

Über ein neues Radiofrequenz-Mikrowellen-Doppelresonanzexperiment

R. SCHWARZ * und H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel
(Z. Naturforsch. **27 a**, 708–709 [1972]; eingegangen am 17. Januar 1972)

Die bisherigen Radiofrequenz-Mikrowellendoppelresonanzexperimente hatten ein Rotationstermschema eines Moleküls als Basis, bei dem die Auswahlregeln Übergänge im Radiofrequenz- und Mikrowellengebiet, ausgehend von einem Niveau, zulassen. Als Pumpe wurde die Radiofrequenz, als Signal die Mikrowelle verwendet^{1–3}.

Hier berichten wir über ein Experiment, bei dem sich die Moleküle in einem statischen elektrischen Feld E_{st} befinden. Jedes Rotationsniveau spaltet dabei durch Stark-Effekt in eine Anzahl von „Stark“-Niveaus auf, wie in Abb. 1 für den Übergang $2_{11} - 2_{12}$ $\nu_0 = 14\ 488,65$ MHz von Formaldehyd, H_2CO , illustriert wird. Man pumpt mit einer Radiofrequenz, die senkrecht zu E_{st} polarisiert ist, zwischen den Niveaus $|M|=1$ und $|M|=2$. Die Mikrowelle ist parallel zu E_{st} polarisiert. Beobachtet werden Doppelresonanzsignale bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 , bei denen beim Stark-Effektmodu-

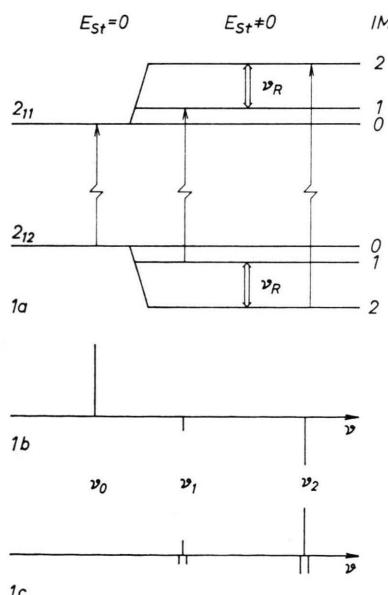


Abb. 1 a. Termschema für das „Stark“pumpen. Niveaus 2_{11} und 2_{12} von H_2CO . ↑ Mikrowellenübergang; ⇄ Pumpübergang.

Abb. 1 b. Linienbild bei Stark-Effektmodulation.

Abb. 1 c. Linienbild bei „Stark“pumpen.

* Teil der Dissertation.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. DREIZLER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Abteilung Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60.

lationsverfahren die Stark-Satelliten erscheinen, wenn die Amplitude der Stark-Rechteckspannung gleich E_{st} ist. Bei der Linienfrequenz ν_0 ist kein Signal, wie Abb. 2 zeigt.

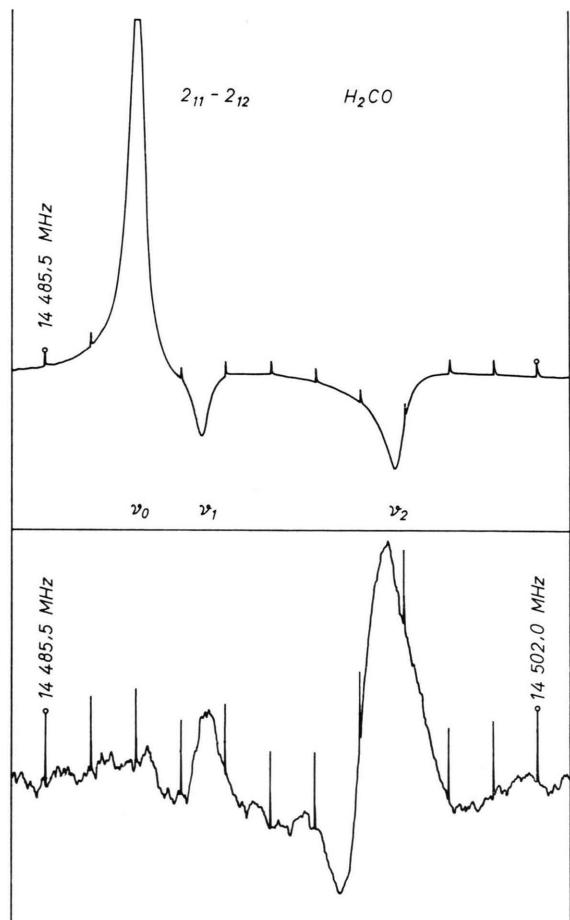


Abb. 2. Registrierungen zur Illustration von Abb. 1 b und 1 c. Bei der oberen, 1 b entsprechenden Registrierung erscheint der $|M|=2$ -Stark-Satellit mit einer verfälschten Intensität. Die Ursache ist noch nicht bekannt.

Für das Experiment wurde eine spezielle Mikrowellenabsorptionszelle gebaut, deren Querschnitt in Abb. 3 angegeben ist. In einer gewöhnlichen Stark-Absorptionszelle ist zu beiden Seiten des Septums je eine Lecher-Leitung für die Radiofrequenz angebracht. Wesentlich ist, daß sie auf einem Potential $E_{st}/2$ gehalten werden. Das RF-Signal wird aufaddiert.

Eine wesentliche Nutzanwendung dieses Effekts in der Mikrowellenspektroskopie wird darin liegen, daß

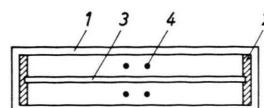


Abb. 3. Querschnitt durch die Absorptionszelle. 1 Hohlleiter; 2 Teflonisolierung; 3 Stark-Septum; 4 Lecher-Leitung.



störende Linien mit hohen Drehimpulsquantenzahlen J unterdrückt werden, wenn das statische Feld E_{st} und die Radiofrequenz ν_R auf einen Übergang mit niedrigem J abgestimmt ist, da wegen der meist geringeren Stark-Aufspaltung von Niveaus mit höherem J ein Dopplerresonanzeffekt dort nicht möglich ist. Bei Mikrowellenspektren mit einer hohen Liniendichte kann dadurch die Zuordnung erleichtert werden. Auch eine genaue Dipolmomentbestimmung erscheint möglich.

¹ S. H. AUTLER u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **100**, 703 [1955].

² F. J. WODARCZYK u. E. B. WILSON JR., J. Mol. Spectrosc. **37**, 445 [1971].

Details des Effekts, andere Zellgeometrien und Anwendungen werden zur Zeit untersucht und später mitgeteilt.

Der Werkstatt des Instituts danken wir für die Ausführung der mechanischen Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Personal- und Sachmittel.

³ R. SCHWARZ u. H. DREIZLER, Vortrag: RF-MW-Double Resonance, Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, Sept. 1971 — und unveröffentlicht.

ESR, Dielectric and Optical Absorption of Manganese (II) Chloro Complexes in DMF and DMA Solution

H. PIROT and M. STOCKHAUSEN

Institut für Physik, Abteilung Mikrowellenphysik
Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **27 a**, 709—711 [1972]; received 14 February 1972)

The tetrahedral complex $MnCl_4^{2-}$ in solution exhibits a characteristic absorption spectrum (yellow instead of pink colour)^{1, 2} as well as a characteristic ESR spectrum with a smaller hfs splitting than other Mn^{2+} complexes³. We have investigated solutions containing tetrahedral complexes, among others, to find out if characteristic optical and ESR spectra appear together or if there are differences to distinguish further between special complex species. The experiments were carried out with solutions of hydrated manganese chloride ($MnCl_2 \cdot 4 H_2O$) in dimethylformamide (DMF) and dimethylacetamide (DMA) in a medium concentration range ($0.05 \dots 0.5$ mol/l). Solutions in dimethylsulfoxide (DMSO) give results similar to DMF. Hydrated salt was used because of the stability of the solutions in contact with air.

In addition to ESR and optical spectra, dielectric absorption was used as third tool indicating but special complexes. The data, as shown in Fig. 1, are divided by the manganese concentration c to indicate the concentration dependence of the fraction of complex species detected by the various methods.

Optical absorption of the yellow solutions was measured in the visible and near UV region. The maxima are the same (at $22\ 550$, $23\ 400$ and $28\ 100\ cm^{-1}$) as reported for the tetrahedral $MnCl_4^{2-}$ and mixed tetrahedral species^{1, 2}. Beer's law is not obeyed. At higher concentrations, nevertheless, the molar extinction E/c depends only slightly on the concentration.

Dielectric absorption measurements were made in the 300 to 1800 MHz range. From the total imaginary part of the dielectric constant (ϵ'') was subtracted the

extrapolated conductive part (ϵ_1'') and the contribution of the pure solvent (ϵ_3''). The remaining ϵ_2'' is due to absorption by ionic dipoles alone⁴. Solutions of pure water, corresponding to the water concentration of the hydrated salt, show negligible ϵ_2'' in the frequency band used.

Taking into account measurement errors, ϵ_2'' follows an absorption curve broader than a Debye curve [approximately a Fröhlich curve⁵ with $\ln(\tau_1/\tau_2) = 2.5$], indicating several relaxation times or a continuous distribution. $\epsilon''_{2\max}/c$ is only slightly concentration dependent in both solvents. The mean relaxation time τ is $280 (\pm 50)$ ps in DMF, also independent of concentration, while in DMA $\tau \approx 280$ ps at 0.1 mol/l and about 200 ps at 0.5 mol/l.

The ESR spectra of both solutions are quite different. In DMF, at low concentrations the spectrum is well resolved and exhibits more than the usual six lines (Fig. 2)⁶. In the whole concentration range it may be described as superposition of two spectra with equal g -factor and intensities, but different hfs splitting ($A_2 = 0.84 A_1$). The "anomalous" splitting A_2 is in agreement with the splitting observed on $MnCl_4^{2-}$ complexes³. — In DMA, at low concentrations the well resolved spectrum consists of six hfs components of equal linewidth, with the same splitting A_1 as observed in other manganese solutions (e. g. water, $A_1 = 95$ Oe). — Adding excess chloride (with diamagnetic cations), both spectra approach a uniform anomalous spectrum with A_2 .

Related to the concentration, the signal intensity is relatively too weak in both solutions. From intensity and observed linewidth one deduces the relative spin number N/N_0 , which is the fraction of species detected by ESR. N/N_0 increases with increasing concentration, especially in DMF solutions. At higher concentrations an additional broad (and therefore very weak) background spectrum becomes indicable, which may be attributed to the lacking spins, not represented by N/N_0 .

The limiting linewidth at dilution, ΔH , in DMF is the same as with other salts in this solvent (e. g. nitrate, perchlorate): $\Delta H/A_1 = 0.26$ (for the smallest line). In DMA, the hfs components of chloride ($\Delta H/A_1 = 0.38$) are somewhat broader than those of other salts (0.31).