

Der Tensor des elektrischen Feldgradienten am Cl-Atom des Äthylchlorids aus mikrowellenspektroskopischen Messungen

Walter Braun

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **33 a**, 455–461 (1978); eingegangen am 8. Februar 1978

The Tensor of the Electric Field Gradient at the Cl-Nucleus of Äthylchlorid from Microwave Spectroscopic Measurements

From microwave spectra of the molecules $\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CD}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CD}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl}$ -sy, $\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl}$ -sy the field gradient tensor at the Cl-nucleus was determined. The investigation results in an asymmetry parameter of 0.015 and a small deviation between the field gradient axis and the C-Cl-bond axis of 0.7° . The complete field gradient tensor in the principal axis system was determined for the molecules $\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl}$ -asy, $\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl}$ -asy and $\text{CH}_3\text{CHD}^{35}\text{Cl}$.

Aufgrund der Unstetigkeiten physikalischer Eigenschaften homologer Verbindungen der vierten Hauptgruppe wird in Silizium-Halogen-Bindungen ein partieller Doppelbindungscharakter, hervorgerufen durch eine $\text{pd}-\pi$ -Rückbindung, diskutiert [1]. Bei asymmetrischen Molekülen müßte sich dieser in einer Asymmetrie des Feldgradienten-Tensors bemerkbar machen. Zur Beurteilung der Bindungseigenschaften in Siliziumhalogeniden ist deshalb die genaue Festlegung des Feldgradienten am Cl-Kern von Bedeutung.

Aus gruppentheoretischen Überlegungen heraus ist allerdings zu erwarten, daß bei Molekülen, die als Symmetrie-Element lediglich eine Symmetrie-Ebene aufweisen, die C_s -Symmetrie des elektronischen Hamilton-Operators auch im Falle einer reinen σ -Bindung, bei der ein $\text{pd}-\pi$ -Bindungsanteil ausgeschlossen ist, eine Asymmetrie des Feldgradienten bewirkt. Der Schluß auf einen $\text{pd}-\pi$ -Bindungsanteil in Siliziumhalogeniden aus der Symmetrie des Feldgradienten ist deshalb nur möglich, wenn die Wirkung der Gesamtasymmetrie des elektronischen Hamilton-Operators auf eine reine σ -Bindung bekannt ist. Eine solche liegt mit Sicherheit im Äthylchlorid vor.

In Fortführung der Arbeiten von Schwendemann und Jacobs [2] und Zeil und Müller [3] wurden die Mikrowellenspektren folgender isotopensubstituierter Spezies des Äthylchlorids vermessen:

$\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CD}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl}$ -sy,
 $\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl}$ -sy;
 $\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl}$ -asy, $\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl}$ -asy, $\text{CH}_3\text{CHD}^{35}\text{Cl}$.

In isotopensubstituierten Verbindungen des Typs $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{Cl}$ oder $\text{CD}_2\text{HCD}_2\text{Cl}$ sind jeweils zwei ver-

schiedene Moleküle zu unterscheiden: Solche mit C_s -Symmetrie, bei denen gleiche Substituenten der Methylgruppe außerhalb der Symmetrie-Ebene liegen, und solche ohne Symmetrie-Elemente mit unsymmetrischer Stellung der C-H- bzw. C-D-Bindungsachsen. Die Spezies $\text{CH}_3\text{CHD}^{35}\text{Cl}$ zählt zwangsläufig zur zweiten Gruppe.

Die Tab. 1a bis 1g zeigen die vermessenen Linien, die zur Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten verwendet wurden. Die weiteren Übergänge des Mikrowellenspektrums werden zusammen mit der Struktur des Äthylchlorids an anderer Stelle mitgeteilt [4].

Die durch Kernquadrupolkopplung bedingte beobachtete Aufspaltung der Rotationslinien wurde an einen Satz von Diagonalgliedern des Kernquadrupol-Tensors χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} unter Berücksichtigung der Zusatzbedingung $-\chi_{aa} = \chi_{bb} + \chi_{cc}$ angepaßt (Programm H 14C von G. Herberich, H. Mäder und V. Typke). Tabelle 2 zeigt die so ermittelten Kernquadrupolkopplungskonstanten; die Werte für die Moleküle $\text{CH}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$ und $\text{CD}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$ wurden den Arbeiten von Schwendemann und Jacobs [2] bzw. Zeil und Müller [3] entnommen. Die angegebenen Fehler sind Standardfehler der Anpassung. Die gemessenen Rotationslinien wurden mit Hilfe der Rotationskonstanten [4] und der Kernquadrupolkopplungskonstanten berechnet. Aus Platzgründen ist in Tab. 1a bis 1g lediglich jeweils die Differenz $\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ aufgeführt.

Berechnung des Feldgradienten-Tensors

Die Ermittlung des Feldgradienten-Tensors in seinem eigenen Achsensystem bereitet gewisse Schwierigkeiten. Prinzipiell läßt sich der Feldgradienten-Tensor im Hauptträgheitsachsensystem gemäß folgender Beziehung auf das Feldgradienten-Achsen-

Sonderdruckanforderungen an Dr. Walter Braun, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen.



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.

Tabelle 1a. CH₃CH₂³⁵Cl

$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]
1 _{0,1} – 2 _{0,2}	1/2 – 3/2	20891,445	+ 0,037
	5/2 – 5/2	20892,500	– 0,003
	3/2 – 3/2	20913,479	+ 0,127
	1/2 – 1/2	20903,827	+ 0,001
1 _{1,0} – 2 _{1,1}	3/2 – 1/2	20926,058	– 0,107
	5/2 – 7/2	21446,052	– 0,017
	3/2 – 5/2	21433,708	+ 0,039
	1/2 – 3/2	21452,199	+ 0,017
	5/2 – 5/2	21442,576	+ 0,010
	3/2 – 3/2	21436,130	+ 0,021
1 _{1,1} – 2 _{1,2}	1/2 – 1/2	21455,653	– 0,071
	3/2 – 1/2	21439,606	– 0,089
	5/2 – 7/2	20384,024	+ 0,008
	3/2 – 5/2	20371,796	– 0,054
	5/2 – 5/2	20375,099	+ 0,008
	3/2 – 3/2	20378,147	– 0,026
2 _{0,2} – 2 _{1,1}	1/2 – 1/2	20393,029	+ 0,071
	5/2 – 7/2	26924,359	+ 0,029
	1/2 – 3/2	26902,242	+ 0,021
	7/2 – 7/2	26912,085	– 0,042
	5/2 – 5/2	26921,036	– 0,014
	3/2 – 3/2	26914,598	+ 0,010
2 _{1,2} – 3 _{1,3}	1/2 – 1/2	26905,643	– 0,014
	7/2 – 5/2	26908,624	+ 0,053
	3/2 – 1/2	26918,019	– 0,045
	7/2 – 7/2	30555,118	– 0,020
	3/2 – 3/2	30575,286	– 0,017

Tabelle 1b. CD₂HCD₂³⁵Cl asy

$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]
1 _{0,1} – 2 _{0,2}	1/2 – 3/2	18309,800	– 0,035
	5/2 – 5/2	18310,728	+ 0,047
	3/2 – 3/2	18332,063	+ 0,000
	1/2 – 1/2	18322,296	– 0,073
1 _{1,0} – 2 _{1,1}	3/2 – 5/2	18820,627	– 0,011
	1/2 – 3/2	18839,225	– 0,052
	5/2 – 5/2	18829,503	+ 0,043
	1/2 – 1/2	18842,658	– 0,011
1 _{1,1} – 2 _{1,2}	5/2 – 7/2	17838,431	– 0,033
	3/2 – 5/2	17826,008	+ 0,002
	5/2 – 5/2	17829,491	+ 0,002
	3/2 – 3/2	17832,381	– 0,010
2 _{1,1} – 3 _{1,2}	1/2 – 1/2	17847,506	+ 0,038
	5/2 – 7/2	28236,414	– 0,025
	3/2 – 5/2	28236,946	+ 0,045
	7/2 – 7/2	28232,937	– 0,022
3 _{1,3} – 4 _{1,4}	3/2 – 3/2	28243,586	+ 0,012
	9/2 – 11/2	35649,990	– 0,019
	7/2 – 9/2	35648,703	– 0,006
	5/2 – 7/2	35647,767	– 0,019
3 _{3,1} – 4 _{3,2}	9/2 – 9/2	35636,674	– 0,006
	7/2 – 7/2	35653,350	+ 0,011
	5/2 – 5/2	35661,005	+ 0,046
	9/2 – 11/2	36658,637	– 0,026
	7/2 – 9/2	36653,607	+ 0,038
	5/2 – 7/2	36655,354	+ 0,032
	3/2 – 5/2	36660,393	– 0,041

Tabelle 1c. CD₂HCD₂³⁵Cl sy

$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]
1 _{0,1} – 2 _{0,2}	1/2 – 3/2	18898,870	– 0,002
	5/2 – 5/2	18899,781	+ 0,033
	3/2 – 3/2	18920,181	+ 0,010
	1/2 – 1/2	18910,849	– 0,039
1 _{1,0} – 2 _{1,1}	5/2 – 7/2	19459,396	– 0,021
	3/2 – 5/2	19447,521	+ 0,008
	1/2 – 3/2	19465,667	+ 0,005
	5/2 – 5/2	19456,446	0,000
	3/2 – 3/2	19449,622	– 0,001
	1/2 – 1/2	19468,594	+ 0,007
1 _{1,1} – 2 _{1,2}	5/2 – 7/2	18394,743	+ 0,070
	3/2 – 5/2	18383,004	– 0,037
	5/2 – 5/2	18385,922	– 0,026
	3/2 – 3/2	18389,321	+ 0,016
	1/2 – 1/2	18403,550	– 0,024
	7/2 – 7/2	28320,716	– 0,029
2 _{0,2} – 3 _{0,3}	5/2 – 5/2	28338,285	– 0,015
	3/2 – 3/2	28341,827	0,000
2 _{1,2} – 3 _{1,3}	7/2 – 9/2	27580,419	+ 0,036
	5/2 – 7/2	27577,443	+ 0,021
	3/2 – 5/2	27576,632	+ 0,019
	1/2 – 3/2	27579,674	– 0,032
	7/2 – 7/2	27568,581	– 0,035
	5/2 – 5/2	27583,032	– 0,011
2 _{1,1} – 3 _{1,2}	5/2 – 7/2	29174,536	– 0,030
	3/2 – 5/2	29175,146	+ 0,031
	7/2 – 7/2	29171,578	– 0,001
	3/2 – 3/2	29181,093	+ 0,005
	7/2 – 9/2	28389,737	+ 0,044
	5/2 – 7/2	28377,990	– 0,056
2 _{2,1} – 3 _{2,2}	3/2 – 5/2	28386,409	– 0,013
	1/2 – 3/2	28398,218	+ 0,024

Tabelle 1d. CH₃CHD³⁵Cl

$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]
1 _{1,0} – 2 _{1,1}	5/2 – 7/2	21151,414	+ 0,030
	3/2 – 5/2	21138,913	– 0,053
	1/2 – 3/2	21157,436	+ 0,046
	5/2 – 5/2	21147,717	+ 0,016
1 _{1,1} – 2 _{1,2}	3/2 – 3/2	21141,546	– 0,035
	1/2 – 1/2	21161,182	+ 0,010
	3/2 – 1/2	21145,235	– 0,013
	5/2 – 7/2	20008,069	– 0,012
	3/2 – 5/2	19995,478	– 0,004
	5/2 – 5/2	19999,227	– 0,042
2 _{1,2} – 3 _{1,3}	3/2 – 3/2	20001,799	+ 0,012
	1/2 – 1/2	20017,344	+ 0,019
	5/2 – 3/2	20005,499	+ 0,023
	7/2 – 9/2	30001,600	– 0,012
	5/2 – 7/2	29998,397	+ 0,025
	3/2 – 5/2	29997,671	+ 0,031
2 _{0,2} – 3 _{0,3}	1/2 – 3/2	30000,871	– 0,003
	7/2 – 7/2	29989,523	+ 0,027
	5/2 – 5/2	30004,126	– 0,086
	3/2 – 3/2	30009,715	+ 0,025
	7/2 – 7/2	30808,307	+ 0,038
	5/2 – 5/2	30826,942	– 0,003
2 _{2,1} – 3 _{2,2}	3/2 – 3/2	30830,634	+ 0,013
	3/2 – 5/2	30865,383	– 0,015
	1/2 – 3/2	30877,940	+ 0,011
	5/2 – 7/2	31713,877	– 0,020
2 _{1,1} – 3 _{1,2}	3/2 – 5/2	31714,379	+ 0,037
	7/2 – 7/2	31710,157	– 0,011
	3/2 – 3/2	31721,296	– 0,004
	7/2 – 9/2	39987,943	+ 0,054
	5/2 – 7/2	39985,839	– 0,075
	9/2 – 9/2	39974,691	– 0,020
3 _{1,3} – 4 _{1,4}	7/2 – 7/2	39991,397	– 0,015
	5/2 – 5/2	39999,083	+ 0,007

Tabelle 1e. CD₃CD₂³⁵Cl

$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]
1 _{0,1} – 2 _{0,2}	1/2 – 3/2	17770,135	– 0,019	1 _{0,1} – 2 _{0,2}	1/2 – 3/2	19453,991	+ 0,021
	5/2 – 5/2	17771,079	+ 0,002		5/2 – 5/2	19455,024	+ 0,017
	3/2 – 3/2	17791,636	– 0,021		3/2 – 3/2	19476,348	– 0,021
1 _{1,1} – 2 _{1,2}	3/2 – 5/2	17312,095	0,000	1 _{1,0} – 2 _{1,1}	1/2 – 1/2	19466,473	– 0,018
	5/2 – 5/2	17315,157	– 0,023		5/2 – 7/2	19936,340	+ 0,027
	3/2 – 3/2	17318,466	– 0,010		3/2 – 5/2	19924,005	– 0,035
2 _{0,2} – 2 _{1,1}	1/2 – 1/2	17332,800	+ 0,031	1 _{1,1} – 2 _{1,2}	1/2 – 3/2	19942,439	+ 0,065
	5/2 – 7/2	16742,936	– 0,020		5/2 – 5/2	19932,862	+ 0,022
	1/2 – 3/2	16721,384	+ 0,047		3/2 – 3/2	19926,470	+ 0,013
2 _{0,2} – 3 _{0,3}	5/2 – 5/2	16739,897	– 0,020	2 _{0,2} – 3 _{0,3}	3/2 – 1/2	19929,943	– 0,003
	3/2 – 3/2	16733,440	+ 0,017		3/2 – 5/2	19002,291	+ 0,008
	1/2 – 1/2	16724,463	+ 0,006		5/2 – 5/2	19005,804	– 0,022
2 _{1,1} – 3 _{1,2}	7/2 – 5/2	16727,897	– 0,047	2 _{1,1} – 3 _{1,2}	3/2 – 3/2	19008,687	– 0,021
	5/2 – 3/2	16742,069	– 0,022		1/2 – 1/2	19023,812	+ 0,038
	3/2 – 1/2	16736,488	+ 0,008		7/2 – 7/2	29172,508	+ 0,030
2 _{1,1} – 3 _{1,2}	7/2 – 7/2	26635,309	+ 0,001	2 _{1,1} – 3 _{1,2}	5/2 – 5/2	29190,842	– 0,021
	5/2 – 5/2	26653,004	+ 0,002		3/2 – 3/2	29194,464	– 0,019
	3/2 – 3/2	26656,536	+ 0,030		7/2 – 9/2	29897,656	+ 0,006
3 _{0,3} – 3 _{1,2}	7/2 – 9/2	27390,400	– 0,002	3 _{0,3} – 3 _{1,2}	5/2 – 7/2	29894,551	– 0,003
	5/2 – 7/2	27387,428	– 0,042		3/2 – 5/2	29895,129	+ 0,010
	3/2 – 5/2	27388,035	+ 0,004		7/2 – 7/2	29891,065	0,000
3 _{0,3} – 3 _{1,2}	1/2 – 3/2	27391,035	+ 0,014	2 _{1,2} – 3 _{1,3}	3/2 – 3/2	29901,746	– 0,011
	7/2 – 7/2	27384,322	+ 0,026		7/2 – 9/2	28514,744	– 0,015
	3/2 – 3/2	27394,090	0,005		5/2 – 7/2	28511,605	+ 0,009
3 _{0,3} – 3 _{1,2}	7/2 – 9/2	17485,990	0,000	3 _{0,3} – 3 _{1,2}	3/2 – 5/2	28510,864	– 0,003
	9/2 – 9/2	17473,854	– 0,014		1/2 – 3/2	28513,957	+ 0,018
	7/2 – 7/2	17479,953	– 0,014		7/2 – 7/2	28502,695	+ 0,006
3 _{0,3} – 4 _{0,4}	5/2 – 5/2	17477,088	+ 0,005	3 _{0,3} – 3 _{1,2}	5/2 – 5/2	28517,210	+ 0,019
	3/2 – 3/2	17471,003	– 0,009		3/2 – 3/2	28522,927	– 0,037
	9/2 – 7/2	17467,785	+ 0,004		7/2 – 7/2	27838,692	+ 0,005
3 _{1,3} – 4 _{1,4}	7/2 – 5/2	17482,768	– 0,005	3 _{1,3} – 4 _{1,4}	5/2 – 5/2	27835,939	– 0,003
	9/2 – 9/2	35468,717	– 0,023		3/2 – 3/2	27830,011	+ 0,009
	7/2 – 7/2	35485,142	+ 0,020		9/2 – 11/2	38011,320	– 0,010
3 _{1,3} – 4 _{1,4}	5/2 – 5/2	35491,803	+ 0,002	3 _{1,3} – 4 _{1,4}	9/2 – 9/2	37997,995	+ 0,026
	9/2 – 9/2	34608,659	+ 0,024		7/2 – 7/2	38014,717	– 0,008
	7/2 – 7/2	34625,227	– 0,017		5/2 – 5/2	38022,406	– 0,021
3 _{1,3} – 4 _{1,4}	5/2 – 5/2	34632,801	– 0,004				

Tabelle 1g. CH₂DCH₂³⁵Cl asy

$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$J - J'$	$F - F'$	ν_{gem} [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$ [MHz]
1 _{0,1} – 2 _{0,2}	1/2 – 3/2	20144,490	– 0,016	2 _{0,2} – 3 _{0,3}	7/2 – 7/2	30201,685	+ 0,063
	5/2 – 5/2	20145,455	– 0,010		5/2 – 5/2	30219,300	– 0,026
	3/2 – 3/2	20165,781	+ 0,034		3/2 – 3/2	30222,805	– 0,031
1 _{1,0} – 2 _{1,1}	1/2 – 1/2	20156,376	+ 0,017	2 _{1,2} – 3 _{1,3}	7/2 – 9/2	29474,351	+ 0,008
	3/2 – 1/2	20177,739	– 0,005		5/2 – 7/2	29471,373	+ 0,003
	3/2 – 5/2	20668,211	+ 0,041		3/2 – 5/2	29470,569	– 0,005
1 _{1,0} – 2 _{1,1}	1/2 – 3/2	20686,337	+ 0,044	3 _{0,3} – 3 _{1,2}	1/2 – 3/2	29473,539	+ 0,009
	5/2 – 5/2	20677,123	+ 0,029		7/2 – 7/2	29462,466	+ 0,010
	3/2 – 3/2	20670,335	+ 0,028		5/2 – 5/2	29476,931	– 0,009
1 _{1,1} – 2 _{1,2}	1/2 – 1/2	20689,339	– 0,001	3 _{0,3} – 3 _{1,2}	3/2 – 3/2	29482,466	– 0,018
	3/2 – 1/2	20673,330	– 0,012		7/2 – 9/2	24850,762	+ 0,023
	3/2 – 5/2	19643,559	– 0,001		3/2 – 5/2	24829,988	+ 0,009
2 _{0,2} – 2 _{1,1}	5/2 – 5/2	19646,515	– 0,001	4 _{0,4} – 4 _{1,3}	9/2 – 9/2	24838,801	– 0,030
	3/2 – 3/2	19649,903	+ 0,013		7/2 – 7/2	24844,831	+ 0,015
	1/2 – 1/2	19664,124	+ 0,012		5/2 – 5/2	24842,035	– 0,024
2 _{0,2} – 2 _{1,1}	7/2 – 7/2	24040,711	– 0,011	4 _{0,4} – 4 _{1,3}	3/2 – 3/2	24835,948	– 0,012
	5/2 – 5/2	24049,663	+ 0,012		9/2 – 7/2	24832,832	0,000
	3/2 – 3/2	24043,257	+ 0,015		9/2 – 11/2	25943,765	+ 0,023
2 _{0,2} – 2 _{1,1}	1/2 – 1/2	24034,354	– 0,046	4 _{0,4} – 4 _{1,3}	7/2 – 9/2	25932,378	– 0,003
	7/2 – 5/2	24037,755	+ 0,005		5/2 – 7/2	25922,732	+ 0,012
	5/2 – 3/2	24051,775	+ 0,011		11/2 – 11/2	25931,678	– 0,030
				4 _{0,4} – 4 _{1,3}	9/2 – 9/2	25936,617	+ 0,015
					7/2 – 7/2	25934,913	– 0,029
					5/2 – 5/2	25929,918	– 0,018
					9/2 – 7/2	25939,140	0,000

Tabelle 2. Kernquadrupolkopplungskonstanten.

	χ_{aa} [MHz]	χ_{bb} [MHz]	χ_{cc} [MHz]	Φ [Grad]	Ψ [Grad]
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	$-49,16 \pm 0,06$	$13,46 \pm 0,09$	$35,70 \pm 0,07$	25,93	0
$\text{CD}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$	$-47,78 \pm 0,03$	$12,16 \pm 0,08$	$35,62 \pm 0,06$	26,85	0
$\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl-sy}$	$-47,38 \pm 0,05$	$11,72 \pm 0,08$	$35,66 \pm 0,08$	27,21	0
$\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl-sy}$	$-49,59 \pm 0,03$	$13,93 \pm 0,05$	$35,66 \pm 0,03$	25,65	0
$\text{CD}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	$-46,43 \pm 0,03$	$10,78 \pm 0,07$	$35,65 \pm 0,07$	27,77	0
$\text{CH}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$	$-51,07 \pm 0,03$	$15,45 \pm 0,07$	$35,62 \pm 0,07$	24,66	0
$\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl-asy}$	$-49,55 \pm 0,04$	$13,92 \pm 0,05$	$35,63 \pm 0,05$	25,74	2,67
$\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl-asy}$	$-47,42 \pm 0,02$	$11,82 \pm 0,03$	$35,60 \pm 0,03$	27,14	2,95
$\text{CH}_3\text{CHD}^{35}\text{Cl}$	$-50,33 \pm 0,04$	$14,86 \pm 0,07$	$35,47 \pm 0,05$	25,14	6,70

system transformieren:

$$\begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & \chi_{ac} \\ \chi_{ba} & \chi_{bb} & \chi_{bc} \\ \chi_{ca} & \chi_{cb} & \chi_{cc} \end{pmatrix} = T^{-1} \begin{pmatrix} \chi_{xx} & & \\ & \chi_{yy} & \\ & & \chi_{zz} \end{pmatrix} T; \quad (\text{I})$$

mit $\chi_{m,n} = \chi_{n,m}$.

Voraussetzung dazu ist die Kenntnis aller Komponenten des Tensors im Hauptträgheitsachsensystem. Diese lassen sich nur dann direkt ermitteln, wenn eine Reihe von Linien im Spektrum gefunden wird, die sich nicht durch Störungsrechnung 1. Ordnung beschreiben lassen. Dies ist der Fall, wenn im Molekül Atome mit sehr großem Kernquadrupolmoment (Br, J) auftreten. Bei Chlorverbindungen findet man im allgemeinen nur sehr wenige Linien, die der Auswertung in 1. Ordnung nicht genügen. Hier ist es dann nicht möglich, die Außerdiagonalglieder des Feldgradienten-Tensors direkt zu ermitteln. Das Spektrum vermittelt lediglich die Diagonalglieder χ_{aa} , χ_{bb} und χ_{cc} .

Nach einem von Zeil und Ronchi [5] angegebenen graphischen Verfahren läßt sich der Feldgradienten-Tensor im eigenen Hauptachsensystem aus der Feinstruktur von zwei verschiedenen isotopensubstituierten Molekülen und der Kenntnis der Struktur der beiden Moleküle ermitteln. Selbstverständlich darf dabei die Isotopensubstitution nicht am Quadrupol-Atom stattfinden.

Der Nachteil des Verfahrens ist seine große Empfindlichkeit auf Fehler in der Molekülstruktur und der Kernquadrupolkopplungskonstanten. Das folgende, modifizierte Verfahren erlaubt es, beliebig viele, verschieden isotopensubstituierte Moleküle gleichzeitig in die Rechnung einzusetzen und die Fehler der Meßgrößen durch ein least-squares-Verfahren auszugleichen.

Für ein Molekül mit einer Symmetrie-Ebene senkrecht zur C-Achse besitzt die Transformations-Matrix folgende Form:

$$T = \begin{vmatrix} \cos \Theta & \sin \Theta & 0 \\ -\sin \Theta & \cos \Theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (\text{II})$$

Die Beziehungen zwischen den Komponenten von $\chi_{(a,b,c)}$ und $\chi_{(x,y,z)}$ sind dann:

$$\begin{aligned} \chi_{xx} &= \frac{\chi_{aa} \cos^2 \Theta - \chi_{bb} \sin^2 \Theta}{\cos^2 \Theta - \sin^2 \Theta}; \\ \chi_{yy} &= \frac{\chi_{bb} \cos^2 \Theta - \chi_{aa} \sin^2 \Theta}{\cos^2 \Theta - \sin^2 \Theta}; \\ \chi_{zz} &= \chi_{cc}. \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Hierbei ist Θ der Winkel zwischen der größten Achse im Feldgradientenachsensystem und der A-Achse im Hauptträgheitsachsensystem. Bezeichnet man mit (1) das Molekül, für das der Feldgradienten-Tensor im eigenen Achsensystem ermittelt werden soll, und mit (2) ein beliebiges, verschieden zu (1) isotopensubstituiertes Molekül, dann folgt unter der Voraussetzung, daß sich die Feldgradienten χ_{xx} und χ_{yy} am Quadrupolkern bei der Isotopensubstitution an anderen Atomen nicht ändern, die Beziehung:

$$\begin{aligned} & \frac{\chi_{aa}(1) \cos^2 \Theta_1 - \chi_{bb}(1) \sin^2 \Theta_1}{\cos^2 \Theta_1 - \sin^2 \Theta_1} \\ &= \frac{\chi_{aa}(2) \cos^2 \Theta_2 - \chi_{bb}(2) \sin^2 \Theta_2}{\cos^2 \Theta_2 - \sin^2 \Theta_2}. \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

Dabei ist Θ_1 der Winkel zwischen der größten Hauptachse des Feldgradienten-Tensors und der Hauptträgheitsachse für das ursprüngliche Molekül (1). Θ_2 ist der entsprechende Winkel für das verschieden von (1) isotopensubstituierte Molekül (2). Φ_1 und

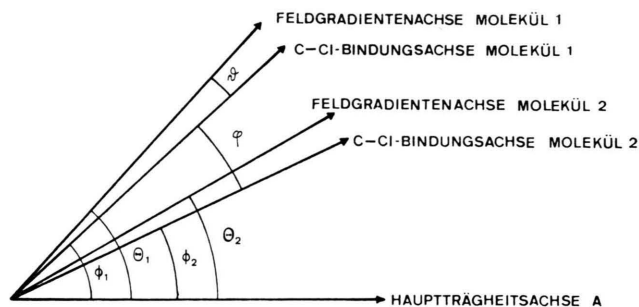


Abb. 1. Feldgradientenachse und C-Cl-Bindungsachse im Hauptträgheitsachsensystem.

Φ_2 sind die Winkel zwischen C-Cl-Bindungsachse der beiden Moleküle (1) und (2) und der Hauptträgheitsachse. Das Verfahren setzt also nicht voraus, daß die Feldgradientenachse mit der C-Cl-Bindungsachse zusammenfällt (vgl. Abbildung 1).

Es gilt

$$\Theta_2 - \Theta_1 = \Phi_2 - \Phi_1 = \varphi \quad \text{und} \quad \Phi_2 = \varphi - \Theta_1.$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei C_s -Symmetrie

$$\chi_{zz} = \chi_{cc}(1) = \chi_{cc}(2)$$

ist und χ_{cc} sich durch

$$\chi_{cc} = -(\chi_{aa} + \chi_{bb})$$

ausdrücken läßt, kann die Beziehung (IV) durch mehrfache Umformung auf die folgende Form gebracht werden:

$$|a| = \sin 2 \Theta_1 \sqrt{a^2 + b^2}. \quad (V)$$

Dabei bedeuten:

$$a = \chi_{cc} - [\chi_{cc} + 2 \chi_{aa}(1)](u^2 - v^2) + 2 \chi_{aa}(2),$$

$$b = 2 [\chi_{cc} + 2 \chi_{aa}(1)] u v,$$

$$u = \cos \varphi, \quad v = \sin \varphi.$$

Trägt man die Größen $\sqrt{a^2 + b^2}$ und $|a|$ graphisch für verschieden substituierte Moleküle auf, so erhält man eine Nullpunktsgerade. Dabei kann als ursprüngliches Molekül (1) jede der vermessenen Spezies eingesetzt werden. Um die Fehler klein zu halten, wird man das Molekül wählen, für das eine möglichst große Winkeldifferenz zu allen anderen Molekülen besteht. Die numerische Auswertung erfolgt über least-squares-Anpassung der Meßpunkte an die Beziehung (V). Aus der Standardabweichung der Steigung der angepaßten Geraden läßt sich die Standardabweichung des errechneten Winkels Θ_1 an-

geben. Über

$$\Theta_1 - \Phi_1 = \vartheta$$

erhält man schließlich den Winkel ϑ zwischen der größten Feldgradientenachse und der C-Cl-Bindungsachse.

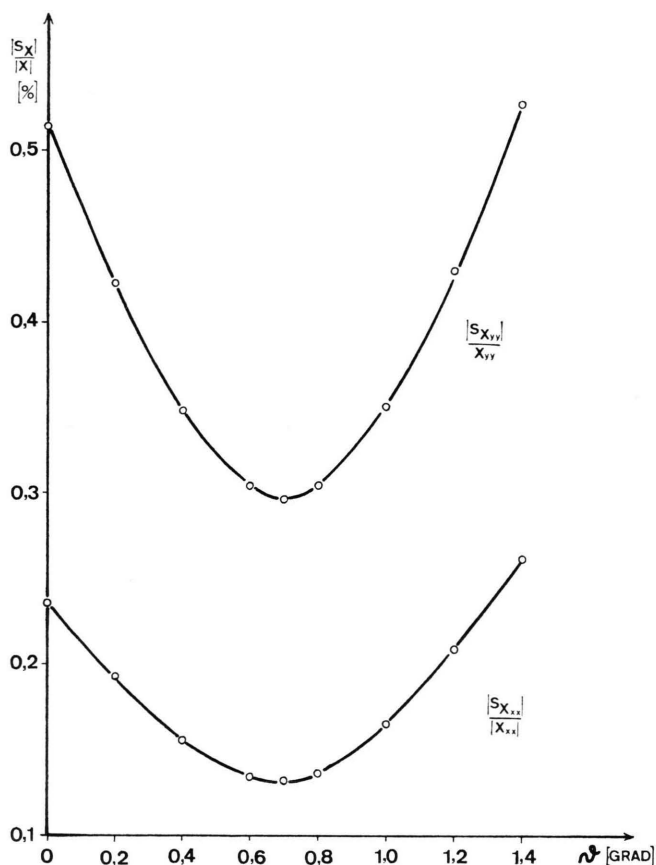
Da die Beziehungen (IV) und (V) C_s -Symmetrie voraussetzen, wurden zur Auswertung lediglich die ersten sechs Moleküle der Tab. 2 eingesetzt. Die Winkel Φ zwischen der C-Cl-Bindungsachse und der Hauptträgheitsachse (vgl. Tab. 2) wurden aus der Struktur des Äthylchlorids [4] berechnet. Ausgehend von dem Molekül $CD_3CH_2^{35}Cl$ ergibt sich aus den Molekülen $CH_3CH_2^{35}Cl$, $CH_3CD_2^{35}Cl$, $CD_3CD_2^{35}Cl$, $CH_2DCH_2^{35}Cl$ -sy und $CD_2HCD_2^{35}Cl$ -sy für den Winkel zwischen Feldgradientenachse und C-Cl-Bindungsachse der Wert von

$$\vartheta = 0,73 \pm 0,24 \text{ [grad]}.$$

Damit liegt die Achse des Feldgradienten-Tensors nicht in der Achse der chemischen Bindung, sondern weicht von der Kernverbindungsline um etwa $0,7^\circ$ ab, was für eine sogenannte „bent bond“ [6] im Äthylchlorid spricht.

Obwohl das Verfahren gegenüber der graphischen Auswertung von Zeil und Ronchi [5], denen nur zwei Äthylchlorid-Spezies zur Verfügung standen, verbessert werden konnte, ist die Standardabweichung des jetzt ermittelten Wertes ϑ relativ groß. Dieser läßt sich jedoch durch ein weiteres Verfahren bestätigen: Berechnet man nach Beziehung (III) für die Moleküle mit C_s -Symmetrie die Diagonalglieder χ_{xx} und χ_{yy} des Feldgradienten-Tensors im eigenen Achsensystem, so müßten bei Wahl des richtigen Winkels ϑ und unter der Voraussetzung, daß die gemessenen Kernquadrupolkopplungskonstanten fehlerfrei wären, für jedes Molekül exakt die gleichen Werte χ_{xx} und χ_{yy} resultieren.

Tatsächlich treten Streuungen auf, die einerseits darauf beruhen, daß die Kernquadrupolkopplungskonstanten mit Meßfehlern behaftet sind, und andererseits der Winkel ϑ bei der Rechnung unberücksichtigt blieb. Variiert man bei der Berechnung der Diagonalglieder χ_{xx} bzw. χ_{yy} den zunächst unbekannten Winkel ϑ , indem man für ϑ angenommene Werte, beginnend mit $\vartheta = 0$, in kleinen Schritten $\Delta\vartheta$ einsetzt, so müßten die Fehler in χ_{xx} und in χ_{yy} bei dem Winkel ϑ ein Minimum durchlaufen, der der geometrischen Lage des Feldgradienten-Tensors im Äthylchlorid entspricht.

Abb. 2. Fehlerkurven der Diagonalglieder χ_{xx} bzw. χ_{yy} in Abhängigkeit vom Winkel ϑ .

Ausgehend von den in Tab. 2 aufgeführten Strukturwinkeln Φ ($\vartheta = 0$) wurden für die Moleküle mit C_s -Symmetrie die Diagonalglieder χ_{xx} und χ_{yy} berechnet. Anschließend wurde die Rechnung unter Berücksichtigung des Winkels ϑ , der in Schritten von $\Delta\vartheta = 0,1$ variiert wurde, wiederholt ($0 \leq \vartheta \leq 1,4^\circ$). Für jeden ϑ -Wert wurden die Standardabweichungen von χ_{xx} bzw. χ_{yy} gebildet und der relative Fehler in χ_{xx} bzw. χ_{yy} gegen ϑ aufgetragen (Abbildung 2). Die Fehlerkurve durchläuft bei $\vartheta = 0,7$ ein Minimum. Damit wird der aus Beziehung (V) ermittelte Wert für den Winkel zwischen der Achse des Feldgradienten-Tensors und dem C–Cl-Bindungswinkel bestätigt.

In Tab. 3 sind die Diagonalglieder des Feldgradienten-Tensors im eigenen Achsensystem für die Moleküle mit C_s -Symmetrie und $\vartheta = 0,73$ wiedergegeben. Die Mittelwerte sind

$$\chi_{xx} = -70,28 \pm 0,1 \text{ [MHz]},$$

$$\chi_{yy} = 34,63 \pm 0,1 \text{ [MHz]},$$

$$\chi_{zz} = 35,65 \pm 0,03 \text{ [MHz]}.$$

Die Symmetrie des Feldgradienten-Tensors wird durch den Asymmetrieparameter η bestimmt. Er errechnet sich für Äthylchlorid zu

$$\eta = \frac{|\chi_{zz} - \chi_{yy}|}{|\chi_{xx}|} = 0,015 \pm 0,0017.$$

Damit bewirkt die Gesamtasymmetrie des elektronischen Hamilton-Operators im Äthylchlorid eine ge-

	χ_{xx} [MHz]	χ_{yy} [MHz]	χ_{zz} [MHz]	η
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	-70,19	34,49	35,70	0,017
$\text{CD}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$	-70,19	34,57	35,62	0,015
$\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl-sy}$	-70,43	34,77	35,66	0,013
$\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl-sy}$	-70,24	34,58	35,66	0,015
$\text{CD}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	-70,26	34,61	35,65	0,015
$\text{CH}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$	-70,34	34,72	35,62	0,013
Mittelwert	$-70,28 \pm 0,1$	$34,63 \pm 0,1$	$35,65 \pm 0,03$	$0,015 \pm 0,0017$

Tabelle 3. Feldgradienten-Tensor im eigenen Achsensystem.

Tabelle 4. Feldgradienten-Tensor asymmetrischer Äthylchlorid-Spezies.

		χ_{aa} [MHz]	χ_{ab} [MHz]	χ_{ac} [MHz]	χ_{bb} [MHz]	χ_{bc} [MHz]	χ_{cc} [MHz]
$\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl-asy}$	ber	$-47,4 \pm 0,15$	$-43,3 \pm 0,15$	$-2,2 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,15$	$-1,2 \pm 0,1$	$35,6 \pm 0,1$
	gem	$47,42 \pm 0,02$			$11,82 \pm 0,03$		$35,60 \pm 0,03$
$\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl-asy}$	ber	$-49,5 \pm 0,15$	$-41,8 \pm 0,15$	$-2,0 \pm 0,1$	$13,85 \pm 0,15$	$-1,0 \pm 0,1$	$35,6 \pm 0,1$
	gem	$-49,55 \pm 0,04$			$13,92 \pm 0,05$		$35,63 \pm 0,05$
$\text{CH}_3\text{CHD}^{35}\text{Cl}$	ber	$-50,3 \pm 0,15$	$-40,9 \pm 0,15$	$-4,8 \pm 0,1$	$14,95 \pm 0,15$	$-2,4 \pm 0,1$	$35,4 \pm 0,1$
	gem	$-50,33 \pm 0,04$			$14,86 \pm 0,07$		$35,47 \pm 0,05$

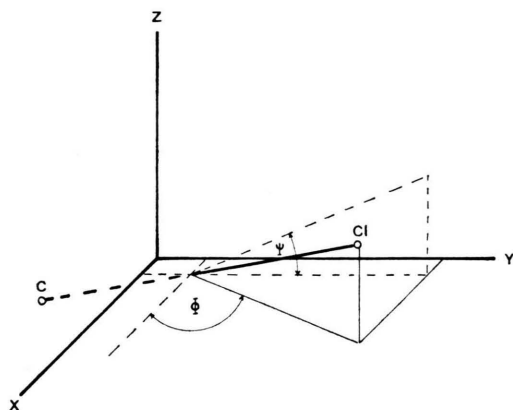


Abb. 3. Schematische Darstellung der Strukturwinkel Φ und Ψ im Hauptträgheitsachsensystem.

ringe Abweichung von der Zylindersymmetrie der Ladungsverteilung um 1,5%.

Schließlich lassen sich aus den Strukturwinkeln der Moleküle und den Diagonalgliedern χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} die der Messung nicht zugänglichen Außerdiagonalglieder des Feldgradienten-Tensors im Hauptträg-

Tabelle 5. Außerdiagonalglieder χ_{ab} der Moleküle mit C_s -Symmetrie.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	$\text{CD}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{DCH}_2^{35}\text{Cl-sy}$
χ_{ab} [MHz]	$-42,1 \pm 0,15$	$-44,0 \pm 0,15$	$-41,8 \pm 0,15$
	$\text{CD}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CD}_2^{35}\text{Cl}$	$\text{CD}_2\text{HCD}_2^{35}\text{Cl-sy}$
χ_{ab} [MHz]	$-43,1 \pm 0,15$	$-40,6 \pm 0,15$	$-43,4 \pm 0,15$

heitsachsensystem berechnen. Die Strukturwinkel Φ und Ψ für Moleküle ohne Symmetrie-Elemente sind in Abb. 3 schematisch dargestellt. Die vollständigen Tensor-Komponenten der Moleküle ohne Symmetrie-Elemente sind in Tab. 4, die Werte χ_{ab} für Moleküle mit C_s -Symmetrie in Tab. 5 wiedergegeben. Die angegebenen Fehler wurden durch Variation der Diagonalglieder χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} und der Strukturwinkel abgeschätzt.

Herrn Prof. Dr. W. Zeil danke ich für vielseitige, wertvolle Diskussionen.

- [1] Abstracts of Internat. Symposium on Valence and Reactivity, Chem. Soc., London 1968.
- [2] R. H. Schwendemann u. G. D. Jacobs, J. Chem. Phys. **36**, 1245 (1962).
- [3] W. Zeil u. H. Müller, unveröffentlicht (Diplomarbeit H. Müller, Universität Karlsruhe 1970).

- [4] W. Zeil, J. Binder, W. Braun, D. Christen, B. Haas, G. Kremer, H. Müller u. F. Rückert, unveröffentlicht.
- [5] W. Zeil, Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten aus Mikrowellenspektren, Fortschr. chem. Forsch. **30**, 103 (1972).
- [6] C. A. Coulson, Valence, Oxford 1952, p. 205.