

Der Zeeman-Effekt im Rotationsspektrum von Orthodifluorbenzol

Dieter H. Sutter

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **29 a**, 786–796 [1974]; eingegangen am 2. Februar 1974)

The Linear and Quadratic Rotational Zeeman Effect in Orthodifluorobenzene

The linear and quadratic rotational Zeeman effect in orthodifluorobenzene has been observed in magnetic fields up to 25 kG. The magnetic susceptibility anisotropies are $\chi_{aa} - (\chi_{bb} + \chi_{cc})/2 = (25.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{mole})$ and $\chi_{bb} - (\chi_{cc} - \chi_{aa})/2 = (29.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{mole})$; (the *c*-axis is perpendicular to the molecular plane and the *a*-axis coincides with the twofold symmetry axis of the molecule); the molecular *g*-values are $g_{aa} = -0.0412 \pm 0.0012$, $g_{bb} = 0.0371 \pm 0.0008$ and $g_{cc} = +0.0163 \pm 0.0007$. A comparison of $\Delta\chi = \chi_{cc} - (\chi_{aa} + \chi_{bb})/2$ with the corresponding values of related compounds, part of which were determined by the Cotton-Mouton technique, indicates that the effect of the magnetic field on the electric polarizability of benzene-like molecules is in the order of $-1 \cdot 10^{-39} \text{ cm}^3/\text{G}^2$ and should be accounted for in the evaluation of Cotton-Mouton data.

Einleitung

Das Rotationsspektrum von Orthodifluorbenzol ist von Nygaard et al.¹ im Zusammenhang mit der mikrowellenspektroskopischen Strukturbestimmung von Fluorbenzol untersucht worden. Die Rotationskonstanten betragen: $A = 3263,55 \text{ MHz}$, $B = 2227,91 \text{ MHz}$ und $C = 1323,87 \text{ MHz}$. Die *C*-Achse des Hauptträgheitsachsensystems steht senkrecht zur Ringebene. Das elektrische Dipolmoment, aus der Starkeffektaufspaltung der Rotationslinien in einem äußeren elektrischen Feld bestimmt, beträgt $\mu_a = 2,59 \pm 0,2 \text{ Debye}$. In der vorliegenden Arbeit wird über eine Rotations-Zeeman-Effektuntersuchung des Orthodifluorbenzols in Magnetfeldern bis zu 25 kG berichtet. Mit dieser Technik kann neben dem molekularen *g*-Tensor und dem Tensor des elektrischen Quadrupolmoments des Moleküls insbesondere auch die Anisotropie des magnetischen Suszeptibilitätstensors bestimmt werden. Letztere hängt mit der Fähigkeit des Moleküls zusammen, im Magnetfeld einen molekularen Ringstrom aufrechtzuerhalten und wird daher von verschiedenen Autoren² als quantitatives Maß für dessen Aromatizitätsgrad angesehen. Der Vergleich der Suszeptibilitätsanisotropien von Difluorbenzol, Fluorbenzol, 2-Fluorpyridin und Pyridin sollte eine Extrapolation auf den in diesem Zusammenhang besonders interessierenden Wert von Benzol ermöglichen. Eine solche Extrapolation läßt für freie Benzolmoleküle einen Anisotropiewert $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ zwischen $-62 \cdot 10^{-6}$ und $-63 \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$ erwarten (χ_{\perp} = Suszeptibilität senkrecht zur Ringebene, χ_{\parallel} = Suszeptibilität in Ringebene).

Der Wert wäre merklich negativer als die von Hooran et al.³ auf Grund von Suszeptibilitätsmessungen an Benzolkristallen gefundenen

$$(-59,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol}).$$

Erstaunlich ist in diesem Zusammenhang allerdings, daß eine kürzlich von Buckingham u. Mitarb. durchgeführte Untersuchung des Cotton-Mouton-Effektes für Benzoldampf⁴ eine Suszeptibilitätsanisotropie von nur $(-53,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$ ergeben hat. Am Schluß dieser Arbeit werden daher für eine Reihe fluorsubstituierter Benzole und Pyridine die aus Rotations-Zeeman-Effekte- bzw. Cotton-Mouton-Effekte-Untersuchungen bestimmten magnetischen Suszeptibilitätsanisotropien einander kritisch gegenübergestellt.

Experimentelles

Die Substanz wurde von der Firma Schuchardt bezogen und nach einer Vakuumdestillation ohne weitere Reinigung verwendet. Die Messungen wurden bei Gasdrücken um 1 mT und Temperaturen um -60°C mit einem konventionellen Mikrowellenspektrographen mit 30 kHz Stark-Effektmodulation durchgeführt, dessen Absorptionszelle in den 250 cm langen Spalt eines Elektromagneten eingebracht worden war. Der Spektrograph ist in einer früheren Arbeit⁵ näher beschrieben worden. Um die Wandstoßverbreiterung zu reduzieren, wurde jedoch mit Absorptionszellen größeren Querschnitts als in Anm.⁵ beschrieben gearbeitet (Querschnitte bis zu $3,4 \cdot 7,2 \text{ cm}^2$). Um die größeren Hohlleiterzellen im Spalt unterbringen zu können, mußte die Spalthöhe



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

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

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

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

durch Einbringen zusätzlicher Distanzbleche in die Seitenjoche (vgl. auch Abb. 1 in Anm.⁵) bis auf 61,5 mm vergrößert werden. Die größere Spalthöhe hatte allerdings eine merkliche Verschlechterung der Feldhomogenität zur Folge. Daher wurde, um das Absorptionsvolumen nicht allzuweit in den in Abb. 1 gezeigten Endabfall des Magnetfeldes hineinragen zu lassen, das die effektive Absorptionslänge bestimmende Stark-Septum auf 180 cm verkürzt. Der

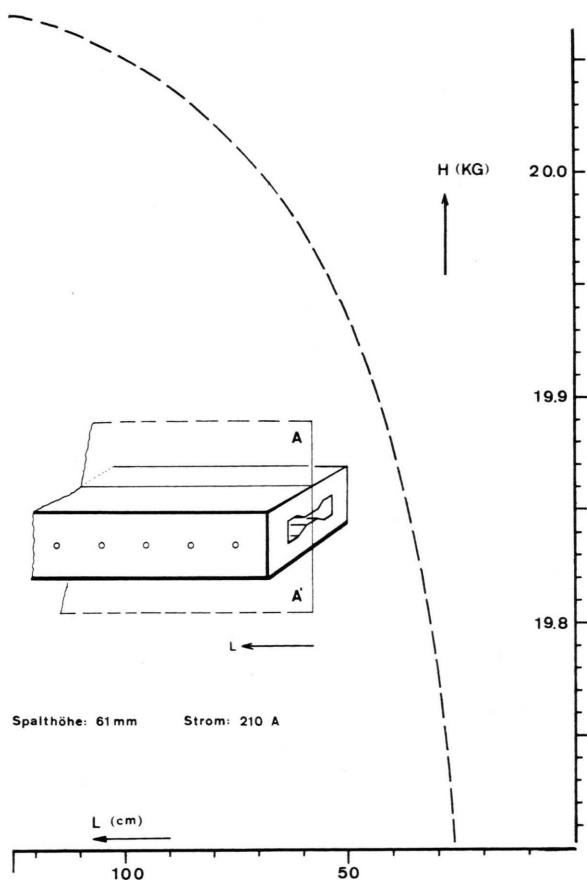


Abb. 1. Längsprofil der in der Mittelebene AA' des Spalts gemessenen Magnetfeldstärke. Das effektive Absorptionsvolumen beginnt erst 35 cm innerhalb des Magneten, d. h. an einer Stelle, wo das Feld schon etwa 96% des Spaltmittenswerts erreicht hat.

Bereich, in dem die Absorption durch das am Septum anliegende und mit 30 kHz ein-aus-geschaltete elektrische Feld moduliert wird – und nur das modulierte Absorptionssignal wird verstärkt und registriert –, beginnt somit jeweils erst 35 cm innerhalb des Magneten. Die verbleibende Feldinhomogenität wurde bei der abschließenden Auswertung der Messungen numerisch berücksichtigt.

Theorie

Bringt man ein diamagnetisches Molekül wie z. B. Orthodifluorbenzol in ein äußeres Magnetfeld, so wird die Richtungsentartung der Rotationsniveaus aufgehoben. Sie spalten entsprechend dem Wert ihrer Gesamtdrehimpulsquantenzahl J in $2J+1$ -Zeeman-Niveaus auf. Eine Störungsrechnung erster Ordnung in der Eigenfunktionsbasis des durch die Rotationskonstanten des betreffenden Moleküls gekennzeichneten asymmetrischen Kreisel liefert den in Gl. (1) angegebenen Näherungsausdruck für diese Zeeman-Aufspaltung. Zur Herleitung von Gl. (1) vgl. die Anmerkungen⁶⁻⁸

$$\Delta E_{J\tau M} = -\mu_0 H_z \sum_{\gamma} g_{\gamma\gamma} \langle J\tau M | \cos(\gamma Z) \cdot \mathbf{J}_{\gamma} | J\tau M \rangle \quad (1a)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \langle J\tau M | \cos^2(\gamma Z) | J\tau M \rangle. \quad (1b)$$

(1a) gibt den Beitrag der potentiellen Energie des von der Gesamtrotation der molekularen Ladungsverteilung herrührenden magnetischen Dipolmoments,

(1b) den Beitrag des erst durch das äußere Feld im Molekül induzierten Dipolmoments. Im einzelnen haben die Abkürzungen die folgenden Bedeutungen:

μ_0	Kernmagneton = 7,62272 MHz/kG,
H_z	Magnetische Feldstärke,
$g_{\gamma\gamma}$	($\gamma = a, b, c$) Diagonalelemente des molekularen g -Tensors, bezogen auf das Hauptachsensystem des Trägheitstensors [der theoretische Ausdruck für $g_{\gamma\gamma}$ ist weiter unten in Gl. (5) angegeben].
J	Quantenzahl zum Gesamtdrehimpuls des Moleküls (bei eingeschaltetem Magnetfeld ist J allerdings in Strenge keine gute Quantenzahl mehr).
M	Quantenzahl zur Z-Komponente des Gesamtdrehimpulses, $-J \leq M \leq +J$.
τ	dient zur Abzählung der $2J+1$ zum gleichen Gesamtdrehimpuls gehörenden Rotationsniveaus des asymmetrischen Kreisel $-J \leq \tau \leq J$ (vgl. etwa ⁹).
\mathbf{J}_{γ}	($\gamma = a, b, c$) Operatoren der in Einheiten von \hbar gemessenen Komponenten des Gesamtdrehimpulses in Richtung der Hauptträgheitsachsen.
$\cos(\gamma Z)$	($\gamma = a, b, c$) Richtungscosinus zwischen den durch γ gekennzeichneten Trägheitsachsen des Moleküls und der raumfesten Z-Achse.

$\chi_{\gamma\gamma}$ ($\gamma = a, b, c$) Diagonalelemente des magnetischen Suszeptibilitätstensors [theoretischer Ausdruck, vgl. Gleichung (5)].

Infolge der engen Verwandtschaft zwischen den Matricelementen der Richtungscosinus und denen der Komponenten des Drehimpulses (vgl. etwa Anm.¹⁰) läßt sich (1) in eine für die Auswertung praktischere Form umschreiben:

$$\begin{aligned} \Delta E_{J\tau M} = & -\mu_0 H_Z \frac{M}{J(J+1)} \sum_{\tau} g_{\gamma\gamma} \langle J\tau | \mathbf{J}_{\gamma}^2 | J\tau \rangle \\ & - H_Z^2 \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \\ & \cdot \sum_{\gamma} (\chi_{\gamma\gamma} - \chi) \langle J\tau | \mathbf{J}_{\gamma}^2 | J\tau \rangle \\ & - \frac{1}{2} \chi H_Z^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Hier ist ein für alle Rotationsniveaus gleicher isotroper Anteil der Suszeptibilitätsverschiebung

$$-\frac{1}{6} \chi H_Z^2 = -\frac{1}{6} (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc}) H_Z^2$$

abgespalten. $\langle J\tau | \mathbf{J}_{\gamma}^2 | J\tau \rangle$ sind die reduzierten Matricelemente¹¹ der Quadrate der Drehimpulskomponenten. Sie werden im Zusammenhang mit der Diagonalisation der zunächst in der Eigenfunktionsbasis des symmetrischen Kreisels aufgestellten Hamilton-Matrix des asymmetrischen Kreisels numerisch berechnet. Unter Berücksichtigung der Beziehung $\sum_{\gamma} \langle J\tau | \mathbf{J}_{\gamma}^2 | J\tau \rangle = J \cdot (J+1)$ kann man den üblicherweise zur Auswertung gelangenden Ausdruck (2) noch etwas umformen zu:

$$\Delta E_{J\tau M} = -\mu_0 H_Z M \frac{g_{aa} + g_{cc}}{2} \quad (3a)$$

$$+ \mu_0 H_Z \frac{g_{aa} - g_{cc}}{2J(J+1)} \left\{ \langle J\tau | \mathbf{J}_a^2 | J\tau \rangle + \frac{2g_{bb} - g_{aa} - g_{cc}}{g_{aa} - g_{cc}} \cdot \langle J\tau | \mathbf{J}_b^2 | J\tau \rangle - \langle J\tau | \mathbf{J}_c^2 | J\tau \rangle \right\} \quad (3b)$$

$$\begin{aligned} & - H_Z^2 \frac{3M^2 - J(J+1)}{3J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \\ & \cdot \{ (2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}) \langle J\tau | \mathbf{J}_a^2 - \mathbf{J}_c^2 | J\tau \rangle \\ & + (2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}) \langle J\tau | \mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2 | J\tau \rangle \}. \end{aligned} \quad (3c)$$

Diese Form (3) wurde zur Auswertung der mit der Auswahlregel $\Delta M = 0$ vermessenen Zeeman-Muster verwendet. Aus $\Delta M \neq 0$ -Messungen lassen sich, wie (3a) zeigt, neben den Suszeptibilitätsanisotropien lediglich zwei Linearkombinationen aus den g -Faktoren z. B. $(g_{aa} - g_{cc})$ und $(2g_{bb} - g_{cc} - g_{aa})$ bestimmen. Zur individuellen Bestimmung der g -Faktoren sind daher Messungen mit $\Delta M = \pm 1$ -Aus-

wahlregel unbedingt erforderlich. Die jeweils gewünschte Auswahlregel läßt sich durch die Orientierung der Absorptionszelle im Spalt festlegen [s. Anm.⁵, Abbildung 6].

Auswertung der Meßergebnisse

Es wurden die Zeeman-Aufspaltungsmuster einer größeren Anzahl von Rotationsübergängen mit J -Werten bis zu 7 registriert. Zur endgültigen Auswertung gelangten aber nur die in Tab. 1 zusammengefaßten gut aufgelösten Satelliten. Die experimentellen Linienbreiten lagen je nach Übergang zwischen 100 kHz und 200 kHz (volle Linienbreite bei halber Höhe). Die Fehler der in Tab. 1 angegebenen Frequenzablagen der Zeeman-Satelliten von der Nullfeldlinie dürften unter ± 30 kHz liegen.

Einen Eindruck vom Aussehen der Zeeman-Aufspaltungen der Rotationsübergänge des 1,2-Difluorbenzols geben die Strichmuster in Abbildung 2. Sie wurden mit den g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien der Tab. 4 für ein homogenes Magnetfeld von 24 Kilogaß berechnet. Abweichend von der in den Gln. (1), (2) und (3) verwendeten τ -Bezeichnung wird in Abb. 2 und im folgenden die $K_- K_+$ -Bezeichnung für die Rotationsniveaus verwendet ($\tau = K_- - K_+$). In der oberen Reihe der Abbildungen sind beispielhaft die Aufspaltungsmuster für zwei $\Delta J = 1$ -Übergänge mit $\Delta M = \pm 1$ -Auswahlregel wiedergegeben. Für sie reichte die erzielbare Auflösung nicht aus, um die inkusitätsstärkeren Zeeman-Satelliten sauber trennen zu können. Lediglich die intensitätsschwächsten Satelliten liegen genügend weit von den übrigen getrennt. Sie aber sind wegen des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für die Auswertung nicht geeignet. Darüber hinaus liegen sie mit ihrer Intensität schon im Bereich des Untergrundspektrums von Übergängen zwischen hochangeregten Rotationszuständen bzw. von Rotationsübergängen schwingungsangeregter oder isotoper Moleküle. So beträgt beispielsweise die Intensität des $M = -2 \rightarrow M = -1$ -Satelliten des $2_{02} \rightarrow 3_{03}$ -Übergangs nur noch 4% der Intensität der Nullfeldlinie! Diese am Beispiel des $2_{02} \rightarrow 3_{03}$ - und des $2_{20} \rightarrow 3_{21}$ -Übergangs aufgezeigten Schwierigkeiten sind typisch für fast alle mit $\Delta M = \pm 1$ -Auswahlregel registrierten Zeeman-Multipletts des Orthodifluorbenzols. Ganz allgemein liegen bei diesen Zeeman-Mustern die intensitätsstärksten Satelliten dicht gepackt und nur wenig gegen die Position der Null-

Tab. 1. Zeeman-Aufspaltungen, $\Delta\nu_{\text{exp}} = \nu_{\text{Spitze Zeeman-Satellit}} - \nu_{\text{Spitze Nullfeldlinie}}$, im Rotationsspektrum von 1,2-Difluorbenzol. Die jeweils angegebene Magnetfeldstärke wurde im Spaltzentrum gemessen. In der mit $\Delta\nu_{\text{calc}}$ gekennzeichneten Spalte sind die für den Spaltmittelpunkt der Feldstärke mit den in Tab. 3 angegebenen g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien nach Gl. (2) berechneten Zeeman-Aufspaltungen gelistet. Wegen des Endabfalls des Feldes sieht allerdings ein Teil der Moleküle eine niedrigere Feldstärke und die experimentell beobachteten Linienspitzen der Zeeman-Satelliten sind daher systematisch zu geringeren Aufspaltungswerten hin verschoben. Unter Berücksichtigung des vermessenen Magnetfeldprofils läßt sich jedoch diese Verschiebung berechnen. Die so auf ein homogenes Feld (Spaltmittelpunkt) korrigierten experimentellen Werte sind in der mit $\Delta\nu_{\text{exp, kor}}$ überschriebenen Spalte angegeben. Für Einzelheiten der Anpassungsrechnung vgl. den Text.

Rotationsübergang Frequenz magn. Feldstärke	$M \rightarrow M'$ $\Delta\nu_{\text{exp}}$ [kHz]		$\Delta\nu_{\text{exp, kor}}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{calc}}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{calc}} - \Delta\nu_{\text{exp, kor}}$ [kHz]
$2_{20} \rightarrow 3_{21}$ 11,887772 GHz 21,14 kG	$-2 \rightarrow -2$	+630	+635,2	+638,0	-2,8
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$ 11,689071 GHz 21,35 kG	$-2 \rightarrow -2$	+482	+485,7	+490,6	-4,9
$3_{12} \rightarrow 4_{13}$ 14,880763 GHz 25,64 kG	$-3 \rightarrow -3$	+591	+595,3	+602,2	-6,9
$3_{12} \rightarrow 4_{13}$ 14,880763 GHz 25,73 kG	$-3 \rightarrow -3$	+610	+614,3	+605,2	+9,1
$4_{04} \rightarrow 4_{23}$ 9,473970 GHz 21,13 kG	$-4 \rightarrow -4$ $-3 \rightarrow -3$	-2013 -1123	-2025,6 -1128,9	-2022,9 -1128,5	-2,7 -0,4
$6_{25} \rightarrow 6_{24}$ 10,118259 GHz 24,17 kG	$-6 \rightarrow -6$ $-5 \rightarrow -5$	-2502 -1802	-2518,8 -1813,1	-2519,4 -1800,5	0,6 -12,6
$7_{35} \rightarrow 7_{34}$ 8,063086 GHz 25,60 kG	$-7 \rightarrow -7$ $-6 \rightarrow -6$	-2405 -1821	-2421,0 -1832,4	-2422,6 -1836,6	1,6 4,2
$7_{26} \rightarrow 7_{25}$ 13,373335 GHz 25,67 kG	$-7 \rightarrow -7$ $-6 \rightarrow -6$	-2660 -2000	-2677,6 -2012,5	-2669,0 -2029,8	-8,6 +17,3
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$ 8,007530 GHz 15,47 kG	$0 \rightarrow -1$	-695	-698,5	-692,5	-6,0
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$ 8,007530 GHz 20,07 kG	$0 \rightarrow -1$	-1023	-1028,5	-1034,1	+5,6
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$ 8,007530 GHz 24,13 kG	$0 \rightarrow -1$	-1381	-1387,9	-1387,1	-0,8

feldlinie verschoben im Zentralbereich des Multipletts und nur die intensitätsschwächsten Satelliten zeigen eine ausreichende Aufspaltung. Eine Ausnahme bildet lediglich der $M=0 \rightarrow M'=-1$ -Satellit des $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ -Übergangs (Strichmuster unten rechts in Abbildung 2). Eine Übersichtsregistrierung dieses Übergangs bei einer Magnetfeldstärke von

15,47 kG und $\Delta M = \pm 1$ -Auswahlregel ist in Abb. 3 gezeigt. In Abb. 4 ist eine Ausschnitts-Registrierung mit dem hier besonders interessierenden $M=0 \rightarrow M'=-1$ -Satelliten wiedergegeben. Um die Stoßverbreiterung so gering wie möglich zu halten, war für diese Aufnahme der Gasdruck auf unter 1 mT abgesenkt worden.

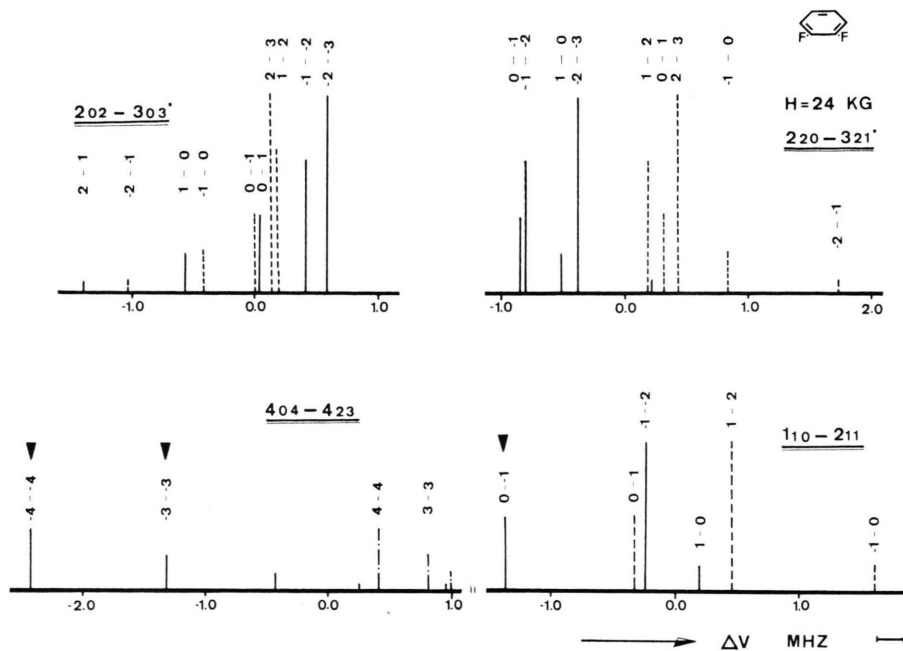


Abb. 2. Mit den in Tab. 3 angegebenen Werten für die g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien berechnete Zeeman-Aufspaltungen. Die Nullfeldlinie würde jeweils an der mit 0,0 MHz gekennzeichneten Stelle liegen. Nur die mit einem Keil gekennzeichneten gut auflösbaren Zeeman-Satelliten der unteren Zeile wurden in die Auswertung einbezo-

gen (vgl. auch Tabelle 1). Die beiden in der oberen Zeile wiedergegebenen Multipletts zeigen die für die $\Delta M = \pm 1$ -Muster des Orthodifluorbenzols typische geringe Aufspaltung und Verschiebung der intensivsten Zeeman-Satelliten. (Die relativen Intensitäten sind durch die Übergangsmatrixelemente für das elektrische Dipolmoment bestimmt.)

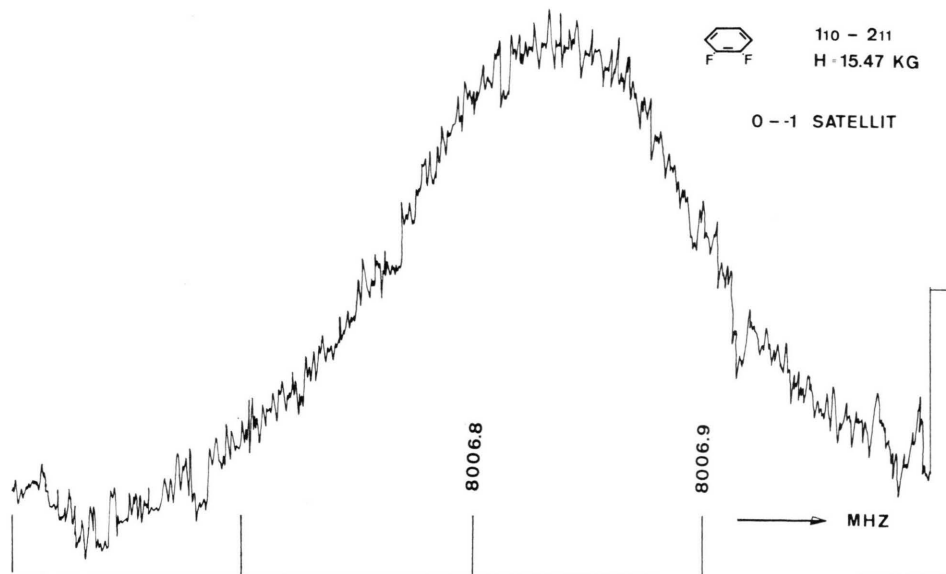


Abb. 3. Übersichtsregistrierung des mit $\Delta M = \pm 1$ -Auswahlregel aufgenommenen $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ -Übergangs (vgl. auch das für die wesentlich höhere Feldstärke von 24 kG berechnete Strichmuster unten rechts in Abbildung 2).

Meßtechnisch wesentlich günstiger ist die Situation bei den mit $\Delta M = 0$ -Auswahlregel registrierten

$\Delta J = 0$ -Übergängen. In Abb. 2 ist dies am Beispiel des $4_{04} \rightarrow 4_{22}$ -Übergangs gezeigt. Bei diesen Über-

gängen sind die intensitätsstärksten Satellitenpaare, hier das zu $|M|=4$ gehörende Dublett, am weitesten durch das Magnetfeld aufgespalten.

Bei der Rechnung zur Anpassung der g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien an die gemessenen Zeeman-Aufspaltungen wurde die Längsinhomogenität des Magnetfelds berücksichtigt. Die Feldinhomogenität quer zur Längsachse des Magneten ist im Bereich der Absorptionszelle vergleichsweise gering (vgl. auch Abb. 2 in Anm. ⁵) und wurde vernachlässigt. Die Anpassungsrechnung erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde die Inhomogenität des Magnetfeldes vernachlässigt. Nach Einsetzen der aus den Rotationskonstanten berechneten Erwartungswerte $\langle J\tau | \mathbf{J}_y^2 | J\tau \rangle$ und der im Zentrum des Spalts gemessenen Magnetfeldstärken in Gl. (3) und nach Bilden der entsprechenden Energiedifferenzen, erhält man ein überbestimmtes lineares inhomogenes Gleichungssystem für die vier Unbekannten ($\Delta M=0$ -Auswahlregel), $(g_{aa}-g_{cc})$, $g_{bb}-(g_{aa}+g_{cc})/2$, $2\chi_{aa}-\chi_{bb}-\chi_{cc}$, $2\chi_{bb}-\chi_{cc}-\chi_{aa}$, die nach der Methode der kleinsten Quadrate an die gemessenen Zeeman-Aufspaltungen

$$\nu_{\text{Spitze Zeeman-Satellit}} - \nu_{\text{Spitze Nullfeldlinie}}$$

angepaßt wurden. Im zweiten Rechenschritt wurden unter Zugrundelegung der gemessenen Magnetfeldprofile Korrekturen zu den Zeeman-Aufspaltungen berechnet. Hierzu wurden mit den im ersten Rechenschritt bestimmten Werten für $(g_{aa}-g_{cc})$ etc. zwei Zeeman-Profile berechnet, wobei Lorentz-Linienformen für die einzelnen Zeeman-Satelliten des Gesamtprofils angesetzt wurden. Als Halbwertsbreite wurde jeweils der experimentelle Wert der (unter gleichen Meßbedingungen registrierten) Nullfeldlinie eingesetzt. Das erste dieser beiden Zeeman-Profile wurde unter Annahme eines homogenen Magnetfeldes mit $H=H_{\text{Spaltmitte}}$ berechnet. Das zweite Profil wurde für die experimentell bestimmte Magnetfeldverteilung, d. h. unter Berücksichtigung des Feldabfalls gegen die Zellenden hin, berechnet. Hierzu wurde das Absorptionsvolumen in 23 gleichgroße Abschnitte unterteilt, für die jeweils ein homogenes Feld (Abschnittsmittelpunkt) angenommen wurde. Das durch Überlagerung der 23 Einzelprofile entstehende Summenprofil entspricht dem experimentell gemessenen Zeeman-Multiplett. Die Linienmaxima der Zeeman-Satelliten des Summenprofils sind im Vergleich zur vorangegangenen Rechnung (maximale Feldstärke) im allgemeinen etwas zur Null-

feldfrequenz hin verschoben. Diese Verschiebungen betrugen im vorliegenden Fall bis zu 18 kHz und um sie wurden die experimentell gemessenen Zeeman-Aufspaltungen korrigiert. In der abschließenden Rechnung wurden $(g_{aa}-g_{cc})$ etc. unter Annahme eines homogenen Feldes mit der jeweiligen Maximalfeldstärke an die korrigierten Zeeman-Aufspaltungen angepaßt. Die Aufspaltungskorrekturen liegen zwar innerhalb der Meßfehlergrenzen, aber ihre Vernachlässigung hätte einen systematischen Fehler in die Auswertung hineingebracht. Das Ergebnis dieser Anpassungsrechnung ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Aus den mit $\Delta M=0$ Auswahlregel registrierten Zeeman-Satelliten der Tab. 1 bestimmte Linearkombinationen aus den g -Faktoren und Suszeptibilitätswerten. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die einfachen Standardfehler der Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Es sind zwei Wertesätze von g -Faktoren, die sich lediglich durch ihr Vorzeichen unterscheiden, mit den Meßergebnissen verträglich.

	I	II
$(g_{aa}-g_{cc})/2-0,02879 \pm 0,00046$	$+0,02879 \pm 0,00046$	
$g_{bb}-(g_{aa}+g_{cc})/2-0,02452 \pm 0,00034$	$+0,02452 \pm 0,00034$	
$2 \cdot \chi_{aa}-\chi_{bb}-\chi_{cc}$		$50,2 \pm 1,9$
$2 \cdot \chi_{bb}-\chi_{cc}-\chi_{aa}$		$58,4 \pm 1,2$
		$\cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$

Die Hinzunahme der $\Delta M = \pm 1$ -Messungen, ausgewertet nach dem prinzipiell gleichen Verfahren, macht die individuelle Bestimmung der drei g -Faktoren möglich. Die so erhaltenen Werte für g_{aa} , g_{bb} , g_{cc} und die beiden Suszeptibilitätsanisotropien sind in Tab. 3 wiedergegeben. Vergleicht man die Tab. 2 und 3, so fallen in letzterer die relativ großen Fehlerschranken der g -Faktoren auf. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß die in Tab. 2 noch fehlende Kombination $(g_{aa}+g_{cc})$ durch die $1_{10} \rightarrow 2_{11}$, $M=0 \rightarrow M'=-1$ -Messungen nur mit einer Genauigkeit von etwa 10% bestimmt ist. Von der für die Feldstärke $H=24,13 \text{ kG}$ berechneten $-1387,1 \text{ kHz}$ betragenden Gesamtverschiebung des $0 \rightarrow -1$ -Satelliten gehen nämlich nur $-231,8 \text{ kHz}$ auf das Konto der interessierenden Kombination $(g_{aa}+g_{cc})$. Die restliche Verschiebung von $-1155,3 \text{ kHz}$ stammt von den Beiträgen der Kombinationen $g_{bb}-(g_{aa}+g_{cc})/2$ ($-301,2 \text{ kHz}$), $2\chi_{aa}-\chi_{bb}-\chi_{cc}$ ($-493,8 \text{ kHz}$) und $2\chi_{bb}-\chi_{cc}-\chi_{aa}$ ($-360,3 \text{ kHz}$). [Die Kombination $(g_{aa}-g_{cc})$ liefert zur Verschiebung des $0 \rightarrow -1$ -Satelliten keinen Beitrag.] Obige $-231,8 \text{ kHz}$ müssen im Vergleich zu der experimentellen

Tab. 3. Diagonalelemente des molekularen g -Tensors, Suszeptibilitätsanisotropien, paramagnetische Anteile der Diagonalelemente des magnetischen Suszeptibilitätstensors und Diagonalelemente des molekularen elektrischen Quadrupolmoment-Tensors bezogen auf das Hauptträgheitsachsensystem. Zur Def. des Quadrupolmoments vgl. Gleichung (7). Der mit den Zeeman-Mustern verträgliche Wertesatz II liefert unsinnig große Werte für den Quadrupoltensor sowie einen negativen Wert für $\langle 0 | \sum_{\epsilon} c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle$ (vgl. Tab. 4) und kann daher ausgeschlossen werden. Bei den Fehlerangaben handelt es sich um die einfachen Standardfehler.

	I	II
g_{aa}	$-0,0412 \pm 0,0012$	$+0,0412 \pm 0,0012$
g_{bb}	$-0,0371 \pm 0,0008$	$+0,0371 \pm 0,0008$
g_{cc}	$+0,0163 \pm 0,0007$	$-0,0163 \pm 0,0007$
$2 \cdot \chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$	$(50,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$	$(50,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$
$2 \cdot \chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$	$(57,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$	$(57,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$
χ_{aa}^p	$(380,0 \pm 2,9)$	$(326,2 \pm 2,9)$
χ_{bb}^p	$(542,6 \pm 2,9)$	$(471,7 \pm 2,9)$
χ_{cc}^p	$(834,1 \pm 3,1)$	$(886,5 \pm 3,1)$
	$\cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$	$\cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol})$
Q_{aa}	$(-3,6 \pm 2,6) \cdot 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$	$(-53,9 \pm 2,6) \cdot 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$
Q_{bb}	$(+7,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$	$(-72,5 \pm 2,4) \cdot 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$
Q_{cc}	$(-3,4 \pm 3,3) \cdot 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$	$(+126,4 \pm 3,3) \cdot 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$

Unsicherheit der Verschiebungsmessung gesehen werden, die von den Halbwertsbreiten der Linien her auf etwa 30 kHz abgeschätzt werden kann und die vergleichsweise geringe Genauigkeit der g -Faktorbestimmung wird verständlich.

Im Prinzip sind, wie in Tab. 3 angegeben, zwei Sätze von g -Faktoren, die sich lediglich im Vorzeichen unterscheiden, gleich gut geeignet, um die Meßergebnisse wiederzugeben. Dies erkennt man unmittelbar an den Gln. (2) bzw. (3), wenn man gleichzeitig die Vorzeichen sämtlicher M - und g -

Werte umkehrt und berücksichtigt, daß beim gegenwärtigen Aufbau des Spektrographen zwischen $\Delta M = +1$ - und $\Delta M = -1$ -Satelliten nicht unterschieden werden kann (vgl. Anm. ⁵). Weiter unten wird gezeigt werden, daß der Wertesatz mit positivem g_{cc} die richtige Lösung sein muß.

Zur weiteren Auswertung wurden die aus der Theorie des mit starrem Kerngerüst rotierenden Moleküls folgenden Näherungsausdrücke für die g -Faktoren, Suszeptibilitäten und Rotationskonstanten verwendet [vgl. Anm. ⁵, Gleichungen (13), (9a), (10a)].

$$\text{Rotationskonstanten: } A = \frac{h}{8 \pi^2 I_{aa}} \left(1 + \frac{2}{I_{aa}} \left(\frac{\mathbf{L}_a \mathbf{L}_a}{\Delta} \right) \right). \quad (4)$$

$$g\text{-Faktoren: } g_{aa} = \frac{M_P}{I_{aa}} \left(1 + \frac{2}{I_{aa}} \left(\frac{\mathbf{L}_a \mathbf{L}_a}{\Delta} \right) \sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2) + 2 \frac{M_P}{m I_{aa}} \left(\frac{\mathbf{L}_a \mathbf{L}_a}{\Delta} \right) \right). \quad (5)$$

$$\text{Suszeptibilitäten: } \chi_{aa} = - \frac{e^2}{4 m c^2} \langle 0 | \sum_{\epsilon} b_{\epsilon}^2 + c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle - \frac{e^2}{2 m^2 c^2} \left(\frac{\mathbf{L}_a \mathbf{L}_a}{\Delta} \right) = \chi_{aa}^d + \chi_{aa}^p. \quad (6)$$

Die jeweils fehlenden Ausdrücke erhält man durch zyklische Vertauschung $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$.

Bedeutung der Abkürzungen:

$I_{aa} = \sum_n M_n (b_n^2 + c_n^2)$
Kernbeitrag zur a -Komponente des molekularen Trägheitstensors. Die n -Summe läuft über die 12 Kerne des Moleküls.
 M_n Masse des n -ten Atomkerns,
 Z_n Ordnungszahl des n -ten Atomkerns,
 a_n, b_n, c_n Koordinaten des n -ten Atomkerns im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls,

$a_{\epsilon}, b_{\epsilon}, c_{\epsilon}$ Koordinaten des ϵ -ten Elektrons im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls,
 $\langle 0 | \sum_{\epsilon} b_{\epsilon}^2 + c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle$ Grundzustandserwartungswert für die entsprechende Summe der Elektronenkoordinatenquadrate. Die Summe läuft über sämtliche Elektronen des Moleküls,

$$\left(\frac{\mathbf{L}_a \mathbf{L}_a}{\Delta} \right) = \sum_{\nu} \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_a | \nu \rangle \langle \nu | \mathbf{L}_a | 0 \rangle}{E_0 - E_{\nu}} \quad \text{über die ange-}$$

regten Elektronenzustände laufende Störsumme mit

$$\mathbf{L}_a = \frac{\hbar}{i} \sum_{\epsilon} \left(b_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial c_{\epsilon}} - c_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial b_{\epsilon}} \right).$$

M_p	Protonenmasse = $1,67252 \cdot 10^{-24}$ g,
m	Elektronenmasse = $9,10908 \cdot 10^{-28}$ g,
e	Betrag der Elementarladung = $4,80298 \cdot 10^{-10}$ esu,
c	Lichtgeschwindigkeit = $2,997925 \cdot 10^{10}$ cm/sec ¹² .

Zur vollständigen Auswertung der Ausdrücke (4), (5) und (6) müssen neben den in dieser Arbeit bestimmten g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien sowie den aus Anm.¹ entnehmbaren Rotationskonstanten A , B und C (s.o.) auch die in die Summen $\sum_n Z_n a_n^2$ und $\sum_n Z_n b_n^2$ eingehende Kerngerüstgeometrie und die Substanzsuszeptibilität $\chi = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$, bekannt sein. Letztere ist zur Berechnung der Diagonalelemente des Suszeptibilitätensors erforderlich und wurde freundlicherweise von Dr. H. Frieske aus dem gleichen Institut mit Hilfe der Faraday-Methode bestimmt. Ihr Wert beträgt für flüssiges Orthodifluorbenzol

$$\chi = - (64,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \cdot \text{Mol}).$$

Zur Berechnung obiger Summen wurde, da bisher

keine komplette mikrowellenspektroskopische Strukturbestimmung für Orthodifluorbenzol vorliegt, für den Ring eine Benzolstruktur angenommen mit $r_{CC} = 1,397 \text{ \AA}$ und $r_{CH} = 1,084 \text{ \AA}$ ¹⁴. Lediglich der C-F-Abstand und der Winkel $\angle C_1 C_2 F$ wurden an die gemessenen Rotationskonstanten angepaßt. Als Optimalwerte ergaben sich $r_{CF} = 1,318 \text{ \AA}$ und $\angle C_1 C_2 F = 119,8^\circ$ (vgl. auch Anm.¹). Mit dieser Struktur ergibt sich für die in (5) eingehenden Summen $\sum_n Z_n a_n^2 = 119,5 \text{ \AA}^2$ und $\sum_n Z_n b_n^2 = 83,2 \text{ \AA}^2$.

Auf Grund der bei der Anpassungsrechnung mit Nachbarstrukturen gemachten Erfahrungen wurden bei der weiteren Auswertung der Zeeman-Ergebnisse für diese Summen Unsicherheitsgrenzen von jeweils $\pm 0,5 \text{ \AA}^2$ angenommen. Einsetzen obiger Summen sowie der experimentellen Werte für die Rotationskonstanten und g -Faktoren in (4) und (5) liefern die in Tab. 4 gegebenen Werte für die paramagnetischen Anteile der Suszeptibilität sowie die Werte der in den Gln. (4) und (5) auftretenden, von den Elektronen herrührenden Korrekturfaktoren $(2/I_{aa})(L_a L_a / \Delta)$. Letztere liegen unter $0,3 \cdot 10^{-3}$ und wurden daher im Vergleich zu den Meßfehlern vernachlässigt. Mit dieser Vernachlässigung vereinfachen sich die Formeln, nach denen man aus den Gln. (4), (5) und (6) die Werte für die Diagonalglieder des elektrischen Quadrupoltensors bezogen auf das Hauptträgheitsachsensystem erhält:

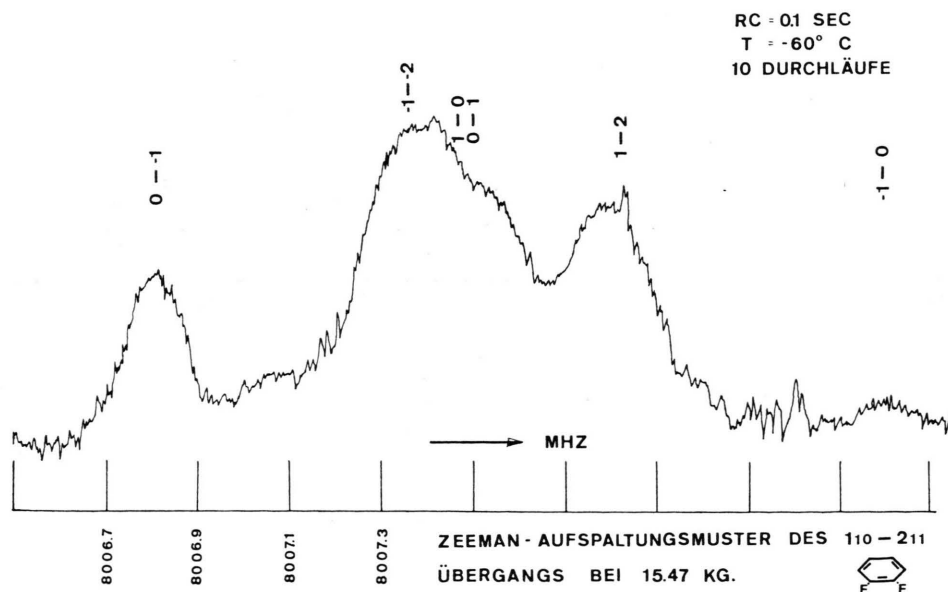


Abb. 4. Detaillierregistrierung des $0 \rightarrow -1$ -Satelliten des $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ -Übergangs (vgl. auch Abbildung 3).

$$Q_{aa} = \frac{|e|}{2} \sum_n Z_n (2a_n^2 - b_n^2 - c_n^2) - \frac{|e|}{2} \cdot \langle 0 | \sum_\epsilon 2a_\epsilon^2 - b_\epsilon^2 - c_\epsilon^2 | 0 \rangle = \frac{\hbar}{8\pi M_P} |e| \cdot \left(\frac{2g_{aa}}{A} - \frac{g_{bb}}{B} - \frac{g_{cc}}{C} \right) - \frac{2mc^2}{|e|} \cdot (2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}) \quad (7)$$

Auch diese Werte sowie die individuellen Werte des paramagnetischen und diamagnetischen Anteils der Diagonalelemente des Suszeptibilitätstensors (8), (9) und die Werte für die zweiten Momente der elektronischen Ladungsverteilung (10) sind in Tab. 4 aufgelistet.

$$\chi_{aa}^P = -\frac{e^2}{4mc^2} \frac{2}{m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) = -\frac{e^2}{4mc^2} \cdot \left(\frac{h}{8\pi^2 A M_P} g_{aa} - \sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2) \right) \quad (8)$$

$$\chi_{aa}^d = -\frac{e^2}{4mc^2} \langle 0 | \sum_\epsilon b_\epsilon^2 + c_\epsilon^2 | 0 \rangle = \chi_{aa} - \chi_{aa}^P \quad (9)$$

$$\cdot \langle 0 | \sum_\epsilon a_\epsilon^2 | 0 \rangle = -\frac{2mc^2}{e^2} (\chi_{bb}^d + \chi_{cc}^d - \chi_{aa}^d) \quad (10)$$

Um einer evtl. Diskrepanz $\chi_{\text{liq.}} - \chi_{\text{vap.}}$ Rechnung zu tragen, wurde bei der Abschätzung der in Tab. 4 angegebenen Unsicherheitsschranken (einfaches Fehlerfortpflanzungsgesetz) für die Substanzsuszeptibilität eine Unsicherheitsschranke von $\pm 6 \cdot 10^{-6}$ erg/

(G²·Mol) anstelle des Meßfehlers von $\pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ erg/(G²·Mol) zugrunde gelegt.

Weiter oben war darauf hingewiesen worden, daß zwei *g*-Faktoransätze, die sich allerdings nur im Vorzeichen unterscheiden, prinzipiell gleich gut geeignet sind, um die experimentell beobachteten Zeeman-Aufspaltungen wiederzugeben. Wie Tab. 4 zeigt, würde nun der unter II angegebene Satz zu einem merklich außerhalb der Fehlergrenzen liegenden negativen Wert für den positiv definiten Erwartungswert $\langle 0 | \sum_\epsilon C_\epsilon^2 | 0 \rangle$ führen und kann daher ausgeschlossen werden.

Diskussion

Es ist interessant, den in dieser Arbeit bestimmten Wert der Suszeptibilitätsanisotropie

$$\Delta\chi = \chi_{cc} - (\chi_{bb} + \chi_{aa})/2$$

(die *c*-Achse steht senkrecht zur Molekülebene) mit den entsprechenden an verwandten Molekülen bestimmten Werten zu vergleichen. Bisher liegen Gasphasenmessungen für folgende Moleküle vor:

Benzol¹⁵ ($\Delta\chi = -53,9 \pm 2,5$; C.-M.);

Trifluorbenzol¹⁵ ($\Delta\chi = -39,2 \pm 1,8$; C.-M.);

Hexafluorbenzol¹⁵ ($\Delta\chi = -31,9 \pm 1,2$; C.-M.);

Fluorbenzol¹⁶ ($\Delta\chi = -58,3 \pm 1,2$; Z.);

1,2-Difluorbenzol (diese Arbeit)

Tab. 4. Substanzsuszeptibilität (nach der Faraday-Methode an flüssigem Benzol bestimmt), Diagonalelemente des Suszeptibilitätstensors, diamagnetische Anteile an den Suszeptibilitätswerten und zweite Momente der elektronischen Ladungsverteilung. Die Wertesätze I und II entsprechen den beiden möglichen Vorzeichenwahlen für die *g*-Faktoren, I für g_{cc} positiv, II für g_{cc} negativ. Die in II getroffene Vorzeichenwahl führt auf einen negativen Wert für $\langle 0 | \sum_\epsilon C_\epsilon^2 | 0 \rangle$ und kann daher ausgeschlossen werden. Für die Berechnung der in der Tab. angegebenen einfachen Standardfehler wurde abweichend von der Angabe in Zeile 1 für die Substanzsuszeptibilität eine Unsicherheitsschranke von $\pm 6 \cdot 10^{-6}$ erg/(G²·Mol) verwendet, um einer evtl. Diskrepanz zwischen dem Flüssigkeitswert und dem Wert für freie Moleküle Rechnung zu tragen.

I		II		
$(\chi_{aa}+\chi_{bb}+\chi_{cc})/3$		$(-64,5\pm0,4)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)	
χ_{aa}		$(-47,6\pm6,5)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)	
χ_{bb}		$(-45,2\pm6,3)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)	
χ_{cc}		$(-100,7\pm6,8)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)	
χ_{aa}^d	$(-427,4\pm11,5)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)	$(-373,8\pm11,5)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)
χ_{bb}^d	$(-587,7\pm11,3)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)	$(-516,9\pm11,3)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)
χ_{cc}^d	$(-932,1\pm12,2)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)	$(-987,2\pm12,2)\cdot10^{-6}$	erg/(G ² ·Mol)
$\langle0 \sum_\varepsilon a_\varepsilon^2 0\rangle$	$(129,0\pm4,6)\text{ \AA}^2$		$(133,2\pm4,6)\text{ \AA}^2$	
$\langle0 \sum_\varepsilon b_\varepsilon^2 0\rangle$	$(91,2\pm4,6)\text{ \AA}^2$		$(99,4\pm4,6)\text{ \AA}^2$	
$\langle0 \sum_\varepsilon c_\varepsilon^2 0\rangle$	$(9,5\pm4,6)\text{ \AA}^2$		$(-11,4\pm4,6)\text{ \AA}^2$	

$$(\Delta\chi = -54,4 \pm 1,6; Z.);$$

Pyridin¹⁷ ($\Delta\chi = -57,4 \pm 0,7; Z.$) und

2-Fluorpyridin¹⁸ ($\Delta\chi = -52,1 \pm 1,4; Z.$).

Die Angaben sind jeweils in Einheiten von 10^{-6} erg/(G²·Mol) gemacht und die Kennung C-M bzw. Z weist auf die Untersuchungsmethode, Cotton-Mouton-Effekt bzw. Zeeman-Effekt, hin. Der Übersichtlichkeit halber sind diese Werte in Abb. 5 gegen die Zahl der Fluorsubstituenten aufgetragen. Beim Betrachten dieser Abbildung fallen zwei Tatsachen ins Auge:

1. Obwohl kein direkter Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden möglich ist, da mit Hilfe des Cotton-Mouton-Effekts ausschließlich unpolare Moleküle untersucht worden sind, Rotations-Zeeman-Effekt-Untersuchungen jedoch nur an Molekülen mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment durch-

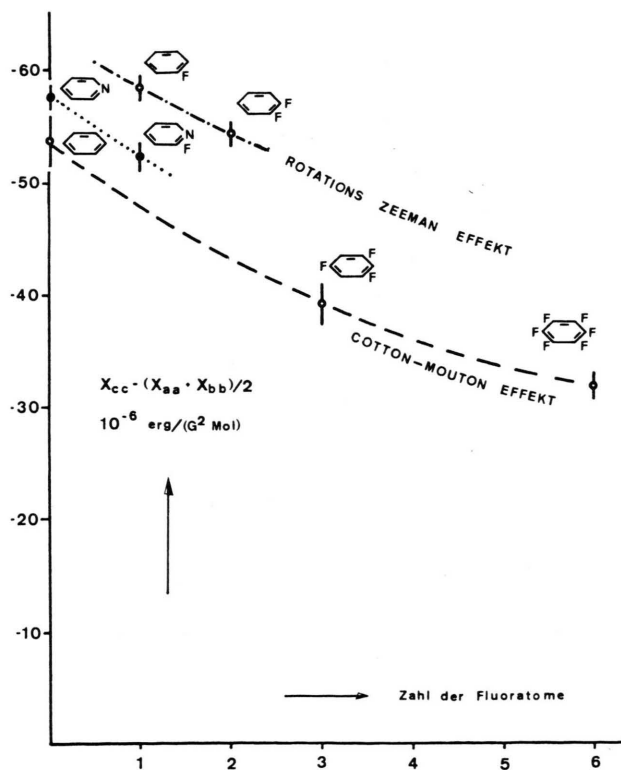
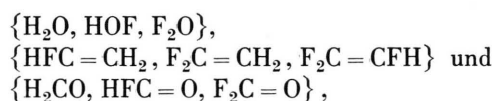


Abb. 5. Vergleich der Suszeptibilitätsanisotropien einiger fluorsubstituierter Aromaten. Die c-Achse des molekülfesten Koordinatensystems (Hauptträgheitsachsensystem) steht bei allen Molekülen senkrecht zur Ringebene. Die senkrechten Balken geben die Unsicherheitsschranken der jeweiligen Messung an (einfache Standardfehler). Die mit Hilfe des Cotton-Mouton-Effekts¹⁵ bestimmten Werte scheinen systematisch „zu tief“ zu liegen. Für Benzol würde man z. B. auf Grund der Zeeman-Messungen einen Anisotropiewert bei $\Delta\chi = -62,5 \cdot 10^{-6}$ erg/(G²·Mol) erwarten.

geführt werden können, gewinnt man den Eindruck, daß die Cotton-Mouton-Werte systematisch zu klein ausfallen. Dies könnte evtl. daran liegen, daß der bei der Auswertung der Cotton-Mouton-Messungen vernachlässigte Einfluß des Magnetfeldes auf die elektrische Polarisierbarkeit des Moleküls doch nicht so gering ist, wie man zunächst vielleicht vermuten würde. Setzt man in Gl. (2) von Anm.⁴ für die Suszeptibilitätsanisotropie des Benzols den von den Werten für Orthodifluorbenzol und Fluorbenzol her extrapolierten Wert $\Delta\chi_{\text{benzol}} = 103,8 \cdot 10^{-30}$ emu ein, was einem Wert von $62,5 \cdot 10^{-6}$ erg/(G²·Mol) entspricht, so ergibt das einen η -Wert von etwa $-1,4 \cdot 10^{-39}$ cm³/G² im Vergleich zu einer elektrischen Polarisierbarkeit des Benzols von $10,3 \cdot 10^{-24}$ cm³ (η beschreibt die Magnetfeldabhängigkeit der Polarisierbarkeit). Es erscheint daher sinnvoll, die Cotton-Mouton-Messungen für eine Reihe verschiedener Temperaturen durchzuführen. Eine solche Meßreihe sollte eine direkte Bestimmung von η sowie eine verbesserte Bestimmung der Suszeptibilitätsanisotropie des Benzols ermöglichen.

2. Verbindet man von der Meßtechnik und Molekülfamilie her vergleichbare Werte, so erhält man drei annähernd parallel verlaufende Kurven. Mit zunehmender Fluorsubstitution nimmt der Überschuß der Suszeptibilitätskomponente senkrecht zur Ringebene laufend ab mit Inkrementen von etwa $\Delta(\Delta\chi)_1 = +5,5$ für die erste und $\Delta(\Delta\chi)_2 = +4$ für die zweite Fluorsubstitution. Diese Inkremente sind größer als bei den von Flygare u. Mitarb.¹⁹ untersuchten Molekülreihen



wo Inkremente von etwa $\Delta(\Delta\chi)_1 = 4,5$, $\Delta(\Delta\chi)_2 = 2,5$ und $\Delta(\Delta\chi)_3 = 0,6$ gefunden wurden. Auch das rasche Abnehmen der Inkremente mit wachsender Fluorierung tritt bei den „aromatischen“ Ringen nicht in Erscheinung. (Es wurde von Flygare u. Mitarb. versuchsweise als Folge der Änderung der Hybridisierung am von der Substitution betroffenen Kohlenstoffatom gedeutet.) Mit Hilfe von vergleichenden CNDO/2- und INDO-Rechnungen²⁰ wurde versucht, zu einem besseren Verständnis des Meßbefundes zu kommen. Im Rahmen dieser Rechnungen zeigt sich, daß von Fluoratom π -Elektronen in den Ring abgegeben werden, σ -Elektronen dagegen in stärkerem Maß zum Fluor hingezogen werden. Für

das elektrische Dipolmoment ergibt eine CNDO/2-Rechnung unter Zugrundelegung der oben angegebenen Kerngeometrie einen Wert von $\mu_a = 2,87$ Debye im Vergleich zum experimentellen Wert von $\mu_a = 2,59$ Debye. Eine Erweiterung des INDO-Programms²¹, die auch die zweiten Momente der elektronischen Ladungsverteilung unter approximativer Berücksichtigung der Zweizentrenintegrale zu berechnen gestattet, lieferte für diese:

$$\langle 0 | \sum_{\epsilon} a_{\epsilon}^2 | 0 \rangle = 128,2 \text{ \AA}^2, \quad \langle 0 | \sum_{\epsilon} b_{\epsilon}^2 | 0 \rangle = 91,1 \text{ \AA}^2 \\ \text{und} \quad \langle 0 | \sum_{\epsilon} c_{\epsilon}^2 | 0 \rangle = 8,8 \text{ \AA}^2.$$

Für die Diagonalelemente des Quadrupoltensors ergab die gleiche Rechnung: $Q_{aa} = -1,4$, $Q_{bb} = +4,0$ und $Q_{cc} = -2,6$ (alles in esu · Å²). Wegen der im Rechenprogramm gemachten Näherungen sollten diese Werte aber lediglich als Kontrolldaten angesehen werden, die bestenfalls in Zweifelsfällen als Hilfsmittel zur Festlegung des Vorzeichens der g -Faktoren herangezogen werden können. Infolge der Tatsache, daß die uns im obigen Zusammenhang besonders interessierende Suszeptibilitätsanisotropie von den nur schwer berechenbaren Störsummen über die elektronischen Drehimpulsoperatoren abhängen [vgl. Gl. (6)], läßt sich über sie im Rahmen des CNDO/2-

bzw. INDO-Programms leider keine fundierte Aussage machen. Eine Ausnahme hiervon könnten evtl. Ringsysteme bilden, bei denen ein besetztes und ein unbesetztes π -Orbital energetisch sehr dicht benachbart liegen. Durch das Magnetfeld werden die beiden Zustände etwas gemischt und der elektronische Drehimpuls erhält wegen des kleinen Energienenners (Störungsrechnung 2. Ordnung) einen relativ großen, nicht verschwindenden Erwartungswert. Dies würde zur Voraussage eines beträchtlichen paramagnetischen Beitrags zur Suszeptibilitätsanisotropie des betreffenden Moleküls Anlaß geben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt. Den Mitgliedern der Abteilung Chemische Physik, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. E. Hamer und Dipl.-Phys. L. Engelbrecht danke ich herzlich für die Mithilfe bei den Verbesserungen des Zeeman-Spektrographen. Herrn Prof. W. H. Flygare sei für zahlreiche Diskussionen zum Rotations-Zeeman-Effekt und Herrn Dr. H. Frieske für die Messung der Substanzsuszeptibilität gedankt. Herrn Prof. Dr. H. Dreizler danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt.

¹ L. Nygaard, E. R. Hansen, R. L. Hansen, J. Rastrup-Andersen u. G. O. Sørensen, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 2813 [1967].

² B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **41**, 2304 [1964]. R. C. Benson, C. L. Norris, W. H. Flygare u. P. Beak, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5591 [1971]. J. F. Labarre u. F. Crasnier, *Critique on the Notion of Aromaticity*, in *Fortschr. Chem. Forsch.* **24**, 33 [1971], Springer-Verlag, Berlin.

³ J. Hooran, N. Lumbroso u. A. Pacault, *C. R. Acad. Sci. Paris* **242**, 1702 [1956].

⁴ M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, M. G. Corfield, D. A. Nunmur u. A. H. White, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 558 [1972].

⁵ D. Sutter, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 1644 [1971].

⁶ W. Hüttner u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **47**, 4137 [1967].

⁷ D. Sutter, A. Guarnieri u. H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 222 [1970] und **25 a**, 2005 [1970].

⁸ D. Sutter, *Anm.* ⁵.

⁹ W. P. Strandberg, *Microwave Spectroscopy*, Methuen Co. Ltd., London 1954.

¹⁰ P. C. Crsos, R. M. Hainer u. G. W. King, *J. Chem. Phys.* **12**, 210 [1944].

¹¹ Zur Berechnung der $\langle J, \tau | J_y^2 | J, \tau \rangle$ vgl. z. B. B. H. Dreizler, R. Peter u. H. D. Rudolph, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 2058 [1966].

¹² s. Anm. ¹³.

¹³ E. R. Cohen u. J. W. M. DuMond, *Rev. Mod. Phys.* **37**, 537 [1965].

¹⁴ K. Kimura u. M. Kuto, *J. Chem. Phys.* **32**, 1776 [1960].

¹⁵ Siehe M. P. Bogaard et al. ⁴.

¹⁶ W. Hüttner u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **50**, 2863 [1969].

¹⁷ J. H. S. Wang u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **52**, 5636 [1970].

¹⁸ Siehe D. Sutter ⁵.

¹⁹ S. L. Rock, E. F. Pearson, E. H. Appleman, C. L. Norris u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **59**, 3940 [1973].

²⁰ J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Company, New York 1970.

²¹ E. Hamer, Dissertation, Universität Kiel 1973.