J I M_I} = E_{J\tau M_J I M_I}^0 + E'_{J\tau M_J I M_I}; \quad (2)$$

$E_{J\tau M_J I M_I}^0$ ist das Diagonalelement des effektiven Rotations-Hamilton-Operators in der entkoppelten Basis. $E'_{J\tau M_J I M_I}$ steht für die über M_J und M_I laufende Störsumme. Sie wird weiter unten ausführlicher angegeben.

$E_{J\tau M_J I M_I}^0$ hat im einzelnen folgende Gestalt:

$$E_{J\tau M_J I M_I}^0 = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} \frac{1}{I_{\gamma\gamma}} \left(1 + \frac{2}{I_{\gamma\gamma}} \left(\frac{L_{\gamma} L_{\gamma}}{\Delta} \right) \right) \cdot \langle J \tau \| J_{\gamma} \| J \tau \rangle - \mu_0 g^{N^{14}} M_I H_Z \quad (3a, b)$$

$$- \mu_0 \frac{M_J}{J(J+1)} \sum_{\gamma} g_{\gamma\gamma} \langle J \tau \| J_{\gamma}^2 \| J \tau \rangle H_Z - \frac{1}{2} \chi H_Z^2 \quad (3c, d)$$

$$- \left| \frac{3 M_J^2 - J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)J(J+1)} \sum_{\gamma} (z - z_{\gamma\gamma}) \cdot \langle J \tau \| J_{\gamma}^2 \| J \tau \rangle \right| H_Z^2 \quad (3e)$$

$$+ \frac{(J(J+1) - 3 M_J^2)(I(I+1) - 3 M_I^2)}{2J(J+1)(2J+3)(2J-1)I(2I-1)} \sum_{\gamma} z_{\gamma\gamma}^N \cdot \langle J \tau \| J_{\gamma}^2 \| J \tau \rangle. \quad (3f)$$

Teil (3a) ist die kinetische Energie des starren Rotators. Teil (3b) ist die potentielle Energie des Kerndipolmoments im äußeren Magnetfeld (die partielle Abschirmung durch das Moleküllinenfeld ist vernachlässigt). Teil (3c) entspricht der potentiellen Energie des durch die Rotation der molekularen Ladungsverteilung verursachten magnetischen Dipolmomentes im äußeren Feld. Teil (3d) enthält den orientierungsunabhängigen, Teil (3e) den orientierungsabhängigen Anteil der potentiellen Energie des feldinduzierten magnetischen Dipolmomentes. Teil (3f) schließlich enthält die Quadrupolkopplungsenergie.

Die verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung: γ ist ein Summationsindex. Er läuft über die Hauptachsen a , b und c des Kerngerüst-Trägheitstensors. I_{aa} etc. sind die Hauptträgheitsmomente des Kerngerüsts.

$$\left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) = \sum_n \frac{|\langle 0 | L_a | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}$$

ist eine über die angeregten Elektronenniveaus laufende Störsumme, wobei

$$L_a = \frac{\hbar}{i} \sum_{\epsilon} \left(b_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial c_{\epsilon}} - c_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial b_{\epsilon}} \right)$$

der Operator der a -Komponente des elektronischen Drehimpulses ist. Die ϵ -Summe läuft über sämtliche Elektronen des Moleküls. E_n steht für die Energie des n -ten Eigenzustandse der Elektronenhülle des nicht rotierenden Moleküls. Die Matrixelemente $(0 | L_a | n)$ etc. sind ebenso mit den Elektroneneigenfunktionen des nicht rotierenden Moleküls zu bilden.

J_a etc. sind die Operatoren des den Winkelgeschwindigkeitskomponenten ω_a etc. zugeordneten Drehimpulses in Einheiten von \hbar . Die Doppelstriche in den Ausdrücken wie $(J \tau \| J_a \| \tau J)$ etc. sollen kennzeichnen, daß es sich um reduzierte Matrixelemente handelt.

μ_0 ist das Kernmagneton

$$\left(\mu_0 = \frac{e \hbar}{2 M_P C} = 0,505038 \cdot 10^{-23} \text{ erg/G}^8 \right)$$

g^N ist der Kern- g -Faktor des N¹⁴-Kernes

$$(g^N = 0.40368).$$

g_{aa} etc. sind die Diagonalelemente des molekularen g -Tensors. χ_{aa} etc. sind die Diagonalelemente des molekularen magnetischen Suszeptibilitätstensors. $\chi = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$ bezeichnet man auch als „Substanzsuszeptibilität“.

χ_{aa}^N etc. schließlich sind die Kernquadrupolkopplungskonstanten des Stickstoffkerns (aus der Analyse der Quadrupol-Hyperfeinstruktur im Rotationsspektrum ohne äußeres Magnetfeld¹ sind diese bekannt).

Die in Gl. (2) auftretende Störsumme $E'_{J\tau M_J I M_I}$ lautet ausführlicher geschrieben:

$$\begin{aligned} \langle J \tau M_J I M_I | H_q | J \tau M'_J I M'_I \rangle &= \left\{ \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma}^N \langle J \tau \| \cos^2 aZ \| J \tau \rangle \right\} \\ &\quad * \frac{1}{2J(2J-1) I(2I-1)} \langle J M_J I M_I \| 3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) - \mathbf{I}^2 \mathbf{J}^2 \| J M'_J I M'_I \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

$\cos(aZ)$ etc. sind die Richtungsco sinus zwischen der durch die Magnetfeldrichtung ausgezeichneten raumfesten Z -Achse und den Hauptachsenrichtungen a etc. des molekularen Trägheitstensors. $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$ und $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$ stehen für den Kernspin- bzw. den Rotationsdrehimpulsoperator. Die im M_J und M_I diagonalen Glieder sind in (3f) erfaßt. Die nichtverschwindenden Außerdiagonalelemente lauten⁹:

$$\begin{aligned} \langle J, \tau, M_J \pm 1, I, M_I \mp 1 | H_q | J, \tau, M_J, I, M_I \rangle \\ = \frac{3}{4} C (2M_J \pm 1) (2M_I \mp 1) \sqrt{(J \mp M_J)(J \pm M_J + 1)(I \pm M_I)(I \mp M_I + 1)} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\langle J, \tau, M_J \pm 2, I, M_I \mp 2 | H_q | J, \tau, M_J, I, M_I \rangle \quad (8)$$

$$= \frac{3}{4} C \sqrt{(J \mp M_J)(J \mp M_J - 1)(J \pm M_J + 1)(J \pm M_J + 2)(I \pm M_I)(I \pm M_I - 1)(I \mp M_I + 1)(I \mp M_I + 2)}$$

mit

$$C = \frac{1}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)I(2I-1)} \left\{ \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma}^N \langle J \tau \| J_{\gamma}^2 \| J \tau \rangle \right\}.$$

In ihrer äußeren Form ist die Gl. (3) mit dem Ausdruck identisch, der bisher verwendet wurde¹², um die Zeeman-Hyperfeinstruktur im Rotationsspektrum von Molekülen mit einem einzigen Quadrupolkern zu analysieren. Ausgehend von dem in⁴ hergeleiteten Hamilton-Operator erhält man jedoch

$$g_{aa} = \frac{M_P}{I_{aa}} \left(\sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2) + \frac{2}{m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \right) \quad (9a)$$

$$+ \frac{M_P}{I_{aa}} \left\{ 2 \frac{\sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2)}{I_{aa}} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) - \frac{\sum_n Z_n a_n b_n}{I_{bb}} \left(\left(\frac{L_a L_b}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_b L_a}{\Delta} \right) \right) - \frac{\sum_n Z_n a_n c_n}{I_{cc}} \left(\left(\frac{L_a L_c}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_c L_a}{\Delta} \right) \right) \right\}; \quad (9b)$$

⁸ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.

⁹ C. K. JEN, Phys. Rev. **76**, 1494 [1949].

$$E'_{J\tau M_J I M_I} = \sum_{M'_J=-J}^J \sum_{M_I=-I}^I \cdot \frac{|\langle J \tau M_J I M_I | H_q | J \tau M'_J I M_I \rangle|^2}{E_{J\tau M_J I M_I}^0 - E_{J\tau M'_J I M_I}^0}. \quad (4)$$

H_q steht für den Quadrupolkopplungsoperator

$$H_q = -\frac{1}{6} \mathbf{Q} : \nabla \mathbf{e}; \quad (5)$$

\mathbf{Q} ist der Tensor des Kernquadrupolmoments; $\nabla \mathbf{e}$ ist der Feldgradiententensor des elektrischen Molekülinnerfeldes am Kernort. Mit derselben Begründung, die für die Vernachlässigung der in J und τ nichtdiagonalen Zeeman-Terme gebraucht wurde, kann man sich auch für die Quadrupolkopplung auf die in J , τ und I diagonalen Glieder von H_q beschränken. Nach Abspaltung eines orientierungsunabhängigen Anteils erhält man dann⁸:

$$\begin{aligned} \langle J \tau M_J I M_I | H_q | J \tau M'_J I M'_I \rangle &= \left\{ \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma}^N \langle J \tau \| \cos^2 aZ \| J \tau \rangle \right\} \\ &\quad * \frac{1}{2J(2J-1) I(2I-1)} \langle J M_J I M_I \| 3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) - \mathbf{I}^2 \mathbf{J}^2 \| J M'_J I M'_I \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

vollständigere Ausdrücke für die molekularen g -Faktoren und Suszeptibilitäten als die bisher verwendeten. Die Herleitung wird im Anhang (A1) gebracht. Im folgenden sind jeweils nur die aa -Komponenten angegeben. Die beiden anderen erhält man durch zyklische Vertauschung.

¹⁰ EDWIN C. KEMBLE, The Fundamental Principle of Quantum Mechanics, 2. Auflage, Dover Publications Inc., New York 1958.

$$\chi_{aa} = -\frac{e^2}{4mc^2} \langle 0 | \sum_{\epsilon} (b_{\epsilon}^2 + c_{\epsilon}^2) | 0 \rangle - \frac{e^2}{2m^2c^2} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \quad (10a)$$

$$-\frac{e^2}{mc^2} \left\{ \frac{\sum Z_n (b_n^2 + c_n^2)}{I_{aa}} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) - \frac{\sum Z_n a_n b_n}{I_{bb}} \left(\left(\frac{L_a L_b}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_b L_a}{\Delta} \right) \right) - \frac{\sum Z_n a_n c_n}{I_{cc}} \left(\left(\frac{L_a L_c}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_c L_a}{\Delta} \right) \right) \right\} \quad (10b)$$

$$-\frac{e^2}{4c^2} \left\{ \frac{(\sum Z_n (b_n^2 + c_n^2))^2}{I_{aa}} + \frac{(\sum Z_n a_n b_n)^2}{I_{bb}} + \frac{(\sum Z_n a_n c_n)^2}{I_{cc}} \right\} \quad (10c)$$

$$-\frac{e^2}{8mc^2} \left\{ \frac{1}{I_{aa}} \left(\left(\frac{L_a^2 s_{aa}}{\Delta} \right) + \left(\frac{s_{aa} L_a^2}{\Delta} \right) \right) + \frac{1}{I_{bb}} \left(\left(\frac{L_b^2 s_{aa}}{\Delta} \right) + \left(\frac{s_{aa} L_b^2}{\Delta} \right) \right) + \frac{1}{I_{cc}} \left(\left(\frac{L_c^2 s_{aa}}{\Delta} \right) + \left(\frac{s_{aa} L_c^2}{\Delta} \right) \right) \right\} \quad (10d)$$

Tab. 1. Zeeman-Aufspaltungen im Rotationsspektrum von 2-Fluorpyridin. Die mit den in Tab. 2 angegebenen g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien berechneten Aufspaltungen enthalten die Störbeiträge durch die N^{14} -Quadrupolkopplung bis zur zweiten Ordnung. Um eine leichtere Auswertung zu ermöglichen, sind nur diejenigen Feinstruktursatelliten aufgenommen worden, bei denen die beteiligten Niveaus ausreichend weit von Nachbarniveaus entfernt liegen (vgl. Abschnitt „Auswertung der Meßergebnisse“).

Abweichend vom Text ist die J_{K-K_+} -Schreibweise an Stelle der $J\tau$ -Schreibweise zur Kennzeichnung der Rotationsniveaus benutzt ($\tau = K_- - K_+$).

Rotationsübergang Frequenz magn. Feldstärke	M_I	$M_J \rightarrow M_{J'}$	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ (MHz)	$\Delta\nu_{\text{calc}}$ (MHz)	$\Delta\nu_{\text{exp}} - \Delta\nu_{\text{calc}}$ (MHz)
$2_{12} \rightarrow 3_{21}$	-1	-2 → -3			
$v_0 = 26431.34_4$	+1	-2 → -3	-3.434	-3.453	+ 0.019
$H = 23.85$ kG	0	-2 → -3	-2.452	-3.414	- 0.020
$\Delta M = \pm 1$	-1	2 → 3			
	+1	2 → 3	+ 0.752	-2.451	- 0.001
$2_{12} \rightarrow 3_{21}$	-1	-2 → -3			
$v_0 = 26431.34_4$	+1	-2 → -3	-3.430	-3.449	0.019
$H = 23.83$ kG	0	-2 → -3	-2.451	-3.410	- 0.020
$\Delta M = \pm 1$	-1	+2 → +3			
	+1	+2 → +3	+ 0.781	-2.447	- 0.004
$4_{04} \rightarrow 4_{13}$	0	-3 → -2			
$v_0 = 9391.81_5$	0	-2 → -3	-1.252	-1.289	0.037
$H = 23.78$ kG	-1	-3 → -2			
$\Delta M = \pm 1$	+1	-3 → -2	-1.252	-1.286	0.034
	-1	-2 → -3			
	+1	-2 → -3	-1.250	-1.284	0.032
$4_{04} - 4_{13}$	-1	-4 → -4			
$v_0 = 9391.81_5$	+1	-4 → -4	-3.961	-3.963	0.002
$H = 25.63$ kG	-1	+4 → +4			
$\Delta M = 0$	+1	+4 → +4	+ 0.524	-3.956	- 0.005
$2_{12} \rightarrow 3_{21}$	-1	-2 → -2			
$v_0 = 26431.34_4$	+1	-2 → -2	-2.425	-2.452	0.027
$H = 25.73$ kG	0	-2 → -2	-1.831	-2.421	- 0.004
$\Delta M = 0$	0	-1 → -1	-0.437	-1.827	- 0.004
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$	+1	0 → 0			
$v_0 = 9949.17_5$	-1	0 → 0	-0.798	-0.803	0.005
$H = 25.73$ kG	-1	1 → 1			
$\Delta M = 0$	+1	1 → 1	0.497	-0.808	0.010
	-1	-1 → -1			
	+1	-1 → -1	+ 1.570	0.474	0.023
$6_{22} - 6_{34}$	-1	-6 → -6			
$v_0 = 20234.66_9$	+1	-6 → -6	-2.681	0.489	0.008
$H = 26.91$ kG				1.570	0.000
$\Delta M = 0$				1.580	- 0.010
				-2.673	- 0.008
				-2.673	- 0.008

Auswertung der Messungen

Die Verschiebung der Feinstrukturniveaus relativ zu den durch (3a) bestimmten Niveaus des starren

Rotators ist näherungsweise eine lineare Funktion der fünf „Zeeman-Konstanten“ $g_{aa}, g_{bb}, g_{cc}, 2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$ und $2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$. Das folgt aus den Gl. (2) und (3), wenn man die Störsumme $E'_{J\tau M, IM_I}$

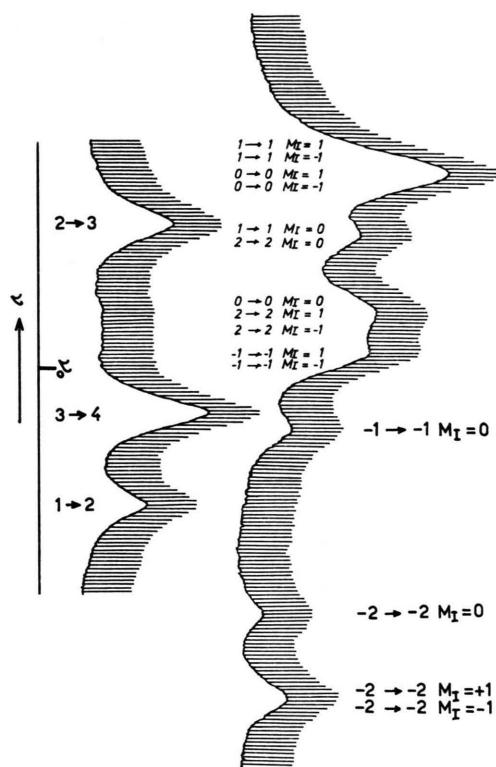


Abb. 8. Die obere Spur zeigt die Registrierung des $2_{12} - 3_{21}$ Rotationsübergangs von 2-Fluorpyridin in einem Magnetfeld von 25.73 kG mit der Auswahlregel $\Delta M_J = 0$. Die untere Spur zeigt die reine Quadrupolhyperfeinstruktur des gleichen Übergangs. Unter den Feinstrukturlinien sind jeweils die Quantenzahlen M_J (obere Registrierung bzw. F (untere Registrierung) für das untere und obere Niveau angegeben. Der Markenabstand beträgt 28 kHz.

in (2) vernachlässigt (beachte: $\sum_{\gamma} (\chi_{\gamma\gamma} - \chi) = 0$). Dieser lineare Zusammenhang überträgt sich auf die Aufspaltungsmuster der Rotationsübergänge. Aus diesem Grund wurde die Anpassung der Zeeman-Konstanten an die Aufspaltungsmuster iterativ durchgeführt. Zunächst wurden die Störungen vernachlässigt. Jede gemessene Feinstrukturaufspaltung liefert dann nach (3) eine lineare inhomogene Gleichung für die fünf Unbekannten g_{aa} , g_{bb} etc. An das so entstandene Gleichungssystem wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate erste Näherungswerte für die Zeeman-Konstanten angepaßt. (Die Quadrupolkopplungskonstanten $\chi_{aa}^N = h * 0.01 \times 10^6$, $\chi_{bb}^N = -h * 2.82 \times 10^6$ und $\chi_{cc}^N = +h * 2.81 \times 10^6$ wurden aus¹ übernommen.) Mit den Näherungswerten wurden über die $E'_{J\tau M_J I M_I}$ die jeweiligen Störverschiebungen berechnet und zu einer Verbesserung des zur Anpassung verwendeten

Gleichungssystems benutzt. Dieser Iterationszyklus wurde ein zweites Mal durchlaufen, brachte aber praktisch keine Verbesserung mehr, was damit zusammenhängt, daß die entkoppelte Basis die Eigenwerte schon in guter Näherung liefert. (Die auftretenden Störverschiebungen der Niveaus lagen, wie schon oben erwähnt, sämtlich unter 50 KHz.) Das endgültige Ergebnis der Anpassung ist in Tab. 2 zusammengefaßt.

Formal sind zwei Sätze von g -Faktoren geeignet, um die gemessenen Aufspaltungen wiederzugeben. Dies folgt aus (3c), wenn man gleichzeitig die Vorzeichen von M_J und den g -Faktoren umkehrt. Es ändert sich dann nur die Zuordnung der Quantenzahlen zu den Feinstrukturlinien. Die Feinstrukturmuster bleiben ungeändert. Vom Experiment her ließe sich erst dann die richtige Vorzeichenwahl treffen, wenn man mit zirkularer polarisierter Mikrowellenstrahlung arbeiten könnte, d.h., zwischen $\Delta M_J = +1$ - und $\Delta M_J = -1$ -Übergängen entscheiden könnte. Dennoch kann man im Fall des 2-Fluorpyridins mit hoher Sicherheit entscheiden, welche Vorzeichenwahl die richtige ist. Aus den Zeeman-Konstanten lassen sich nämlich — wie unten ausgeführt wird — die Diagonalelemente des elektrischen Quadrupoltensors des Moleküls und — nach Hinzunahme eines Schätzwertes für die Substanzsuszeptibilität — auch die zweiten Momente der elektronischen Ladungsverteilung $\langle 0 | \sum_{\epsilon} a_{\epsilon}^2 | 0 \rangle$ etc. berechnen. Der Wertesatz mit positivem g_{aa} würde sehr unwahrscheinliche molekulare Quadrupolmomente und einen negativen Wert für die positiv definite Größe $\langle 0 | \sum_{\epsilon} c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle$ liefern.

Diagonalelemente des molekularen elektrischen Quadrupoltensors

Um die Meßergebnisse weiter auswerten zu können, muß man auf die theoretischen Ausdrücke für die Zeeman-Konstanten zurückgreifen. Im ersten Schritt setzt man die experimentell gefundenen Werte aus Tab. 2 näherungsweise den jeweils führenden Gliedern (9a) bzw. (10a) gleich also:

$$g_{aa} = \frac{M_P}{I_{aa}} \left(\sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2) + \frac{2}{m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \right), \quad (11)$$

$$\chi_{aa} = -\frac{e^2}{4 m c^2} \cdot \left(\langle 0 | \sum_{\epsilon} (b_{\epsilon}^2 + c_{\epsilon}^2) | 0 \rangle + \frac{2}{m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \right). \quad (12)$$

Tab. 2. Diagonalelemente des molekularen g -Tensors und die Anisotropien der Diagonalelemente des magnetischen Suszeptibilitätstensors von 2-Fluorpyridin. Zwei Sätze von g -Faktoren, die sich nur durch ihre Vorzeichen unterscheiden, sind gleich gut geeignet, um die Zeeman-Aufspaltungsmuster wiederzugeben. Die Vorzeichen der Suszeptibilitätsanisotropien sind dagegen durch die Aufspaltungsmuster eindeutig festgelegt. Im Text werden Argumente für die Richtigkeit der in Satz I getroffenen Vorzeichenwahl gegeben. Im unteren Teil sind aus den fünf Zeeman-Konstanten berechenbare Größen, die Diagonalelemente des elektrischen Quadrupoltensors des Moleküls (in Einheiten von 10^{-26} esu cm 2) und Anisotropien der zweiten Momente der Elektronenverteilung (in Einheiten von 10^{-16} cm 2) angegeben. Der Quadrupoltensor ist auf den Schwerpunkt bezogen. Zum Vergleich sind die Komponenten des Kernbeitrags zum Quadrupoltensor getrennt angegeben.

	I	II
g_{aa}	-0.0880 ± 0.0007	$+0.0880 \pm 0.0007$
g_{bb}	-0.0405 ± 0.0006	$+0.0405 \pm 0.0006$
g_{cc}	$+0.0233 \pm 0.0006$	-0.0233 ± 0.0006
$2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$	$+50.51 \pm 1.6$	$\times 10^{-6}$ erg/(Gauß Mol)
$2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$	$+53.65 \pm 1.1$	
Q_{aa}	$+4.95 \pm 1.8$	-61.8 ± 1.8
Q_{bb}	$+2.78 \pm 1.7$	-63.6 ± 1.7
Q_{cc}	-7.44 ± 2.7	$+125.4 \pm 2.7$
Q_{aa} , Kerne	$+354.2$	
Q_{bb} , Kerne	2.6	
Q_{cc} , Kerne	-356.8	
$\langle 0 \sum_e (a_e^2 - b_e^2) 0 \rangle$	48.55 ± 3.4	48.55 ± 3.4
$\langle 0 \sum_e (b_e^2 - c_e^2) 0 \rangle$	48.48 ± 1.6	76.13 ± 1.6
$\langle 0 \sum_e (c_e^2 - a_e^2) 0 \rangle$	-97.00 ± 2.6	-124.69 ± 2.6

Tab. 3. Hinzunahme eines nach der Pascalschen Regel vom Pyridin her abgeschätzten Wertes für die Substanzsuszeptibilität ermöglicht die Angabe der Diagonalelemente des magnetischen Suszeptibilitätstensors sowie deren paramagnetischen und diamagnetischen Anteils (alle in Einheiten von 10^{-6} erg/(Gauß 2 Mol), und die Berechnung der zweiten Momente der Elektronenverteilung (in Einheiten von 10^{-16} cm 2 angegeben). Die römischen Ziffern beziehen sich auf die entsprechenden Vorzeichenwahlen in Tabelle 2.

$\chi = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3 = -52.6 \pm 5.0$	I	II
χ_{aa}	-35.7 ± 5.3	$-35.7 \quad 5.3$
χ_{bb}	-34.7 ± 5.4	-34.7 ± 5.3
χ_{cc}	-87.4 ± 5.9	$-87.4 \quad 5.9$
χ_{aa}^p	243.7 ± 4.5	$179.9 \quad 4.5$
χ_{bb}^p	450.8 ± 8.9	$387.0 \quad 8.9$
χ_{cc}^p	603.9 ± 9.2	$657.5 \quad 9.2$
χ_{aa}^d	-279.5 ± 10.0	$-215.6 \quad 10.0$
χ_{bb}^d	-485.5 ± 14.3	$-421.7 \quad 14.3$
χ_{cc}^d	-691.3 ± 15.1	$-744.8 \quad 15.0$
$\langle 0 \sum_e a_e^2 0 \rangle$	105.7	112.0
$\langle 0 \sum_e b_e^2 0 \rangle$	57.2 ± 5.1	63.5 ± 5.1
$\langle 0 \sum_e c_e^2 0 \rangle$	8.7	$-10.7 (!)$

Weiter ersetzt man näherungsweise die Kerngerüstträgheitsmomente durch die sich aus den Rotationskonstanten ergebenden Werte, d.h. durch

$$\frac{8\pi^2 A}{h} = \frac{1}{I_{aa}} \left(1 + \frac{2}{I_{aa}} \left(\frac{L_a L_a}{A} \right) \right) \quad (13)$$

anstatt von $1/I_{aa}$.

Im Rahmen dieser Annahmen (die „theoretischen Fehler“ in den Zeeman-Konstanten bzw. Trägheitsmomenten werden sich als kleiner als 1 % herausstellen) erhält man aus (11) und (12) für die Diagonalelemente des elektrischen Quadrupoltensors:

$$\begin{aligned} Q_{aa} &= \frac{|e|}{2} \sum_n Z_n (2a_n^2 - (b_n^2 + c_n^2)) \\ &\quad - \frac{|e|}{2} \langle 0 | \sum_e (2a_e^2 - (b_e^2 + c_e^2)) | 0 \rangle \quad (14) \\ &= -\frac{\hbar |e|}{8\pi M_p} \{2g_{aa}/A - (g_{bb}/B + g_{cc}/C)\} \\ &\quad - \frac{2mc^2}{|e|} \{2\chi_{aa} - (\chi_{bb} + \chi_{cc})\}. \end{aligned}$$

Entsprechend den beiden sich durch das Vorzeichen unterscheidenden Sätzen von g -Faktoren erhält man zwei Sätze von Quadrupolkonstanten. Sie sind im zweiten Teil von Tab. 2 angegeben. Zum Vergleich sind auch die sich aus der Geometrie des Kerngerüsts und den Ordnungszahlen ergebenden

Quadrupolbeiträge des Kerngerüsts allein aufgelistet. (Die Koordinatenliste für die Kerne, wie sie sich aus der in 1 durchgeführten partiellen r_0 -Strukturbestimmung ergibt, ist im Anhang 2 gegeben.) Da im Molekül die positiven Kernladungen weitgehend durch die negative Elektronenverteilung kompensiert werden und die atomaren Überschuß- bzw. Unterschuß-Ladungen im Molekül im allgemeinen weniger als eine halbe Elementarladung ausmachen, wird man erwarten, daß die molekularen Quadrupolkomponenten betragsmäßig in der Größenordnung von weniger als $1/10$ des Kerngerüstbeitrags liegen werden. Damit wird der Wertesatz mit positivem g_{aa} besonders wegen des großen positiven Q_{cc} -Wertes sehr unwahrscheinlich.

Paramagnetischer und diamagnetischer Anteil der Suszeptibilität und die zweiten Momente der elektronischen Ladungsverteilung

Ein weiteres Argument für die Richtigkeit der Vorzeichenwahl für die g_{aa} etc. erhält man, wenn man die fünf Zeeman-Konstanten um die Substanzsuszeptibilität $\chi = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$ ergänzt. Es lassen sich dann der diamagnetische und der paramagnetische Anteil der Suszeptibilität und die zweiten Momente der elektronischen Ladungsverteilung berechnen. Dabei stellt sich heraus, daß der g -Faktor-Satz mit positivem g_{aa} und g_{bb} und negativem g_{cc} zu einem negativen Wert für $\langle 0 | \sum c_\epsilon^2 | 0 \rangle$ führen würde.

Für χ liegen allerdings meines Wissens nach keine Meßwerte vor. Aus dem bekannten Wert für Pyridin $N \cdot \chi$ Pyridin = -49,2 (N = Avogadosche Zahl)¹¹ und den Pascalschen Konstanten³ für Fluor $C_F = -6,3$ und Wasserstoff $C_H = -2,9$ [alle Angaben in Einheiten von 10^{-6} erg/(Gauß² Mol)] läßt sich aber ein Wert für $N \cdot \chi$ abschätzen:

$$N \cdot \chi = -49,2 - 6,3 + 2,9 = -52,6.$$

Für das Weitere wird eine Unsicherheit von 10% für χ angenommen. Damit soll erstens dem Näherungscharakter der Pascalschen Regelung Rechnung getragen werden, und zweitens soll damit berücksichtigt werden, daß der Pyridinwert in flüssiger Phase gemessen worden ist und daher evtl. um einige % vom Wert für das freie Molekül abweichen könnte. Der Reihe nach erhält man:

für den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} N \chi_{aa}^p &= -N \frac{e^2}{4 m c^2} \cdot \frac{2}{m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \\ &= -N \frac{e^2}{4 m c^2} \left(\frac{\hbar}{8 \pi^2 A M_p} g_{aa} - \sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2) \right) \end{aligned} \quad (15)$$

für den diamagnetischen Anteil der Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} N \chi_{aa}^d &= -N \frac{e^2}{4 m c^2} \\ &\cdot \langle 0 | \sum (b_\epsilon^2 + c_\epsilon^2) | 0 \rangle = N (\chi_{aa} - \chi_{aa}^p) \end{aligned} \quad (16)$$

für die zweiten Momente der elektronischen Ladungsverteilung:

$$\langle 0 | \sum a_\epsilon^2 | 0 \rangle = -\frac{2 m c^2}{e^2} (\chi_{bb}^d + \chi_{cc}^d - \chi_{aa}^d). \quad (17)$$

In Tab. 3 sind die jeweiligen Zahlenwerte aufgelistet. Der Wertansatz mit positivem g_{aa} liefert einen negativen Wert für $\langle 0 | \sum c_\epsilon^2 | 0 \rangle$. Da relativ große

Fehlerschranken für die Strukturdaten und die Substanzsuszeptibilität angesetzt worden sind, $\langle 0 | \sum c_\epsilon^2 | 0 \rangle$ dennoch außerhalb der Fehlerschranken negativ herauskommt, kann man den Wertesatz mit $g_{aa} < 0$ wohl endgültig als richtig ansehen.

Aus dem paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität lassen sich die in (11) ff. gemachten „theoretischen Fehler“ angeben. Man erhält:

$$2 \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) = 523 \cdot 10^{-44} \text{ gem}^2 \text{ im Vergleich zu} \\ I_{aa} = 143 \cdot 10^{-40} \text{ gem}^2,$$

$$2 \left(\frac{L_b L_b}{\Delta} \right) = 968 \cdot 10^{-44} \text{ gem}^2 \text{ im Vergleich zu} \\ I_{bb} = 311 \cdot 10^{-40} \text{ gem}^2,$$

$$2 \left(\frac{L_c L_c}{\Delta} \right) = 1296 \cdot 10^{-44} \text{ gem}^2 \text{ im Vergleich zu} \\ I_{cc} = 454 \cdot 10^{-40} \text{ gem}^2.$$

Damit liegt der „theoretische Fehler“, der z.B. in (13) gemacht wird, bei 0,4%. Entsprechendes gilt für die Zeeman-Konstanten. Die bei der Interpretation der Meßwerte gemachten „theoretischen Fehler“ liegen damit um gut eine Größenordnung unter den Meßfehlern.

Diskussion der Ergebnisse

Während sich die Komponenten des elektrischen Quadrupolmomenttensors wegen ihrer Abhängigkeit vom Bezugspunkt nicht unmittelbar zum Vergleich mit den Werten anderer Moleküle eignen, ist

¹¹ C. M. FRENCH, Trans. Faraday Soc. **47**, 1056 (1951).

Tab. 4. Vergleich der zweiten Momente der Elektronenverteilung, $\langle 0 | \sum_{\epsilon} c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle$, und der Differenzen zwischen den Suszeptibilitätskomponenten senkrecht zur Molekülebene, χ_{cc} , und dem Mittelwert der in der Molekülebene liegenden Komponenten $(\chi_{aa} + \chi_{bb})/2$ für eine Reihe fluorsubstituierter Moleküle.

		$2 \chi_{cc} - (\chi_{bb} + \chi_{aa}) = \langle 0 \sum_{\epsilon} c_{\epsilon}^2 0 \rangle - \{ (2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}) + (2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}) \}$
	$- 57.4 \pm 0.7$	7.9 ± 0.8 ¹²
	$- 52.1 \pm 1.3$	8.7 ± 5.1 ¹³
	$- 10.8 \pm 0.4$	2.45 ¹⁴
	$- 6.0 \pm 0.3$	2.6 ± 2.0 ¹⁵
	$- 3.4 \pm 0.8$	4.0 ¹⁶
	$- 4.4 \pm 0.2$	3.6 ± 1.6 ¹⁵
	$- 2.7 \pm 0.6$	5.3 ± 4.8 ¹⁶

es reizvoll, die Werte für $\langle 0 | \sum_{\epsilon} c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle$ und $\chi_{cc} - (\chi_{aa} + \chi_{bb})/2$ für eine Reihe bisher untersuchter fluorsubstituierter Moleküle nebeneinander zu stellen (Tab. 4). Während der Wert für $\langle 0 | \sum_{\epsilon} c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle$ beim Übergang von Pyridin zu 2-Fluoropyridin im erwarteten Maß zunimmt*, erscheint die Zunahme des Wertes von $2\chi_{cc} - (\chi_{aa} + \chi_{bb})$ ($- 57.4 * 10^{-6}$

¹² J. H. S. WANG u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **52**, 5636 [1970]; D. SUTTER u. W. H. FLYGARE, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6895 [1969].

¹³ Die große Fehlerschranke spiegelt die Unsicherheit in der partiellen r_0 -Strukturbestimmung der Kerngerüstgeometrie wieder. [Für die Gl. (15) eingehenden Summen $\sum_n Z_n a_n^2 \sum_n Z_n b_n^2$ ist jeweils eine Unsicherheitsschranke von 1% angenommen worden.] Die Suszeptibilitätswerte sind in Einheiten vdn 10^{-6} erg/(Gauss² Mol) angegeben.

¹⁴ W. HÜTTNER, M. K. LO u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **48**, 1206 [1968].

¹⁵ J. K. HANCOCK, S. L. ROCK u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **54**, 3450 [1970].

erg/(G² Mol) für Pyridin, $- 52.1 * 10^{-6}$ erg/(G² Mol) für 2-Fluoropyridin) relativ groß. (Lediglich der Sprung beim Übergang von Formaldehyd zu Formylfluorid hat eine ähnliche Größe. Dort wird aber vermutlich das sich weitgehend über das ganze Molekül erstreckende π -Elektronenorbital¹⁴ durch die Fluorsubstitution auf die C=O-Doppelbindung lokalisiert.) Unter der Annahme, daß sich das Inkrement von etwa $5 * 10^{-6}$ erg/(G² Mol) angenähert auf den Schritt vom Benzol zum Fluorbenzol übertragen läßt, ergibt sich die Möglichkeit, die Änderung der Suszeptibilitätswerte beim Übergang vom kristallinen zum gasförmigen Zustand abzuschätzen. Für kristallines Benzol sind von HOORAN et al.¹⁷ die Werte $\chi_{aa} = \chi_{bb} = - 34.9 \pm 0.1$ und $\chi_{cc} = - 94.6 \pm 0.1$ ($\times 10^{-6}$ erg/(G² Mol) gemessen worden. Damit erhält man

$$2 \chi_{cc} - (\chi_{aa} + \chi_{bb})_{\text{Benzol,krist.}} = - 59.7 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ Mol.}$$

Für die Gasphase dagegen würde sich mit dem Wert von Fluorbenzol¹⁸ und dem oben gegebenen Imkrement von 5×10^{-6} erg/G² Mol der Wert $2 \chi_{cc} - (\chi_{aa} + \chi_{bb})_{\text{gas}} = - 63.2 \times 10^{-6}$ erg/G² Mol ergeben. Die Differenz beider Werte sollte zur Vorsicht mahnen, wenn man in flüssiger oder kristalliner Phase gemessene Substanzsuszeptibilitätswerte zur Auswertung heranzieht.

Anhang A 1

Herleitung des effektiven Hamilton-Operators für die Rotation

Der Hamilton-Operator für ein in einem äußeren Magnetfeld frei rotierendes Molekül ist in einer vorangegangenen Arbeit hergeleitet worden⁴. Er lautet für ein homogenes Magnetfeld in Z-Richtung nach Vernachlässigung der Translationsbewegung

¹⁶ R. BLICKENSDERFER, J. H. S. WANG u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **51**, 3196 [1969].

* Nach den von FLYGARE und Mitarbeitern aufgrund des vorliegenden experimentellen Materials empirisch aufgestellten Additivitätsregeln (R. P. BLICKENSDERFER, J. H. S. WANG u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **51**, 3196 [1969]) sollte man eine Zunahme von 7.9 auf 8.65 Å² erwarten.

¹⁷ J. HOORAN, N. LUMBROSO u. A. PACAULT, C. R. Acad. Sci. Paris **242**, 1702 [1956].

¹⁸ W. HÜTTNER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **50**, 2863 [1969].

des Moleküls:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{\epsilon} \mathbf{P}_{\epsilon}^t \cdot \mathbf{P}_{\epsilon} + V_{\text{Coulomb}} \quad (\text{A } 1,1\text{c})$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{J}^t \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{J} \quad (\text{A } 1,1\text{b}_1)$$

$$+ \frac{1}{2} \mathbf{L}^t \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{L} \quad (\text{A } 1,1\text{b}_2)$$

$$- \hbar \mathbf{L}^t \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{J} \quad (\text{A } 1,1\text{b}_3)$$

$$- \frac{e\hbar}{4c} \cdot H_Z \cdot \mathbf{J}^t \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{S} \cdot \cos \quad (\text{A } 1,1\text{d}_1)$$

$$- \frac{e\hbar}{4c} H_Z \cos^t \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{J} \quad (\text{A } 1,1\text{d}_2)$$

$$+ \frac{e}{2c} H_Z \mathbf{L}^t \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{S} \cdot \cos \quad (\text{A } 1,1\text{d}_3)$$

$$+ \frac{e}{2mc} H_Z \mathbf{L}^t \cdot \cos \quad (\text{A } 1,1\text{e})$$

$$+ \frac{e^2}{8c^2} H_Z^2 \cos^t \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \cos \quad (\text{A } 1,1\text{f})$$

$$+ \frac{e^2}{8mc^2} H_Z^2 \cos^t \cdot \mathbf{S} \cdot \cos. \quad (\text{A } 1,1\text{g})$$

Soweit im Text nicht schon erläutert, haben die Abkürzungen folgende Bedeutung:

$$\mathbf{J}^t = (J_a, J_b, J_c)$$

(Drehimpulsvektor in Einheiten von \hbar),

$$\mathbf{I}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/I_a & 0 & 0 \\ 0 & 1/I_b & 0 \\ 0 & 0 & 1/I_c \end{pmatrix} \text{ mit } I_a = \sum M_n \cdot (b_n^2 + c_n^2)$$

M_n = Masse des n -ten Atomkerns,

b_n = b -Koordinate des n -ten Kerns.

$$\mathbf{P}_{\epsilon}^t = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial a_{\epsilon}}, \frac{\partial}{\partial b_{\epsilon}}, \frac{\partial}{\partial c_{\epsilon}} \right),$$

$$\mathbf{L}^t = \frac{\hbar}{i} \sum_{\epsilon} \left(b_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial c_{\epsilon}} - c_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial b_{\epsilon}}, c_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial a_{\epsilon}} - a_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial c_{\epsilon}}, a_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial b_{\epsilon}} - b_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial a_{\epsilon}} \right)$$

(ϵ läuft über sämtliche Elektronen des Moleküls)

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{aa} & S_{ab} & S_{ac} \\ S_{ab} & S_{bb} & S_{bc} \\ S_{ac} & S_{bc} & S_{cc} \end{pmatrix} \quad S_{aa} = \sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2), \\ S_{ab} = - \sum_n Z_n a_n b_n$$

(n läuft über sämtliche Kerne des Moleküls)

$\cos^t = (\cos aZ, \cos bZ, \cos cZ)$

($\cos aZ$ = Winkel zwischen der raumfesten Z -Achse und der kerngerüsteten a -Achse etc.).

$$s = \begin{pmatrix} s_{aa} & s_{ab} & s_{ac} \\ s_{ab} & s_{bb} & s_{bc} \\ s_{ac} & s_{bc} & s_{cc} \end{pmatrix} \text{ mit } s_{aa} = \sum_{\epsilon} (b_{\epsilon}^2 + c_{\epsilon}^2), \\ s_{ab} = - \sum a_{\epsilon} b_{\epsilon} \text{ und zyklisch.}$$

Die Matrix von (A 1,1) wird zunächst mit den Produkten aus den Eigenfunktionen des rein elektronischen Anteils (A 1,1c) und den Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels aufgestellt. Durch eine auf den elektronischen Grundzustand abzielende Van-Vleck-Transformation¹⁰ läßt sich dann ein „effektiver“ Hamilton-Operator für die Rotation herleiten. Wichtig ist hierbei, daß die Energiedifferenz zwischen elektronischem Grundzustand und erstem angeregten Elektronenzustand groß ist gegenüber den Energiedifferenzen zwischen den Rotationsniveaus. Mit (A 1,1c) als ungestörtem Operator \mathcal{H}_0 und dem Rest als Störoperator \mathcal{H}' erhält man:

$$\langle J \tau M_J; 0 | \mathcal{H}_{\text{eff}} | J' \tau' M'_J; 0 \rangle = \langle J \tau M_J; 0 | \mathcal{H}' | J' \tau' M'_J; 0 \rangle \\ + \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \sum_{J'' \tau'' M''_J} \frac{\langle J \tau M_J; 0 | \mathcal{H}' | J'' \tau'' M''_J; n \rangle \langle J'' \tau'' M''_J; n | \mathcal{H}' | J' \tau' M'_J; 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (\text{A } 1,2)$$

(der rein elektronische Beitrag ist schon weggelassen).

Die Summe läuft über die angeregten Zustände E_n des ungestörten Elektronenoperators. Von dem durch (A 1,1) gegebenen effektiven Operator werden im folgenden nur diejenigen Glieder angegeben, die in der Basis des asymmetrischen Kreisels diagonale Matrixelemente haben. (Die in J und τ außerdiagonalen Glieder tragen erst in höherer Ordnung zu

den Energieniveaus bei.) Aufgrund der Vierergruppensymmetrie des Operators des asymmetrischen Kreisels läßt sich zeigen, daß es sich um die mit $\cos^2 aZ, J_a^2, \cos^4 aZ, \cos aZ \cdot J_a$ (und zyklisch) verknüpften Glieder handelt. Im einzelnen erhält man folgende Beiträge (sie sind jeweils nach ihrer Herkunft aus (A 1,1) gekennzeichnet):

$$\langle J \tau M_J | \mathcal{H}_{\text{eff}} | J \tau M_J \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{I_{aa}} \langle J \tau M_J | J_a^2 | J \tau M_J \rangle$$

(a) von (b₁); 1. Ordnung

$$\begin{aligned}
& + \frac{\hbar^2}{2} \frac{2}{I_{aa}^2} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \langle \tau \tau M_J | J_a^2 | J \tau M_J \rangle & \text{(b) von (b}_3\text{) und (b}_3\text{); 2. Ordnung} \\
& - \frac{e \hbar}{2 M_p C} M_p \frac{S_{aa}}{I_{aa}} \langle J \tau M_J | J_a \cos aZ | J \tau M_J \rangle H_Z & \text{(c) von (d}_1\text{) und (d}_2\text{); 1. Ordnung} \\
& - \frac{e \hbar}{2 M_p C} \frac{2 M_p}{I_{aa} m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \langle J \tau M_J | J_a \cos aZ | J \tau M_J \rangle H_Z & \text{(d) von (b}_3\text{) und (e); 2. Ordnung} \\
& - \frac{e \hbar}{2 M_p C} M_p \left\{ 2 \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \frac{S_{aa}}{I_{aa}^2} + \left(\left(\frac{L_a L_b}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_b L_a}{\Delta} \right) \right) \frac{S_{ab}}{I_{aa} I_{bb}} \right. \\
& \quad \left. + \left(\left(\frac{L_a L_c}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_c L_a}{\Delta} \right) \right) \frac{S_{ac}}{I_a I_c} \right\} \langle J \tau M_J | J_a \cos aZ | J \tau M_J \rangle H_Z & \text{(e) von (b}_3\text{) und (d}_3\text{); 2. Ordnung} \\
& + \frac{e^2}{8 m c^2} \langle 0 | s_{aa} | 0 \rangle H_Z^2 \langle J \tau M_J | \cos^2 aZ | J \tau M_J \rangle & \text{(f) von (g); 1. Ordnung} \\
& + \frac{e^2}{4 m^2 c^2} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) H_Z^2 \langle J \tau M_J | \cos^2 aZ | J \tau M_J \rangle & \text{(g) von (e) und (e); 2. Ordnung} \\
& + \frac{e^2}{4 m c^2} \left\{ 2 \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \frac{S_{aa}}{I_{aa}} + \left(\left(\frac{L_a L_b}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_b L_a}{\Delta} \right) \right) \frac{S_{ab}}{I_{bb}} \right. \\
& \quad \left. + \left(\left(\frac{L_a L_c}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_c L_a}{\Delta} \right) \right) \frac{S_{ac}}{I_{cc}} \right\} H_Z^2 \langle J \tau M_J | \cos^2 aZ | J \tau M_J \rangle & \text{(h) von (d}_3\text{) und (e); 2. Ordnung} \\
& + \frac{e^2}{8 c^2} \left\{ \frac{S_{aa}^2}{I_{aa}} + \frac{S_{ab}^2}{I_{bb}} + \frac{S_{ac}^2}{I_a} \right\} H_Z^2 \langle J \tau M_J | \cos^2 aZ | J \tau M_J \rangle & \text{(i) von (f); 1. Ordnung} \\
& + \frac{e^2}{16 m c^2} \left\{ \left(\left(\frac{L_a^2 s_{aa}}{\Delta} \right) + \left(\frac{s_{aa} L_a^2}{\Delta} \right) \right) \frac{1}{I_{aa}} + \left(\left(\frac{L_b^2 s_{aa}}{\Delta} \right) + \left(\frac{s_{aa} L_b^2}{\Delta} \right) \right) \frac{1}{I_{bb}} \right. \\
& \quad \left. + \left(\left(\frac{L_c^2 s_{aa}}{\Delta} \right) + \left(\frac{s_{aa} L_c^2}{\Delta} \right) \right) \right\} H_Z^2 \langle J \tau M_J | \cos^2 aZ | J \tau M_J \rangle & \text{(j) von (b}_2\text{) und (g); 2. Ordnung} \\
& + \frac{e^2}{4 c^2} \left\{ \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \frac{S_{aa}^2}{I_{aa}^2} + \left(\frac{L_b L_b}{\Delta} \right) \frac{S_{ab}^2}{I_{bb}^2} + \left(\frac{L_c L_c}{\Delta} \right) \frac{S_{ac}^2}{I_{cc}^2} \right. \\
& \quad \left. + \left(\left(\frac{L_a L_b}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_b L_a}{\Delta} \right) \right) \frac{S_{aa} S_{ab}}{I_{aa} I_{bb}} + \left(\left(\frac{L_b L_c}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_c L_b}{\Delta} \right) \right) \frac{S_{ab} S_{ac}}{I_{bb} I_{cc}} \right. \\
& \quad \left. + \left(\left(\frac{L_a L_c}{\Delta} \right) + \left(\frac{L_c L_a}{\Delta} \right) \right) \frac{S_{aa} S_{ac}}{I_{aa} I_{cc}} \right\} H_Z^2 \langle J \tau M_J | \cos^2 aZ | J \tau M_J \rangle & \text{(k) von (d}_3\text{) und (d}_3\text{); 2. Ordnung} \\
& + \dots
\end{aligned} \tag{A 1,3}$$

$(L_a^2 s_{aa}/\Delta)$ ist eine analog zu $(L_a L_a/\Delta)$ gebildete Abkürzung und steht für die Störsumme:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle 0 | L_a^2 | n \rangle \langle n | \sum_{\epsilon} (b_{\epsilon}^2 + c_{\epsilon}^2) | 0 \rangle}{E_0 - E_n}.$$

Die Größenordnung der einzelnen Beiträge lässt sich abschätzen, wenn man setzt:

$$S_{aa} \approx s_{aa} \approx \frac{I_{aa}}{2 M_p} \approx -\frac{2}{m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \text{ (und zyklisch)}^{19}$$

(A 1,3e) liefert danach einen Beitrag zum g -Faktor, der etwa $m/M_p \approx 1/2000$ des von (A 1,3c) bzw. (A 1,3d) stammenden Beitrags ausmacht. Ebenso sind die Beiträge von (A 1,3h) bis (A 1,3j) zur Suszeptibilität um etwa drei Größenordnungen kleiner als jeweils die der führenden Terme (A 1,3f) und (A 1,3g). (A 1,3k) schließlich liefert um sechs Größenordnungen kleineren Beitrag zur Suszepti-

bilität und wird daher in (10) vernachlässigt. Auch die von (A 1,1g) stammenden mit H^4 gehenden Beiträge wie

$$e^4/(64 m^2 c^4) H^4 \left(\frac{s_{aa} s_{aa}}{\Delta} \right) \langle J \tau M_J | \cos^4 aZ | J \tau M_J \rangle$$

wurden vernachlässigt. Sie dürften in der Größenordnung $(\Delta \varepsilon_{\text{Zeeman}} / \Delta E_{\text{Elektronen}})$, also etwa 10^{-5} des Suszeptibilitätsterms (A 1,3f) liegen.

Bei der Aufstellung des Energieausdrucks (3) wurde zu (A 1,3) die Kernquadrupolenergie, berechnet mit den ungestörten Elektronenfunktionen addiert. Strenggenommen hätte sie in den Operator (A 1,1) einbezogen werden müssen, d.h., die Störung der Elektronenfunktionen durch Rotation und Ma-

¹⁹ Vgl. Ref. 8, Abschnitt 8.8.

gnetfeld hätte berücksichtigt werden müssen. Indem man die entsprechend (A 1,2) gestörten Elektronengrundzustandsfunktionen zur Bildung der χ_{yy}^N verwendet, läßt sich grob abschätzen, daß die Änderung der Quadrupolkopplungskonstanten um etwa eine Größenordnung unterhalb der Meßgenauigkeit liegen wird, die etwa 1% beträgt. Es wurde daher auf die strenge Behandlung verzichtet.

Anhang A II

Die Geometrie des Kerngerüsts aufgrund der in¹ durchgeföhrten partiellen r_0 -Strukturbestimmung

Wenn man die von Bak und Mitarbeitern bestimmte Geometrie des Pyridinrings übernimmt²⁰ und lediglich den C—F-Abstand und den N—C—F-Winkel an die gemessenen Rotationskonstanten anpaßt, so erhält man die folgenden Kernkoordinaten (sie sind in Å-Einheiten im Trägheitshauptachsensystem des Moleküls angegeben):

	a_n	b_n
N	0.2480	— 1.1908
F	2.1445	0.0312
C	0.8443	0.0095
C	0.1537	1.2210
C	— 1.2399	1.1925
C	— 1.8777	— 0.0476
C	— 1.0921	— 1.1998
H	0.6958	2.1556
H	— 1.8106	2.1062
H	— 2.9554	— 0.1245
H	— 1.5592	— 2.1783

Das Moleköl ist eben.

Die mit obigen optimalisierten Strukturdaten berechneten Rotationskonstanten sind:

$$A_{\text{calc}} = 5870.868 \text{ MHz}$$

im Vergleich zu $A_{\text{exp}} = 5870.883 \text{ MHz}$,

$$B_{\text{exp}} = 2699.881 \text{ MHz}$$

im Vergleich zu $B_{\text{calc}} = 2699.977 \text{ MHz}$,

$$C_{\text{exp}} = 1849.389 \text{ MHz}$$

im Vergleich zu $C_{\text{calc}} = 1849.246 \text{ MHz}$.

Die für die Auswertung der Zeeman-Feinstruktur benötigten Summen $\sum_n Z_n a_n^2$ und $\sum_n Z_n b_n^2$ (Z_n = Ordnungszahl des n -ten Atoms) ergeben sich zu:

$$\sum_n Z_n a_n^2 = 98.7 \text{ Å}^2 \text{ bzw. } \sum_n Z_n b_n^2 = 49.9 \text{ Å}^2.$$

Wegen der Unsicherheit der partiellen r_0 -Strukturbestimmung wird ein Fehler von 1% für diese Summen angenommen.

Herrn Prof. Dr. DREIZLER danke ich für viele hilfreiche Diskussionen und die Durchsicht des Manuskripts. Den Mitgliedern der Abteilung Chemische Physik sei für ihre mannigfachen Hilfeleistungen bei der Inbetriebnahme des Zeeman-Spektrographen gedankt. Den Firmen Philips und Hewlett-Packard sei gedankt für die Hilfe bei der Gauß-Meter-Eichung bzw. für das bei der Vorführung des Frequenzanalysators gezeigte Entgegenkommen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sei für die Gewährung von Sachmitteln gedankt. — Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt.

²⁰ B. BAK, L. HANSEN-NYGARD u. J. RASTRUP ANDERSEN, J. Mol. Spectry. **2**, 361 [1958].