

- 10 B. N. CYVIN, S. J. CYVIN, and L. A. KRISTIANSEN, J. Chem. Phys. **39**, 1967 [1963].
 11 E. C. WILSON, J. C. DECUS, and P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGRAW-HILL, London 1955.
 12 F. TOROK and P. PULAY, J. Mol. Structure **3**, 1 [1969].
 13 M. LARNAUDIE, Thèse Paris 1952.
 14 A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. **238**, 116 [1968].
 15 C. J. PEACOCK and A. MÜLLER, J. Mol. Spectry **26**, 454 [1968].
 16 D. R. HERSCHEBACH and V. N. LAURIE, J. Chem. Phys. **37**, 1668 [1962]; **40**, 3142 [1964].
 17 D. E. FREEMAN, Z. Naturforsch. **25a**, 217 [1970].
 18 A. MÜLLER, B. KREBS, and S. J. CYVIN, Mol. Phys. **14**, 491 [1968].
 19 S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Universitetforlaget, Oslo 1968.
 20 P. PULAY and F. TOROK, Acta Chim. Hung. **44**, 287 [1965]; **47**, 273 [1966].
 21 P. PULAY, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **47**, 373 [1968].
 22 S. J. CYVIN, B. N. CYVIN, and G. HAGEN, Z. Naturforsch. **23a**, 16 [1968].

Zum Rotations-Zeeman-Effekt in Dimethylketen

D. SUTTER, L. CHARPENTIER und H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **27 a**, 597–600 [1972]; eingegangen am 19. Dezember 1971)

Molecular Zeeman Effect and the Determination of the Molecular g Values, Paramagnetic Susceptibilities, and Molecular Quadrupole Moments in Dimethylketene

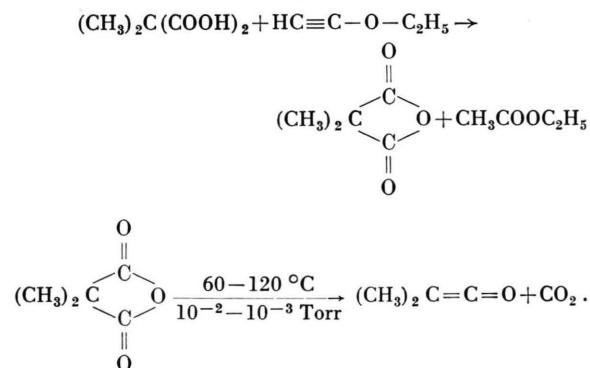
The rotational Zeeman-Effect in the microwave spectrum of dimethylketene was investigated at fieldstrengths close to 22 kG. Only $\Delta J=1$ rotational transitions with $\Delta M=\pm 1$ selection rules did show appreciable splittings due to the magnetic field. From the splittings the diagonal elements of the molecular g-tensor were determined to be:

$$g_{aa} = \mp 0.020(3); \quad g_{bb} = \mp 0.0165(8); \quad g_{cc} = \mp 0.0126(5).$$

(Only the relative signs of the g-values are obtained from the experiment). The susceptibility anisotropies were found to be close to zero.

Über das Mikrowellenspektrum von Dimethylketen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, wurde mehrfach berichtet¹. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse einer Untersuchung des Rotations-Zeeman-Effekts bei magnetischen Feldstärken um 22 kG vorgelegt. Der verwendete Zeeman-Spektrograph ist in einer früheren Arbeit² beschrieben worden.

Im Vergleich zu anderen Präparationen³ hat sich folgende hinsichtlich der Reinheit des Endproduktes und der Ausbeute (60%) gut bewährt.



Die Herstellung von Dimethylmalonsäure erfolgte nach⁴.

Eine 60-proz. Lösung von Ethoxyacetylen (Fluka) wurde durch Destillation bei -30°C , 10^{-2} Torr, von einem Rückstand befreit. 2,2 ml der so gereinigten Ethoxyacetylen-Hexan-Mischung (11 mmol Ethoxyacetylen) wurden auf -10°C gekühlt und zu einer ebenso gekühlten Lösung von 0,6 g (4,5 mmol) Dimethylmalonsäure in 4 ml getrockneten Äthyläther gegeben. Die Mischung wird 40 Minuten unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß (CaCl_2) gekocht. Das Produkt wurde anschließend im Exsikkator abgekühlt.

Essigsäureäthylester, Äther und Hexan wurden in einem Stickstoffstrom bei etwa 10^{-2} Torr entfernt, zunächst 4 h bei Zimmertemperatur, danach 12 h bei 30°C und schließlich 24 h bei 40°C . Es verbleibt das Dimethylmalonsäureanhydrid als weißes Pulver. Nach Anschluß eines mit flüssiger Luft gekühlten Auffanggefäßes wurde unter Vakuum ($10^{-2}-10^{-3}$ Torr) bei 60°C bis 120°C ansteigend die Pyrolyse durchgeführt. Das Dimethylketen und Kohlendioxid sammelt sich als hellgelbe Substanz im Auffanggefäß. Bei etwa -60°C wird das CO_2 abgetrennt. Dimethylketen ist bei -180°C über Monate haltbar.

Viele Rotationsübergänge des Dimethylketens (DMKT) erscheinen im Magnetfeld lediglich etwas verbreitert. Nur die Übergänge mit $\Delta J=1$, $\Delta M=\pm 1$ Auswahlregeln werden nennenswert aufgespalten. Sie erscheinen im Magnetfeld als annähernd symmetrische Dubletts (vgl. Abb. 1). Die beiden Kom-



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 digitized 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.

ponenten eines solchen Doublets bestehen jeweils aus den eng gruppierten $\Delta M = +1$ bzw. $\Delta M = -1$ Satelliten. Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die Doubletaufspaltungen aus dieser Ta-

belle wurden im Rahmen der für ein Molekül mit starrem Kerngerüst gültigen Näherung⁵ ausgewertet. Es wurde also angenommen, daß in guter Näherung gilt^{2,6}:

$$E_{J,M} = \{A\langle J\tau \| J_a^2 \| J\tau \rangle + B\langle J\tau \| J_b^2 \| J\tau \rangle + C\langle J\tau \| J_c^2 \| J\tau \rangle\} \quad (1a)$$

$$- \frac{1}{2}\chi H^2 - H \frac{\mu_0 M}{J(J+1)} \sum_{\gamma} g_{\gamma\gamma} \langle J\tau \| J_{\gamma}^2 \| J\tau \rangle \quad (1b)$$

$$- H^2 \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \sum_{\gamma} (\chi_{\gamma\gamma} - \chi) \langle J\tau \| J_{\gamma}^2 \| J\tau \rangle. \quad (1c)$$

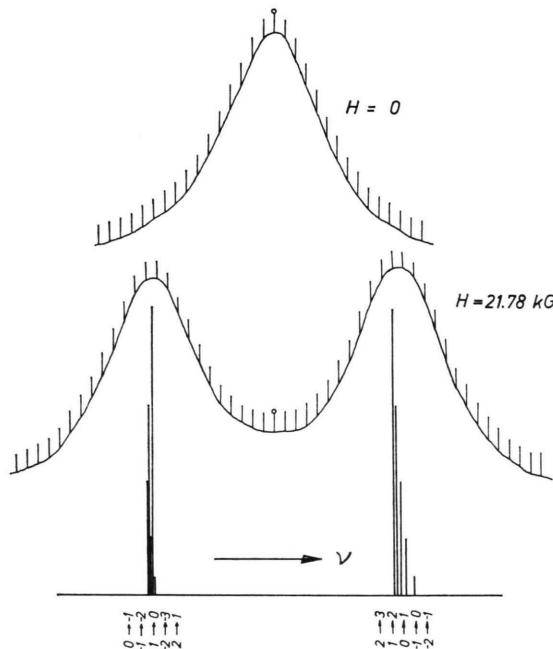


Abb. 1. Absorptionslinie $2_{02} - 3_{03}$ des Dimethylketens ohne Magnetfeld und im Magnetfeld von 21,78 kG. Der Frequenzmarkenabstand beträgt 20 kHz. Das Strichspektrum entspricht den mit den Werten aus Tab. 2 berechneten Zeeman-Satelliten. Das Vorzeichen der angegebenen M -Quantenzahlen folgt aus dem Satz mit negativen g -Faktoren.

Der Summationsindex läuft über die drei Hauptachsen a , b und c . Gleichung (1) ist das Resultat einer Störungsrechnung zweiter Ordnung in den Elektroneneigenfunktionen und einer anschließenden Störungsrechnung erster Ordnung in der Eigenfunktionsbasis des starren Rotators mit den Rotationskonstanten A , B , C ². Die Matrixelemente $\langle J\tau \| J_{\gamma}^2 \| J\tau \rangle$ sind reduzierte Matrixelemente⁷, $\chi = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$ ist die Substanzsuszeptibilität, H die magnetische Feldstärke, g_{aa} , g_{bb} und g_{cc} sind die Diagonalelemente des molekularen g -Tensors, χ_{aa} , χ_{bb} und χ_{cc} die Diagonalelemente des ma-

gnetischen Suszeptibilitätstensors. Für DMKT ist

$$A = 8,267\,832 \text{ GHz}, \quad B = 3,884\,101 \text{ GHz},$$

$$C = 2,728\,826 \text{ GHz}.$$

Mit diesen Werten lassen sich die Matrixelemente $\langle J\tau \| J_{\gamma}^2 \| J\tau \rangle$ numerisch berechnen⁸. Gemäß (1) sind dann die Zeeman-Aufspaltungen lineare Funktionen von fünf Bestimmungsgrößen: von den drei Diagonalelementen des g -Tensors g_{aa} , g_{bb} , g_{cc} und von zwei der drei auftretenden Suszeptibilitätsanisotropien, z. B.

$$\alpha = \chi_{aa} - (\chi_{bb} + \chi_{cc})/2 \quad \text{und} \quad \beta = \chi_{bb} - (\chi_{cc} + \chi_{aa})/2.$$

Die dritte in (1d) auftretende Größe

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

läßt sich durch die beiden anderen ausdrücken: $\gamma = -\alpha - \beta$. Der Term $\frac{1}{2}\chi H^2$ hebt sich bei der Energiedifferenzbildung heraus.

Bei der Auswertung der Doubletaufspaltungen wurde in der folgenden Weise der Tatsache Rechnung getragen, daß es sich bei den Doublets jeweils um eine ganze Gruppe von Zeeman-Satelliten handelt, die nicht aufgelöst werden konnten. In einem ersten Schritt wurde angenommen, die Frequenzen der experimentell gemessenen Spitzen der Doubletterpartner wären mit den Frequenzen der beiden intensivsten Zeeman-Satelliten identisch. Wie sich später herausstellte, sind die Frequenzdifferenzen zwischen den intensivsten Satelliten 10 bis 40 kHz geringer als die Frequenzdifferenzen zwischen den Spitzen der Doubletterpartner. Die in Tab. 1, Spalte 2, aufgeführten Werte für die Frequenzaufspaltungen wurden in die Bestimmungsgleichungen für g_{aa} , g_{bb} , g_{cc} , α und β eingesetzt. Mit den resultierenden vorläufigen Werten dieser Größen und mit der bei abgeschaltetem Magnetfeld gemessenen Linienbreite wurden Linienkonturen berechnet und Werte für die

Tab. 1. Dublettaufspaltungen von Rotationsübergängen des Dimethylketens im Magnetfeld, angegeben durch die Ablage der $\Delta M = (\mp) 1$ - und $\Delta M = (\pm) 1$ -Satellitengruppe. Das obere Vorzeichen gilt für negative, das untere für positive g -Faktoren (eine Entscheidung über das Vorzeichen der g -Faktoren war nicht möglich). Die experimentelle Unsicherheit der Frequenzen für die Maxima der Dublettkomponenten ist durch die Linienbreite bestimmt und beträgt ca. ± 10 kHz.

Rotations- übergang	Dublettaufspaltung		
$J_{K-K''} - J'_{K'-K''}$	$\Delta v_{\Delta M} = (\mp) 1$ exp v_0 [MHz]	$\Delta v_{\Delta M} = (\pm) 1$ exp H [KG]	$\Delta v_{\Delta M} = (\pm) 1$ ber $\Delta v_{\Delta M}$ [MHz]
$1_{01} - 2_{02}$	-.239	-.239	
13026.164	+.231	+.234	
21.78			
$2_{12} - 3_{13}$	-.233	-.226	
17990.251	+.206	+.221	
21.79			
$2_{02} - 3_{03}$	-.232	-.232	
19076.307	+.228	+.228	
21.78			
$2_{11} - 3_{12}$	-.243	-.255	
21434.068	+.266	+.256	
21.78			
$3_{03} - 4_{04}$	-.223	-.226	
24733.713	+.230	+.222	
21.79			
$3_{12} - 4_{13}$	-.243	-.252	
28290.872	+.258	+.252	
21.79			
$4_{22} - 5_{23}$	-.250	-.259	
35526.813	+.258	+.260	
21.78			

Frequenzablagen des jeweils intensivsten Satelliten relativ zur Spitze des Dublettpartners ermittelt. Mit diesen Frequenzablagen konnte in guter Näherung die Frequenzlage der intensivsten Zeeman-Satelliten im Dublett bestimmt werden, die dann für einen zweiten Zyklus zur Berechnung der g_{aa} , g_{bb} , g_{cc} , α und β herangezogen wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben. Bei den Fehlerangaben handelt es sich um den doppelten Standardfehler aus der Anpassung nach der Methode der kleinsten

Tab. 2. Molekulare g -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien für Dimethylketen. Als Fehlerschranken sind die doppelten Standardfehler angegeben.

$g_{aa} = -0.020 \pm 0.003$	$+0.020 \pm 0.003$
$g_{bb} = -0.0165 \pm 0.0008$	$+0.0165 \pm 0.0008$
$g_{cc} = -0.0126 \pm 0.0005$	$+0.0126 \pm 0.0005$
$\chi_{aa} - (\chi_{bb} + \chi_{cc})/2 = -0.5 \pm 0.5$	10^{-6} erg/G ² mol
$\chi_{bb} - (\chi_{cc} + \chi_{aa})/2 = -0.4 \pm 0.6$	

Quadrat. Mit den Werten aus Tab. 2 wurden zur Kontrolle die Dublettmuster mit ihrer Kontur berechnet. Das Ergebnis ist zum Vergleich in Tab. 1, Spalte 3, angegeben.

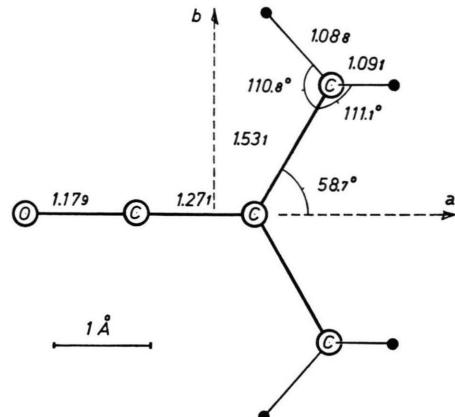


Abb. 2. Struktur des Dimethylketens¹. Die Parameter der Methylgruppe sind r_s -Werte, die übrigen r_0 -Werte.

Formal sind beide gegebenen Sätze der g -Faktoren gleich gut geeignet, die experimentellen Linienmuster wiederzugeben. Im Gegensatz zur Situation etwa beim 2-Fluoropyridin erscheint es uns hier nur nach Messungen mit zirkular polarisierten Mikrowellen möglich, eindeutig über das Vorzeichen zu entscheiden⁹.

Zur weiteren Auswertung der Meßergebnisse wurden die in² hergeleiteten Ausdrücke für g_{aa} bzw. χ_{aa} herangezogen.

$$g_{aa} = \frac{m_p}{I_{aa}} \left(1 + \frac{2}{I_{aa}} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \right) \sum_n Z_n (b_n^2 + c_n^2) + \frac{2 m_p}{I_{aa} m} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right), \quad (2)$$

$$\chi_{aa} = -\frac{e^2}{4 m c^2} \langle 0 | \sum_{\varepsilon} (b_{\varepsilon}^2 + c_{\varepsilon}^2) | 0 \rangle - \frac{e^2}{2 m^2 c^2} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \quad (3)$$

mit $I_{aa} = \sum_n m_n (b_n^2 + c_n^2)$. Es bedeuten m_p , m , m_n , die Masse des Protons, Elektrons und des n -ten Atomkerns. a_n , b_n , c_n bzw. a_{ε} , b_{ε} , c_{ε} sind die a , b , c -Koordinaten des n -ten Atomkerns bzw. ε -ten Elektrons.

Die experimentell bestimmten Rotationskonstanten hängen über

$$A = \frac{\hbar}{8 \pi^2} \cdot \frac{1}{I_{aa}} \left(1 + \frac{2}{I_{aa}} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) \right) \text{ (zyklisch)} \quad (4)$$

mit den Kernträgheitsmomenten I_{aa} und den über

Tab. 3. Diagonalelemente des molekularen elektrischen Quadrupoltensors, Erwartungswerte der Koordinatenquadrate der Elektronen und Diagonalelemente der paramagnetischen Suszeptibilität bezogen auf das Hauptträgheitsachsensystem. Bei den angegebenen Fehlerschranken handelt es sich um die doppelten Standardfehler.

$Q_{aa} = -(4,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-26} \text{ esu cm}^2$	$Q_{aa} = +(5,8 \pm 2,2) \cdot 10^{-26} \text{ esu cm}^2$
$Q_{bb} = +(2,2 \pm 2,4) \cdot 10^{-26} \text{ esu cm}^2$	$Q_{bb} = -(1,5 \pm 2,4) \cdot 10^{-26} \text{ esu cm}^2$
$Q_{cc} = +(2,2 \pm 3,6) \cdot 10^{-26} \text{ esu cm}^2$	$Q_{cc} = -(4,2 \pm 3,6) \cdot 10^{-26} \text{ esu cm}^2$
$\langle 0 \sum a_\epsilon^2 - \sum b_\epsilon^2 0 \rangle = (33,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	$\langle 0 \sum a_\epsilon^2 - \sum b_\epsilon^2 0 \rangle = (31,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
$\langle 0 \sum b_\epsilon^2 - \sum c_\epsilon^2 0 \rangle = (34,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	$\langle 0 \sum b_\epsilon^2 - \sum c_\epsilon^2 0 \rangle = (34,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
$\langle 0 \sum c_\epsilon^2 - \sum a_\epsilon^2 0 \rangle = (68,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	$\langle 0 \sum c_\epsilon^2 - \sum a_\epsilon^2 0 \rangle = -(65,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
$\chi^p_{aa} = (177,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$	$\chi^p_{aa} = (167,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$
$\chi^p_{bb} = (321,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$	$\chi^p_{bb} = (303,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$
$\chi^p_{cc} = (468,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$	$\chi^p_{cc} = (448,3 \pm 1,8) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$

die angeregten Elektronenzustände laufenden Störsummen

$$\left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right) = \sum_{\nu > 0} |\langle 0 | L_a | \nu \rangle|^2 / (E_0 - E_\nu) \quad (5)$$

zusammen.

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

ist die a -Komponente des Drehimpulsoperators der Elektronen.

Mit den Werten von A , B , C , g_{aa} , g_{bb} , g_{cc} , $a/2$ und $\beta/2$ kann man durch Kombination der Gln. (2), (3) und (4) die Diagonalelemente des *molekularen* elektrischen Quadrupoltensors

$$Q_{aa} = \frac{|e|}{2} \sum_n Z_n (2 a_n^2 - (b_n^2 + c_n^2)) - \frac{|e|}{2} \langle 0 | \sum_\epsilon (2 a_\epsilon^2 - (b_\epsilon^2 + c_\epsilon^2)) | 0 \rangle$$

¹ H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Fachausschusssitzung Hochfrequenzphysik, Freudenstadt 5. 4. 1967. — H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER et al., in Vorbereitung.

² D. SUTTER, Z. Naturforsch. **26 a**, 1644 [1971].

³ H. STAUDINGER, Helv. Chim. Acta **8**, 306 [1925]. — W. E. HANFORD u. R. C. SAUER, Org. Reactions **3**, 108 [1946]. — Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 7/4, S. 83, 92, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.

⁴ L. THORNE, J. Chem. Soc. **39**, 544 [1881].

bezogen auf den Schwerpunkt des Moleküls bestimmten. Mit der Hinzunahme der Kerngerüstgeometrie (r_0 -Struktur) ergeben sich die paramagnetischen Suszeptibilitätsanteile

$$\chi_{aa}^p = - \frac{e^2}{2 m c^2} \left(\frac{L_a L_a}{\Delta} \right).$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 mitgeteilt. Durch das unbestimmte Vorzeichen der g_{aa} , g_{bb} und g_{cc} ergeben sich zwei Sätze, zwischen denen wir z. Zt. keine Wahl treffen können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Personal- und Sachmittel. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt.

⁵ D. SUTTER, A. GUARNIERI u. H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **25 a**, 222, 2005 [1970]. — B. J. HOWARD u. R. E. MOSS, Z. Naturforsch. **25 a**, 2004 [1970].

⁶ W. HÜTTNER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **47**, 4137 [1967].

⁷ A. R. EDMONDS, Drehimpulse in der Quantenmechanik, BI-Taschenbuch 53/53 a, Bibliographisches Institut Mannheim.

⁸ H. DREIZLER, R. PETER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **21 a**, 2058 [1966].

⁹ Vgl. die Diskussion in Ref. ², S. 1651.